



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria

**TRANSFORMACIÓN DE BIOMOLÉCULAS PLATAFORMA
MEDIANTE REACCIONES DE CONDENSACIÓN
ALDÓLICA EN FASE LÍQUIDA**

TESIS DOCTORAL POR

Jennifer Cueto Naredo

Enero, 2020

AGRADECIMIENTOS

Llegados a este punto, toca agradecer a todas las personas e instituciones que de una manera u otra han formado parte del desarrollo de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, a mis directores de Tesis: Laura Faba y Salvador Ordóñez. Laura, gracias por toda la dedicación y el sacrificio prestados, disponible a cualquier hora cada vez que picaba al despacho, aunque fuese la quinta vez en el día. Gracias por enseñarme y mostrarme que esto es una carrera de fondo en la que la paciencia y el buen hacer deben ser dos herramientas que te deben acompañar día tras día. Salvador, gracias por tu positivismo, tu buen humor y sobre todo por esa ilusión transmitida en cada reunión. Sin tu orientación y ayuda este trabajo no habría sido tan fructífero. En este apartado, hago extensivo mi agradecimiento a Eva Díaz, que formalmente no ha sido mi directora, pero ha contribuido con sus labores organizativas y gestiones burocráticas al progreso de esta Tesis.

A la doctora Regina Palkovits y todo su grupo de investigación del Instituto de Química Técnica y Macromolecular de la Universidad RWTH de Aquisgrán. Gracias por mostrarme una manera diferente de trabajo, en la que la química cuántica puede llegar a ser hasta divertida.

Gracias al Programa de Apoyo y Promoción de la Investigación 2018 promovido por el Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Oviedo por la financiación recibida este último año. Así mismo, agradecer al Banco Santander por la ayuda económica para realizar la estancia predoctoral a través del Campus de Excelencia Internacional de la Universidad de Oviedo. Y, finalmente, gracias por la financiación a través de los contratos de investigación a cargo de los proyectos nacionales (CTQ2011-29272-Co4-02 y CTQ2014-52956-C3-1-R) dirigidos por Salvador Ordóñez.

A todos los miembros del grupo de investigación CRC, no sólo doctorandos sino también a los demás profesores que lo forman. En especial a Aurelio, por todos estos años de charlas inacabables en las que podíamos hablar de temas con un gran trasfondo científico o también de los grandes avances tecnológicos en ordenadores y móviles. Respecto a vosotros, compañeros de sala incluso amigos, se quedan cortas estas líneas de agradecimientos para resumir estos cinco años de aventuras en los laboratorios. Yols, gracias por ser casa. Por tu personalidad objetiva con la que me enseñaste a diferenciar lo realmente importante. Por todo tu apoyo, no sólo en lo laboral sino también en lo personal. Jorge, gracias por ser esa enciclopedia andante a la que se le puede consultar cualquier dato bien sea de carácter científico o cualquier fecha remota que nadie recuerda. Diego, gracias por la gran amistad que hemos forjado tras todo este tiempo y recuerda, que siempre nos quedará nuestra canción, Katrina and the Waves que tantas veces nos acompañó en la planta piloto. Raquel, siempre serás la compi más sexi.

Gracias por todos estos años, creo que cerca de 10, compartiendo buenos momentos como las grandes espichas en plena carrera y no tan buenos como los nervios previos a los exámenes con las infusiones milagrosas de tu madre. Mauro, gracias por salvarme de una cucaracha en Córdoba o por ser aquella persona a la que recurro cuando no tengo la suficiente fuerza como para sacar la cremallera del reactor. David, creo que este caso las gracias me las debes tú a mí por salvarte de un pájaro encerrado... Ahora, en serio, gracias por tu buen humor ante cualquier problema y sobre todo gracias por acompañarme aquel día a los chinos a por un pantalón de alta calidad. Paula, gracias por ser mi “beauty friend” del grupo, por compartir mis aficiones y por amenizar todas las mañanas en la planta piloto. Juan, gracias por tu entusiasmo, buena energía y tu sonrisa continua. Laura, eres la inocencia en persona, gracias por tu buen humor y tu ayuda en cualquier momento. Querría también agradecer a todas las demás personas que han pasado por el grupo y con las que he coincidido: Inés, Stephanie, Paul, Grant, Valery y Raquel.

A todas las demás personas que trabajan en el departamento: profesores, investigadores de otros grupos, ... En especial a Ángel y Chema por ayudarme siempre que lo necesité, por nuestras charlas mañaneras por los pasillos y por sacarme de más de un apuro con el reactor. A Belén, por la ayuda prestada para poder tramitar adecuadamente los pedidos del etanol. A Esther, por escucharme en cualquier momento y estar dispuesta a ayudarme siempre. A los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad por los servicios prestados, así como a Antonio en esta última etapa con el Matlab.

Finalmente, los agradecimientos más personales: amigos, familia y pareja. ¡GRACIAS! Porque, aunque suena muy típico sin vosotros esto no hubiera sido posible. Por ser y estar siempre, incondicionalmente a mi lado. Iván, por ser la vía de escape con la que más risas me puedo echar. Patri, por tus ánimos sobre todo en esta última época, porque, aunque antepongamos otras cosas a vernos, siempre estamos presentes. Aroa, por estar siempre, aunque sea en la distancia. A mi hermana Rocío y mi cuñado Roberto, por aguantarme, apoyarme y enseñarme las prioridades en la vida. Espero poder compensaros en cuanto acabe la Tesis. A mis abuelos, Henry, Nina, Máximo y Marisa, sois el pilar fundamental en el que me apoyo día tras día. Gracias por todas vuestras enseñanzas y por demostrarme que no merece la pena quejarse. A mi madrina, Irene, por ser uno de los eslabones principales de esta familia sin el que yo personalmente, no habría llegado hasta aquí. A mis padres, Julio y Montse, por toda una vida juntos en la que me habéis educado desde el respeto, enseñándome a sacar el lado positivo de cualquier situación, por adversa que parezca. Espero que os sintáis orgullosos de mí al igual que yo me siento de vosotros. Para terminar, a Dani, por ser mi apoyo incondicional, mi otra mitad, mi fuente de energía... Gracias por no cuestionarme nunca y siempre estar a mi lado.

ÍNDICE

ÍNDICE	I
RESUMEN	V
ABSTRACT.....	VI
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XI
DIFUSIÓN DE LA TESIS DOCTORAL.....	XV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Marco de la Tesis Doctoral: dependencia de fuentes de carbono no renovables	3
1.1.1. Motivaciones geopolíticas y económicas junto con la incertidumbre en el agotamiento de las reservas disponibles	6
1.1.2. Legislación medioambiental: calentamiento global.....	8
1.2. Concepto de biorrefinería: obtención de productos y combustibles a partir de biomasa	12
1.2.1. Materias primas: biorrefinerías de diferente generación	13
1.3. Constituyentes de la biomasa lignocelulósica.....	15
1.4. Procesos aplicados a la valorización de biomasa lignocelulósica	16
1.4.1. Gasificación.....	18

1.4.2.	Pirólisis	20
1.4.3.	Licuefacción	22
1.4.4.	Hidrólisis.....	23
1.5.	Transformación mediante procesos en fase acuosa de la biomasa lignocelulósica	24
1.5.1.	Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica	25
1.5.2.	Hidrólisis y deshidratación	27
1.5.3.	Obtención y valorización de moléculas plataforma: furfural, 5-HMF, ácido levulínico y ciclopentanona.....	29
1.5.4.	Condensación aldólica: obtención de aductos de condensación	35
1.5.5.	Hidrogenación e hidrodeshidrogenación	41
1.6.	Referencias.....	44
2.	OBJETIVOS.....	57
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	63
3.1.	Preparación de catalizadores	65
3.1.1.	Catalizadores utilizados en la condensación aldólica	65
3.1.2.	Catalizadores utilizados en la hidrogenación de los aductos de condensación	67
3.2.	Técnicas de caracterización de materiales utilizados	68
3.2.1.	Técnicas de adsorción/desorción.....	68
3.2.2.	Difracción de rayos X.....	72
3.2.3.	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inducidamente (ICP-MS)	73
3.2.4.	Microscopía electrónica de berrido (SEM).....	73
3.2.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	74
3.2.6.	Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS).....	75
3.2.7.	Técnicas de temperatura programada	75
3.2.8.	Determinación del punto isoeléctrico: medida del potencial zeta	77
3.3.	Equipos de reacción y análisis	78
3.3.1.	Equipo y procedimiento experimental para los ensayos realizados en un reactor discontinuo (BR).....	78

3.3.2. Equipo y procedimiento experimental para los ensayos realizados en un reactor continuo	80
3.3.3. Análisis de muestras líquidas: cromatografía de gases (GC).....	82
3.3.4. Análisis de sólidos.....	86
3.4. Predicción de solubilidades: COSMO-RS	89
3.5. Referencias.....	93
4. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE 5-HMF Y ACETONA.....	95
“Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation”	101
5. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y CICLOPENTANONA.....	113
“Cyclopentanone as an alternative linking reactant for heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation”	121
“Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water ethanol mixtures as solvent”	127
“Optimization of the process conditions for minimizing the deactivation in the furfural-cyclopentanone aldol condensation in a continuous reactor”	137
6. HIDROGENACIÓN DEL ADUCTO DE CONDENSACIÓN DEL FURFURAL Y DE LA CICLOPENTANONA (C₁₅).....	147
“Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation”	153
7. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y ÁCIDO LEVULÍNICO	165
“Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites”	169
8. CONCLUSIONES	185
9. CONCLUSIONS	191
10. ANEXOS	197
10.1. Lista de símbolos y abreviaturas.....	199
10.2. Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation	203
10.3. Cyclopentanone as an alternative linking reactant for heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation	209

10.4. Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water ethanol mixtures as solvent	213
10.5. Optimization of the process conditions for minimizing the deactivation in the furfural-cyclopentanone aldol condensation in a continuous reactor	215
10.6. From biomass to diesel additives: Hydrogenation of cyclopentanone and furfural aldol condensation adduct	227
10.7. Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites	229

RESUMEN

Las biorrefinerías de segunda generación se consideran una de las alternativas más prometedoras para obtener productos químicos y biocombustibles a partir de biomasa. En ellas, la condensación aldólica en fase líquida tiene un papel determinante, permitiendo generar compuestos de elevado peso molecular mediante la creación de enlaces carbono-carbono, en condiciones suaves de temperatura. Teniendo en cuenta estas premisas, el objetivo de esta Tesis Doctoral es estudiar diferentes reactivos derivados de la biomasa en esta reacción.

La condensación de 5-HMF y acetona en discontinuo se ha estudiado comparativamente para dos óxidos mixtos (Mg-Zr y Mg-Al), destacando la actividad del Mg-Zr. Debido a la baja solubilidad de los productos y su posible oligomerización, ha sido necesario analizar no sólo la fase líquida sino también la sólida, combinando la cromatografía con técnicas de caracterización de sólidos. Se han optimizado diferentes condiciones de operación (carga catalítica, temperatura y relación de reactivos) con el fin de minimizar las reacciones laterales, ajustando todos los resultados obtenidos a un modelo cinético de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto.

En el segundo bloque de esta Tesis, se ha estudiado la sustitución de la acetona por ciclopentanona en la condensación con furfural, observando un gran incremento de la velocidad de reacción y gran selectividad al segundo producto (C₁₅), obtenido como sólido cristalino. La optimización de los parámetros de reacción, sin embargo, no evita la formación de los productos en fase sólida, implicando importantes problemas hidrodinámicos o de desactivación ante un cambio de

configuración a un proceso en continuo. Este hecho motivó el estudio de la reacción en otros disolventes.

Se llevó a cabo una simulación de la solubilidad del C15 en diferentes disolventes orgánicos, mediante el software CosmoThermX. De acuerdo a esos datos, se seleccionaron el etanol y el acetato de etilo como disolventes para la condensación. Sin embargo, la ausencia de reacción demuestra la necesidad de agua para favorecer la actividad, descartando la opción de disolventes orgánicos puros. El sistema bifásico (acetato de etilo y agua) no mostró buenos resultados mientras que con el binario (agua y etanol) se obtuvo una elevada actividad. Se optimizaron diferentes parámetros de reacción (relación agua/etanol, temperatura, etc.) para maximizar el equilibrio entre la aldolización y la solubilidad de los productos.

Este sistema binario se utilizó para los estudios en continuo, observando una elevada desactivación promovida por el C15. Consecuentemente, se debe trabajar en condiciones en las que se maximice el rendimiento al primer condensado, C10. El pH se identifica como parámetro clave, con una elevada mejora en el rendimiento a pH 8. También se corroboró el papel crítico de las sales involucradas en el proceso, requiriendo la presencia de bicarbonatos (actividad tampón) y un intercambio entre K^+ (medio) y Na^+ (catalizador) para mejorar la actividad y estabilidad catalítica.

Considerando los buenos resultados anteriores, se llevó a cabo la hidrogenación del C15. Se estudió la actividad de tres metales (Ni, Pd, Pt) en dos soportes catalíticos (Al_2O_3 y Nb_2O_5), destacando los resultados obtenidos con Pd/ Al_2O_3 . Se estudió la influencia del disolvente y la masa de catalizador, proponiendo un modelo cinético y relacionando las constantes cinéticas con diferentes parámetros de este proceso como la superficie de los materiales, la acidez o distintas propiedades físico-químicas de los disolventes empleados.

Por último, se estudió la condensación aldólica de ácido levulínico y furfural con catalizadores ácidos microporosos. Se observa la necesidad de neutralizar el grupo carboxilo, analizando diferentes alternativas para ello. Los mejores resultados en términos de rendimiento y estabilidad se alcanzaron con la zeolita ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=23$). Diferentes optimizaciones indican que, de los dos productos obtenidos, el isómero lineal debe evitarse para minimizar la desactivación del catalizador.

ABSTRACT

Second generation biorefineries are considered as one of the most promising alternatives to produce chemicals and biofuels from biomass. Its transformation by aqueous-phase approach is one of the most ecofriendly technologies because of the mild operation conditions required. Aldol condensation is the key reaction of this process, as it allows increasing the C-C chain, obtaining precursors of valuable compounds. Thus, the scope of this PhD Thesis is to study the feasibility of different biomass-derived reactants in aldol condensation.

The condensation of 5- HMF and acetone in batch reactor was studied using two mixed oxides (Mg-Zr and Mg-Al), highlighting the activity of Mg-Zr. Problems related to the low solubility of main adducts and their subsequent oligomerization were identified as the main drawback. Thus, the simultaneous analysis of liquid and solid phase was required, combining chromatography with solids characterization techniques. In order to minimize these undesired reactions, different parameters have been optimized, such as catalyst loading, temperature and reactants ratio. Results were fitted to a kinetic model with a great adjustment to the evolution of main and secondary products.

The core of this PhD Thesis corresponds to the substitution of acetone by cyclopentanone. The corresponding condensation with furfural was studied in aqueous phase, observing a relevant increase in the activity. Different reaction parameters (temperature, catalyst mass and initial reactants ratio) were optimized, concluding that this reaction is more selective to the second adduct (C₁₅) than when using acetone. C₁₅ was obtained as a crystalline solid, almost pure, discarding other side reactions, mainly promoted by furfural oligomerization.

Considering these results, this reaction was chosen for the studies in continuous mode. However, solids produce hydrodynamic problems, as well as deactivation by blockage when working in a plug flow reactor. Thus, a previous study is required, modifying the solvent to enhance the solubility of C15. Different solvents were analyzed by the CosmoThermX software, choosing ethanol and ethyl acetate as the most promising ones. Reactions with pure organic solvents demonstrate that water was required to produce the enolization. A biphasic system (ethyl acetate – water) was not active, whereas remarkable results were obtained with the binary one, ethanol and water. An optimization of different parameters involved in the reaction was required (water/ethanol ratio, temperature, etc.) to maximize equilibrium between aldolization and adducts solubility.

This binary configuration was considered for the continuous studies, observing relevant catalytic deactivation promoted by C15, requiring an enhancement of the C10 (first adduct) yield. To do this, pH was identified as the key parameter, with a high improvement in the selectivity when working at pH=8. A relevant role of salts involved was also corroborated, requiring bicarbonates (buffer activity) and an exchange between K^+ (medium) and Na^+ (catalyst) to enhance, not only the stability, but also the activity.

Taking into account these promising results, the hydrogenation of C15 was studied. The activity of three different metals (Ni, Pd, Pt) was tested considering two catalytic supports (Al_2O_3 and Nb_2O_5), highlighting the results obtained with Pd/ Al_2O_3 . Results were analyzed as function of the solvent used, as well as the catalyst loading, proposing a kinetic model that allows relating the results obtained with the different parameters: catalyst surface area, acidity or physic-chemical properties of the solvents.

Finally, the aldol condensation of levulinic acid and furfural was studied, using different acid microporous materials. Different alternatives to neutralize the activity of the carboxylic group were considered, being the reaction studied as function of several parameters. Best results were achieved with the zeolite ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=23$), concluding that the formation of linear adduct must be prevented in order to minimize the deactivation.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Comparativa de los distintos tipos de hidrólisis.....	28
Tabla 1.2. Principales resultados de la condensación aldólica de derivados de biomasa. Abreviaturas: furfural (FFL), acetona (ACE), ácido levulínico (LA), ciclopentona (CPO), conversión (conv.), selectividad (select.) y rendimiento (rend.).....	40
Tabla 1.3. Principales resultados de la hidroxigenación de los aductos de condensación. Abreviaturas: conversión (conv.), presión (P), selectividad (select.) y rendimiento (rend.).....	43
Tabla 3.1. Programa de temperaturas utilizado en los análisis de las muestras de condensación aldólica	84
Tabla 3.2. Programa de temperaturas utilizado en los análisis de las muestras de HD.....	85
Tabla 3.3. Parámetros de operación utilizados en el análisis de las muestras mediante GC.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo global de recursos fósiles.....	4
Figura 1.2. Consumo mundial de energía en países pertenecientes a la OCDE o aquellos que se encuentran en desarrollo.....	5
Figura 1.3. Ratio R/P en el año 2018 para combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) agrupado para distintas zonas geográficas	6
Figura 1.4. Fluctuación de precios de combustibles fósiles desde el año 1987 hasta 2015	8
Figura 1.5. Emisiones de CO ₂ relacionadas con la energía a partir de 2015 y con previsiones hasta 2050 en función de países pertenecientes a la OCDE o no	9
Figura 1.6. Emisiones de CO ₂ relacionadas con la energía a partir de 2015 y con previsiones hasta 2050 en función del combustible fósil utilizado	10
Figura 1.7. Previsión desde la actualidad hasta el año 2030 de la demanda de petróleo por sectores.	10
Figura 1.8. Criterios en los que se basa la clasificación de biorrefinerías propuestos por Cherubini y col.....	13
Figura 1.9. Partes de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina.....	15
Figura 1.10. Distintas rutas de obtención de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa residual.....	17
Figura 1.11. Diagrama de condiciones de operación de los procesos petroquímicos y los que involucran a la biomasa	17

Figura 1.12. Diagrama del proceso de gasificación y transformación en productos y energía.....	18
Figura 1.13. Conversión de singás en energía y productos	19
Figura 1.14. Proceso esquemático de la pirólisis y su transformación en productos y energía	21
Figura 1.15. Proceso esquemático de la licuefacción y su transformación en productos y energía.....	22
Figura 1.16. Proceso global: transformación en fase acuosa de biomasa lignocelulósica en moléculas plataforma o biocombustibles.....	24
Figura 1.17. Clasificación de los pretratamientos aplicados a la biomasa lignocelulósica	25
Figura 1.18. Conversión de biomasa lignocelulósica en moléculas plataforma.....	29
Figura 1.19. Principales productos químicos derivados del furfural.....	31
Figura 1.20. Principales productos químicos derivados del 5-HMF	33
Figura 1.21. Principales productos químicos derivados del ácido levulínico.....	35
Figura 1.22. Rutas catalíticas de creación de enlaces C-C para la valorización de biomasa	36
Figura 1.23. Mecanismo de la condensación aldólica catalizada por bases	37
Figura 1.24. Mecanismo de la condensación aldólica de 5-HMF y acetona catalizada por bases	38
Figura 1.25. Mecanismo de la condensación aldólica catalizada por ácidos	39
Figura 1.26. Mecanismo de la condensación aldólica de furfural y ácido levulínico catalizada por ácidos	39
Figura 1.27. Diferentes rutas catalíticas en las reacciones de hidrogenación e hidroxigenación	42
Figura 3.1. Equipo utilizado para los experimentos de fisisorción y quimisorción.....	69
Figura 3.2. Isotermas de adsorción	70
Figura 3.3. Dispositivo experimental para llevar a cabo los experimentos de temperatura programada	76
Figura 3.4. Reactor BR utilizado en las reacciones de condensación aldólica e hidrogenación	78
Figura 3.5. Dispositivo experimental utilizado en la reacción de condensación aldólica en un sistema continuo	80
Figura 3.6. Dispositivo experimental utilizado en la reacción de hidrogenación en un sistema continuo	81
Figura 3.7. GC-MS utilizado para la identificación de los distintos productos de reacción	83

Figura 3.8. GC-FID utilizado para la cuantificación de los reactivos y productos.....	84
Figura 3.9. Sólidos obtenidos tras la condensación de CPO y FFL: aductos C10 y c15.....	86
Figura 3.10. Dispositivo experimental del análisis termogravimétrico.....	88
Figura 3.11. Resumen de la aplicación de COSMO-RS para el cálculo de propiedades en fase líquida ..	91
Figura 3.12. Pasos realizados en el cálculo de solubilidades con el software COSMOthermX18	92
Figura 5.1. Solubilidad de C10 en distintos disolventes calculada con el software CosmoThermX	117
Figura 5.2. Solubilidad de C15 en distintos disolventes calculada con el software CosmoThermX.....	118
Figura 6.1. Evolución de los productos de hidrogenación del C15 en un reactor de lecho fijo (433 K, 15 bar de H ₂ , 2 mL·min ⁻¹ de alimentación y 1 g de catalizador). Símbolos: (●) A; (▲) B; (◆) C.....	151

DIFUSIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

Las publicaciones derivadas de este trabajo se describen a continuación en orden cronológico de preparación:

- I. “*Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation*”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017) 221-231. **Capítulo 4.**
- II. “*Cyclopentanone as an alternative linking reactant for heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation*”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *ChemCatChem* 9 (2017) 1765-1770. **Capítulo 5.**
- III. “*Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water-ethanol mixtures as solvent*”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Journal of Chemical and Biotechnology* 93 (2018) 1563-1571. **Capítulo 5.**
- IV. “*Optimization of the process conditions for minimizing the deactivation in the furfural-cyclopentanone aldol condensation in a continuous reactor*”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2020), 118341. **Capítulo 5.**
- V. “*Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over zeolites*”, Jennifer Cueto, Valeria Korobka, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. Enviada al *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **Capítulo 7.**

- VI. “From biomass to diesel additives: Hydrogenation of cyclopentanone and furfural aldol condensation adduct”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. En preparación. **Capítulo 6.**

Se han enviado las siguientes comunicaciones a congresos tanto nacionales como internacionales:

- I. *Efecto del disolvente en la condensación aldólica de 5-hidroximetilfurfural y acetona*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
Reunión de la Sociedad Española de Catálisis: SECAT'15. Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores
Barcelona (España), 13-15 de julio de 2015
Tipo de participación: póster
- II. *Aldol condensation of biomass derived aldehydes: comparison of the reactivity of furfural and 5-hydroxymethylfurfural*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
XII European Congress on Catalysis: EUROPACAT'15. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources
Kazán (Rusia), 30 de agosto al 4 de septiembre de 2015
Tipo de participación: ponencia oral
- III. *Cyclopentanone as alternative linking molecule in the furfural upgrading via aldol condensation*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
XIII European Congress on Catalysis: EUROPACAT'17. A bridge to the future
Florencia (Italia), 27 - 31 de agosto de 2017
Tipo de participación: short oral
- IV. *Enhanced performance of ethyl acetate/water biphasic systems for base-catalyzed cyclopentanone-furfural aldol condensation*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
Reunión de la Sociedad Española de Catálisis: SECAT'17. Catálisis para un mundo más sostenible
Oviedo (España), 26-28 de junio de 2017
Tipo de participación: póster

-
- V. Fuente de recursos sostenible alternativa a las fuentes fósiles (petróleo, carbón y gas natural)
Jennifer Cueto, Diego Garcés, Raquel Peláez, Jorge Quesada
Reunión de la Sociedad Española de Catálisis: SECAT'17. Catálisis para un mundo más sostenible
Oviedo (España), 26-28 de junio de 2017
Tipo de participación: póster de divulgación
- VI. *Synthesis of biofuel precursors through aldol condensation of ethyl levulinate and biomass derived aldehydes*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
4th International Congress on Catalysis for Biorefineries: CATBIOR'17
Lyon (Francia), 11-15 de diciembre de 2017
Tipo de participación: póster
- VII. *Condensación aldólica de furfural y ciclopentanona: avanzando hacia un proceso en continuo*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
III Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT
Valencia (España), 25-27 de junio de 2018
Tipo de participación: ponencia oral
- VIII. *Desactivación de óxidos mixtos de Mg-Zr en la condensación aldólica de ciclopentanona y furfural: estudios en reactor continuo de lecho fijo*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálisis
Coimbra (Portugal), 9-14 de septiembre de 2018
Tipo de participación: póster
- IX. *Cyclopentanone and furfural condensation in a continuous system: activity and stability study*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
Annual Meeting of the GCDh-Division Sustainable Chemistry
Aquisgrán (Alemania), 17-19 de septiembre de 2018
Tipo de participación: póster

- X. *Efecto sinérgico de pH y presencia de potasio en la condensación aldólica de furfural y ciclopentanona en un reactor de lecho fijo*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
Reunión de la Sociedad Española de Catálisis: SECAT'19. Catálisis para el futuro: avances en estructuras, procesos y aplicaciones
Córdoba (España), 24-26 de junio de 2019
Tipo de participación: ponencia oral
- XI. *Biomass derivatives aldol condensation in continuous flow reactor: activity and stability studies*
Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
XIV European Congress on Catalysis: EUROPACAT'19
Aquisgrán (Alemania), 18-23 de agosto de 2019
Tipo de participación: póster
- XII. *Levulinic acid and furfural aldol condensation catalyzed by ZSM-5*
Jennifer Cueto, Valeria Korobka, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
5th International Congress on Catalysis for Biorefineries: CATBIOR'19
Turku (Finlandia), 23-27 de septiembre de 2019
Tipo de participación: ponencia oral



1. INTRODUCCIÓN

- 1.1. *Marco de la Tesis Doctoral: dependencia de fuentes de carbono no renovables*
- 1.2. *Concepto de biorrefinería: obtención de productos y combustibles a partir de biomasa*
- 1.3. *Constituyentes de la biomasa lignocelulósica*
- 1.4. *Procesos aplicados a la valorización de biomasa lignocelulósica*
- 1.5. *Transformación mediante procesos en fase acuosa de la biomasa lignocelulósica*
- 1.6. *Referencias*

1.1. Marco de la Tesis Doctoral: dependencia de fuentes de carbono no renovables

El rápido aumento de la población, el consumo de recursos y la contaminación asociada con el desarrollo de la humanidad han puesto a prueba los ecosistemas naturales del planeta. Los límites de nuestro crecimiento comienzan a mostrarse a medida que surgen problemas importantes como el agotamiento de los recursos o de la fertilidad del suelo, el cambio climático, la escasez de agua y los cambios en la biodiversidad, entre otros. Para tratar de evitar estas complicaciones, la Asamblea General de la ONU (Organización de las Naciones Unidas) ha adoptado la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. Se trata de un plan de acción en favor de las personas, el planeta y la prosperidad, que pretende fortalecer la paz universal y el acceso a la justicia. Como ejemplos de los objetivos propuestos en esta Agenda, se plantea poner fin a la pobreza en todas sus formas en todo el mundo, erradicar el hambre, lograr la seguridad alimentaria, garantizar energía asequible y no contaminante, adoptar medidas inminentes para combatir el cambio climático, entre otros. En este contexto, tanto la investigación como la ingeniería juegan un papel muy importante. Se deben diseñar y desarrollar nuevos procesos en los que la sociedad, la economía y el medio ambiente puedan funcionar de manera integral y simbiótica, sin que uno afecte negativamente al otro. Uno de los desafíos más exigentes de esta compleja realidad es la dimensión energética. Esto se debe en parte a que el suministro de energía está estrechamente entrelazado con la seguridad nacional e internacional y con muchos de los problemas ambientales más peligrosos (desde la calidad del aire hasta el cambio climático global), así como con la capacidad de satisfacer las necesidades humanas básicas e impulsar el crecimiento económico.

Como se puede observar en la **figura 1.1**, el consumo de energía fósil ha aumentado más de 1300 veces desde 1800 hasta la actualidad debido al continuo crecimiento de la población y la creciente riqueza en muchas partes del mundo [1, 2]. El carbón fue la primera y única fuente fósil utilizada hasta la década de 1860, cuando comenzó a utilizarse el petróleo. Respecto al gas natural, su producción

comenzó un par de décadas después, entre 1880 y 1890. El siglo XX supuso una considerable diversificación en el consumo de energía fósil, disminuyendo el gasto del carbón desde un 96 % de la producción total en 1900, a menos del 30 % en el año 2000. Actualmente, más del 80 % de la energía consumida en todo el mundo procede de recursos fósiles (32 % del petróleo, 21 % del gas natural y 27 % del carbón). Además, estos combustibles constituyen cerca del 67 % de las fuentes con las que se produce electricidad (5 % petróleo, 22 % gas natural y 40% carbón) [3]. En el campo del transporte esta dependencia es aún más notoria, ya que el 95 % de las fuentes de energía lo constituyen derivados del petróleo.

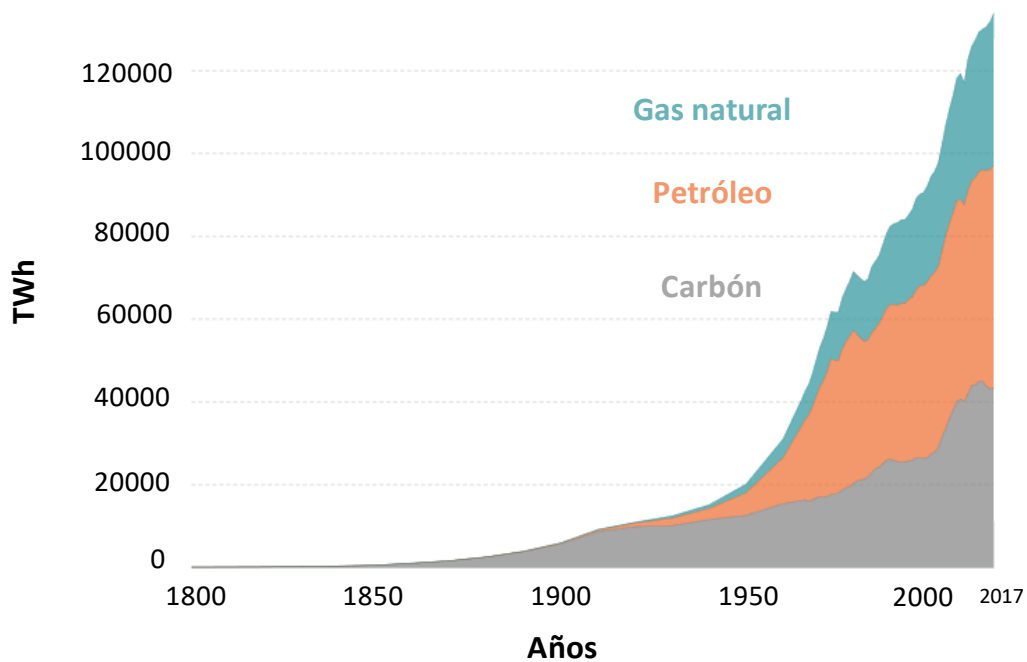


Figura 1.1. Consumo global de recursos fósiles [1, 2].

El consumo global de energía difiere entre los países desarrollados y los países en vía de desarrollo. Tradicionalmente, el consumo en los países pertenecientes a la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) era mayor que el de los países que no pertenecían a la OCDE, sin embargo, a partir del año 2007 esta tendencia se invirtió debido principalmente al fuerte desarrollo de la economía china. En la **figura 1.2** se muestran las previsiones de consumo realizadas por la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA). Dicha administración contempla dos casos hipotéticos: precio bajo y alto del petróleo [4]. En el primero de ellos, una menor actividad económica, especialmente en países que no forman parte de la OCDE, desalienta el consumo de energía. Simultáneamente, pero de manera independiente, una mayor disponibilidad de recursos y menores costes de extracción fomentan el suministro adicional de petróleo, a pesar del reducido

crecimiento económico. Como resultado, los menores precios del petróleo fomentan el consumo de combustibles líquidos y, además, no fomentan la conservación de la energía y el cambio de combustible. En la situación hipotética marcada por un precio alto en el petróleo, la demanda de energía aumenta porque las economías no pertenecientes a la OCDE crecen más rápidamente, a pesar de las condiciones más estrictas de suministro de petróleo. Aunque el consumo de energía aumenta, los elevados precios limitan el crecimiento de los combustibles líquidos, y los consumidores buscan combustibles alternativos siempre que sea posible. Considerando ambos marcadores, así como el de referencia, se prevé que el consumo crezca en mayor medida en los países que se están desarrollando mientras que en los países ya desarrollados su consumo se estabilice y aumente en muy pequeña proporción.

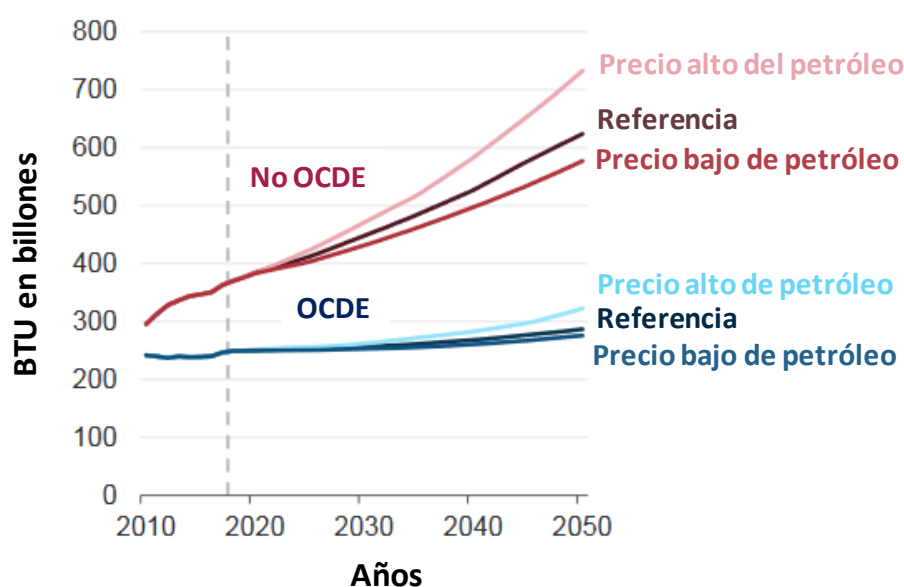


Figura 1.2. Consumo mundial de energía en países pertenecientes a la OCDE o aquellos que se encuentran en desarrollo [4].

Teniendo en cuenta la fuerte dependencia de los combustibles fósiles, es especialmente importante el desarrollo de nuevas alternativas para poder enfrentar la problemática derivada de su uso. En este contexto, destaca la continua reducción de las reservas de estos combustibles asociada a la inestabilidad geopolítica de las principales regiones productoras de hidrocarburos junto con la problemática ambiental en general y el cambio climático en particular. A continuación, se describirá cada uno de ellos brevemente.

1.1.1. Motivaciones geopolíticas y económicas junto con la incertidumbre en el agotamiento de las reservas disponibles

Los combustibles fósiles son una forma de energía obtenida a partir de la descomposición de materia orgánica debido a la presión y a la temperatura que las capas de sedimentos ejercen sobre la propia materia orgánica. Se han almacenado en la corteza terrestre durante miles de millones de años. Su cantidad es finita y hasta el momento, no es posible determinar cuándo se agotarán o incluso, si esto puede llegar a suceder generando un panorama inmerso en la incertidumbre. Para poder evaluar el tamaño de las reservas, se ha seleccionado el método de la relación reservas/producción o R/P. Este indicador representa el número de años que durarían las reservas actuales si su tasa de uso no cambiara. El valor de esta relación se modifica a medida que varía el tamaño de la reserva. Una reserva se define como la cantidad de un recurso que se puede extraer con la tecnología actual, a los precios actuales. Si la tecnología mejora, o los precios aumentan, las reservas aumentan. En la **figura 1.3** se puede observar la relación entre reservas y producción en el año 2018 [5].

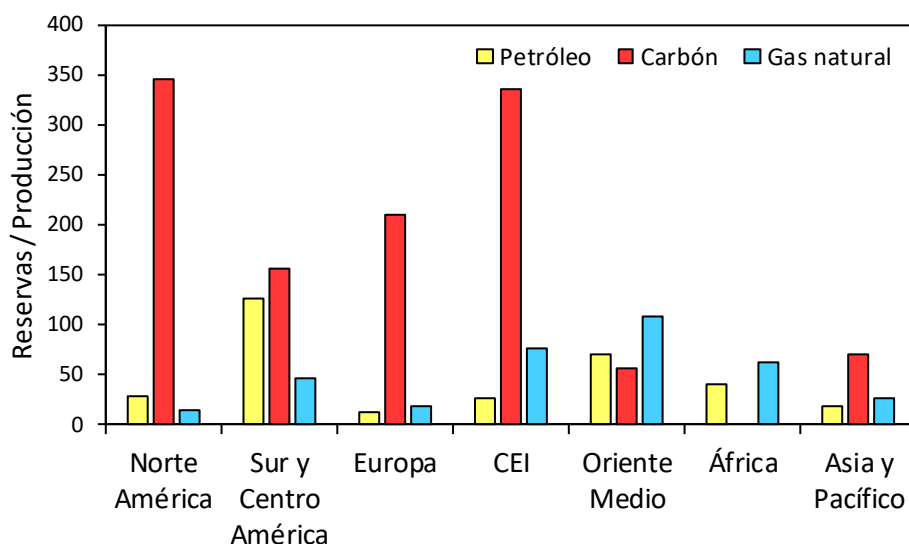


Figura 1.3. Ratio R/P en el año 2018 para combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) agrupado para distintas zonas geográficas [5].

Respecto a las reservas de petróleo, a finales del año 2018 se calcularon en un total de 1730 billones de barriles, lo que supuso un aumento de 2000 billones respecto al año anterior. Considerando el valor de la ratio R/P en el año 2018, las reservas de petróleo en dicho año se corresponderían con un abastecimiento de 50 años al ritmo de la producción actual. A nivel regional, Centroamérica y Sudamérica tienen la relación R/P más alta (136 años), mientras que Europa tiene la más baja (11 años) con bolsas sustanciales en Reino Unido y Noruega. La OPEP (Organización de Países Exportadores de

Petróleo) tienen el 71.8 % de las reservas mundiales. Los principales países en términos de reservas son Venezuela (17.5 %), seguido por Arabia Saudí (17.2 %), Canadá (9.7 %), Irán (9 %) e Irak (8.5 %) [5].

Las reservas mundiales de carbón en 2018 ascendieron a 1055 billones de toneladas y se concentraron fuertemente en solo unos pocos países: EE. UU. (24 %), Rusia (15 %), Australia (14 %) y China (13 %). La mayoría de las reservas son antracita y bituminosa (70 %). La relación R/P global actual muestra que las existencias de carbón en 2018 representaron 132 años de producción actual siendo América del Norte (342 años) y CEI (329 años) las regiones con la relación más alta [5].

Respecto al gas natural, Rusia (38.9 TCM), Irán (31.9 TCM) y Qatar (24.7 TCM) son los países con mayores almacenamientos. La relación R/P global actual muestra que las reservas de gas en 2018 representaron 50.9 años de producción actual, 2.4 años menos que en 2017. Oriente Medio (109.9 años) y Comunidad de los Estados Independientes, CEI (75.6 años) son las regiones con la relación R/P más alta [5].

Además, los combustibles fósiles se basan en un mercado económico en el que los precios fluctúan considerablemente, ya que su disponibilidad está distribuida de manera desigual y concentrada en regiones inestables del mundo, sobre todo en Oriente Medio, África y partes de Sudamérica. En la **figura 1.4** se muestra la oscilación del precio de los combustibles fósiles utilizando como índice de referencia el valor de 100, asignado al año 2000, analizando la evolución desde entonces [6]. En general, se observa que los precios del gas natural han sido los menos variables durante este período (permaneciendo relativamente cerca de 100 en los últimos 30 años). El carbón ha mostrado la mayor volatilidad: cuadruplicó el precio en 2008 y casi 3.5 veces en 2011. El petróleo también mostró relativa volatilidad, variando de dos a tres veces durante este período.

Poniendo como ejemplo el caso del petróleo, diversos factores contribuyen a las subidas y bajadas de los precios, determinados por la ley de la oferta y la demanda en los que países de la OPEP, los que no son miembros de la OPEP (EE.UU., Canadá y China) y los pertenecientes a la OCDE juegan un papel muy importante. Además, hay otras variables externas como desastres naturales, guerras o inestabilidad geopolítica, acontecimientos económicos mundiales (sobre todo en EE. UU., Europa o China ya que son los principales demandantes), desarrollo de fuentes de energía renovables, la fortaleza del dólar estadounidense o especulación bursátil, entre otros.

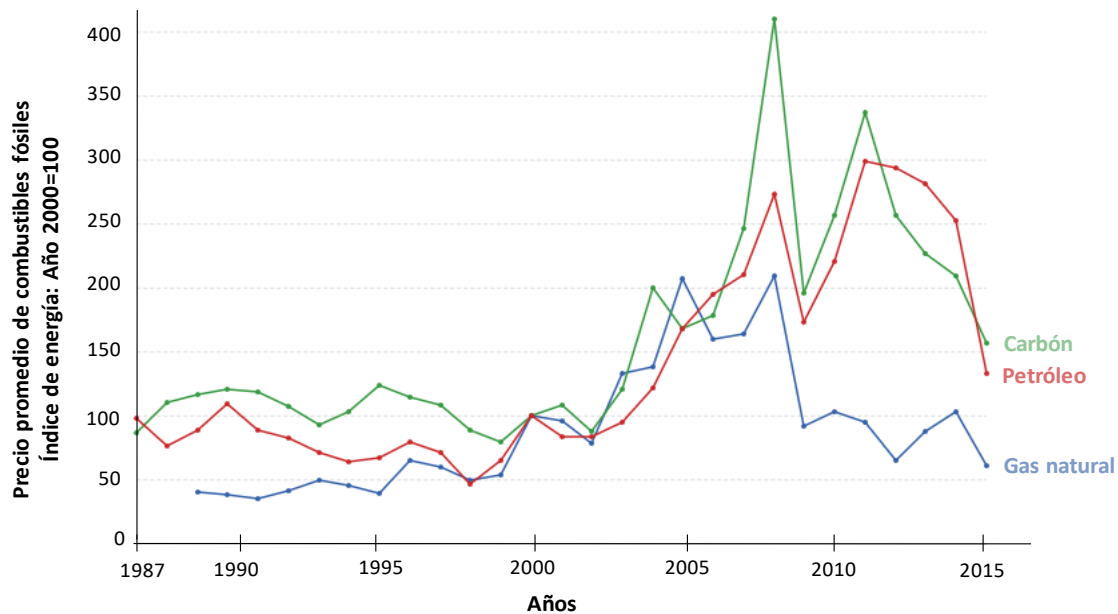


Figura 1.4. Fluctuación de precios de combustibles fósiles desde el año 1987 hasta 2015 [6].

Ante este panorama descrito, queda claramente identificada la situación de incertidumbre desde un punto de vista energético en la que se encuentra actualmente la sociedad. Es evidente la necesidad de desarrollar nuevas energías que hagan que los países que sean deficientes energéticamente como España, entre otros, no dependan de abastecimientos vulnerables afectados por continuos cambios políticos y controlados por multinacionales.

1.1.2. Legislación medioambiental: calentamiento global

El empleo de recursos fósiles en diversos sectores es el responsable de grandes problemas medioambientales entre los que destacan: el calentamiento global debido a la acumulación de gases de efecto invernadero (metano o el dióxido de carbono), acidificación, contaminación del aire y del agua, daño de las capas superficiales y el ozono troposférico. Dentro de todas estas consecuencias medioambientales derivadas del modelo energético, el calentamiento global es uno de los más preocupantes. En la **figura 1.5** se muestran las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía desde el año 2010 hasta la actualidad y las proyecciones futuras hasta el año 2050 publicadas por la Agencia Energética Estadounidense [4]. En las previsiones, las emisiones crecerán a una tasa promedio de 0.6 % por año entre 2018 y 2050, en comparación con la tasa de crecimiento promedio de 1.8 % por año de 1990 a 2018. A corto plazo, este crecimiento se verá disminuido por los aumentos en la eficiencia energética y un cambio gradual del carbón hacia el gas natural y las fuentes de energía renovables. A largo plazo, el amplio crecimiento económico y de la población conducirá previsiblemente a un

aumento de las emisiones. En los países de la OCDE, las emisiones de CO₂ disminuirán ligeramente (-0.2 % anual) hasta 2050 y serán un 14 % más bajas que sus niveles de 2005 en 2050, incluso cuando las economías se expandan gradualmente. Así mismo, los países que no pertenecen a la OCDE crecerán a una tasa de aproximadamente 1 % por año de 2018 a 2050 teóricamente, más lento que el crecimiento relacionado en el consumo de energía (1.6 % por año) [4].

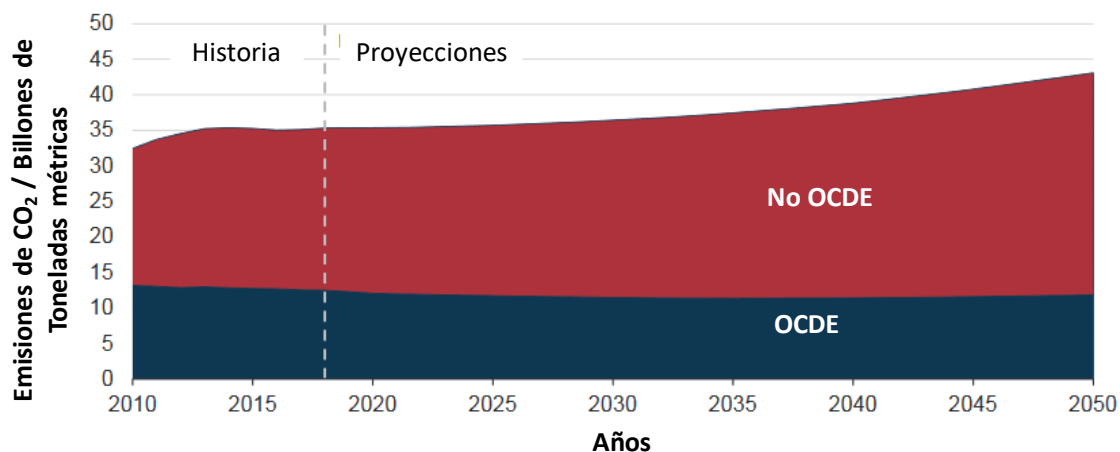


Figura 1.5. Emisiones de CO₂ relacionadas con la energía a partir de 2015 y con previsiones hasta 2050 en función de países pertenecientes a la OCDE o no [4].

La **figura 1.6** muestra las emisiones de CO₂ en función del combustible fósil quemado [4]. Se estima que las emisiones de CO₂ relacionadas con el carbón aumentarán a una tasa promedio de 0.4 % por año entre 2018 y 2050, ya que el uso de carbón generalmente disminuirá en las regiones de la OCDE y China, pero se acelerará después de 2040 en India y otras partes de Asia no pertenecientes a la OCDE. Las emisiones de CO₂ relacionadas con el petróleo crecerán un promedio de 0.6 % por año de 2018 a 2050. Respecto a las del gas natural, aumentarán un promedio de 1.1 % por año en el mismo periodo. Aunque el uso de gas natural en la generación de electricidad aumentará, las tasas de crecimiento de emisiones relacionadas serán inferiores al 2.2 % por año. Los datos de estas dos últimas gráficas son proyecciones con el horizonte fijado en el año 2050, si bien es posible que se puedan modificar por fenómenos desconocidos, que no se pueden llegar a contemplar en la redacción del presente informe.

1. Introducción

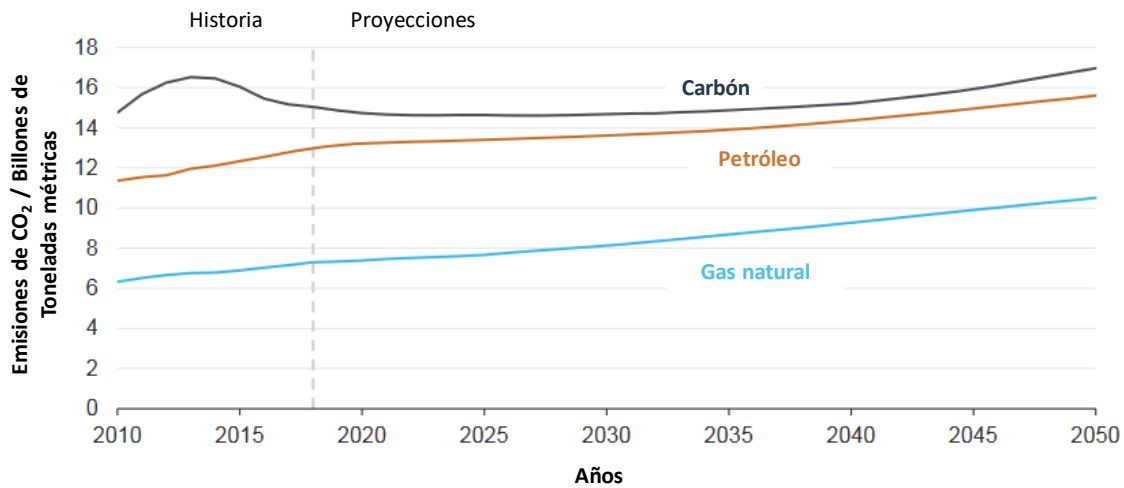


Figura 1.6. Emisiones de CO₂ relacionadas con la energía a partir de 2015 y con previsiones hasta 2050 en función del combustible fósil utilizado [4].

En la **figura 1.7** se muestra una previsión del crecimiento de la demanda de petróleo hasta el año 2030 por sectores, como un mapa ilustrativo de los sectores que más pueden llegar a contaminar. Como se puede observar, los productos petroquímicos se están convirtiendo rápidamente en el mayor impulsor del consumo mundial de petróleo. Este sector recibe mucha menos atención debido a su amplia diversidad y complejidad. Llegarán a representar más de un tercio del crecimiento de la demanda de petróleo hasta 2030, y casi la mitad hasta 2050, por delante del sector más ampliamente estudiado: transporte (por carretera, aire y mar). Los productos petroquímicos también llegarán a consumir un total de 56 billones de metros cúbicos de gas natural en el año 2030 [7].

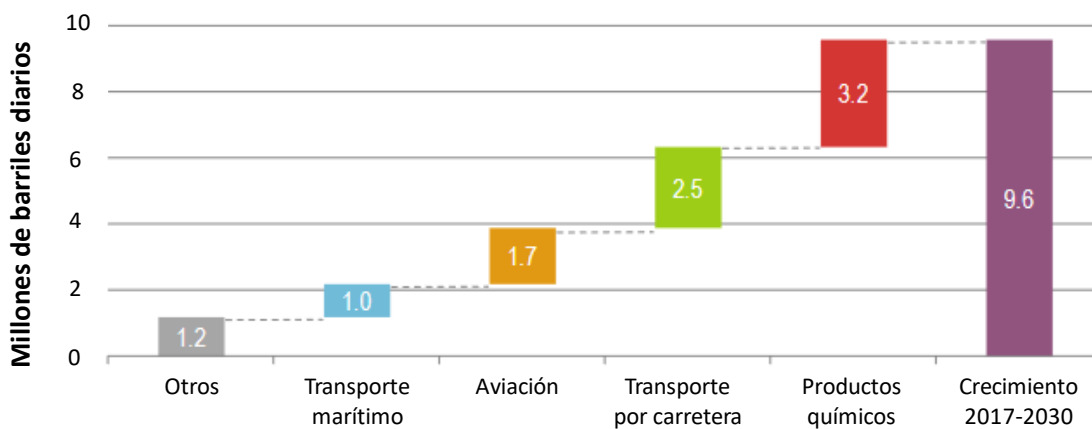


Figura 1.7. Previsión desde la actualidad hasta el año 2030 de la demanda de petróleo por sectores [7].

A pesar de que el sector químico consume aproximadamente tanta energía como los sectores de acero y cemento combinados, emite menos CO₂ que cualquiera de estos sectores. Aun así, esto supone alrededor de 1.5 Gt CO₂, que equivale al 18 % de todas las emisiones de CO₂ del sector industrial o también, el 5 % del total de emisiones de CO₂ relacionadas con la combustión. Esto es debido en parte, a que la industria química consume más petróleo y gas que otras industrias pesadas, que tienden a depender más del carbón [7]. Por lo tanto, no sólo el sector transporte contribuye cuantiosamente a las emisiones de CO₂ como la sociedad ampliamente considera, sino que existen otros procesos derivados de los combustibles fósiles tan perjudiciales como el sector transporte. Por lo tanto, la obtención de productos químicos a partir de combustibles fósiles se debe considerar como una de las principales vías de generación de gases efecto invernadero.

Entre los impactos más relevantes del calentamiento global destaca la fusión de los hielos polares, que a su vez provoca el aumento del nivel del mar pudiendo llegar a desaparecer estados insulares, anegando zonas costeras. Además, se pueden llegar a producir fenómenos meteorológicos extremos como huracanes o tifones, también destaca la posible extinción de especies ya que los hábitats cambiarán tan rápido que a muchas especies no les dará tiempo a adaptarse. En definitiva, estas consecuencias son sólo un breve resumen de todos los problemas asociados al cambio climático, que se postula como un fenómeno ambiental con profundas consecuencias económicas y sociales.

Ante esta situación tan preocupante, en la Conferencia de París sobre el Clima (COP21), celebrada en diciembre de 2015, 195 países, entre los que se encuentra España, firmaron el primer acuerdo vinculante mundial sobre el clima. El plan de acción establece un objetivo a largo plazo de mantener el aumento de la temperatura media muy por debajo de 2°C respecto a los niveles preindustriales, al tiempo que siguen los esfuerzos para limitarlo a 1.5°C. Reconoce la necesidad de que las emisiones globales toquen techo lo antes posible, asumiendo que esta tarea llevará más tiempo a los países en desarrollo. Además, compromete a todos los países a que, cada cinco años, comuniquen y mantengan informados sus objetivos de reducción de emisiones, así como el desarrollo de políticas y medidas para alcanzar dichos objetivos. El Acuerdo de París quedó abierto a la firma el 22 de abril de 2016 – Día de la Tierra – en la sede de las Naciones Unidas en Nueva York. Entró en vigor el 4 de noviembre de 2016, 30 días después de que se cumpliera el llamado “doble criterio” (ratificación por 55 países que representan al menos el 55 % de las emisiones mundiales). Desde entonces, más países han ratificado y siguen ratificando el Acuerdo, y a principios de 2017 estaba firmado por un total de 125 Estados Parte.

Considerando este acuerdo como la máxima legislación ambiental a nivel internacional, cada país está endureciendo y redactando nuevas leyes para poder alcanzarlo. Respecto a la Unión Europea,

establece para el 2030 una reducción de al menos el 40 % de las emisiones de gases de efecto invernadero con respecto a 1990. Al menos el 27 % del consumo total de energía debe proceder de fuentes renovables y finalmente, se debe incrementar en un 27 % la eficiencia energética [8]. Estos límites se plasman en el Reglamento de la Unión Europea (2018/199) y en las Directivas 2018/2002, 2018/2001 y 2018/844 [9]. Estas directivas aún son muy recientes y se encuentran en periodo de transposición al reglamento español y suponen un salto de escala respecto a los presentados para el año 2020 (enmarcados en el programa de financiación Horizonte 2020) mucho menos ambiciosos.

Además de toda la presión legislativa a la que se ve sometido el consumo de materias primas fósiles (ya sea para la obtención de productos químicos o para la producción de combustibles), se debe sumar la creciente preocupación social por el cambio climático y el aumento de la concienciación ambiental en la población.

1.2. Concepto de biorrefinería: obtención de productos y combustibles a partir de biomasa

La biomasa en general se considera la principal materia prima para reemplazar las fuentes fósiles, proporcionando una gran variedad de compuestos químicos y productos energéticos (combustibles, energía y/o calor). En este contexto surge el término de biorrefinería, análogo al de petroquímica o refinería tradicional [10]. Al obtener varios productos, una biorrefinería aprovecha los diversos componentes de la biomasa de forma integral y sus intermedios, maximizando así el valor derivado de la materia prima [11].

En el año 2017 había 224 biorrefinerías operando a lo largo de Europa, además de muchas otras en construcción [12]. Dada la gran variedad existente, Cherubini y col. remarcan la necesidad de desarrollar un criterio de clasificación común para todas las biorrefinerías [13] ya que no había consenso científico para clasificarlas, existiendo diversos criterios [14, 15]. La clasificación propuesta por Cherubini y col. se ha desarrollado junto con Agencia Internacional de Energía con el propósito de catalogar cada biorrefinería de acuerdo a cuatro rasgos principales: plataformas, productos, materias primas y procesos (enumerados en orden de importancia) [16].

Respecto a las moléculas plataforma, pueden ser intermedios que conecten con diferentes procesos en la biorrefinería o ser productos finales con aplicación directa. En relación con las materias primas, se dividen en cultivos dedicados de la agricultura (por ejemplo, cereales) o residuos de biomasa de diferentes sectores (paja, cortezas de árboles, astillas de madera de residuos forestales,

entre otros). Finalmente, se ha hecho una subdivisión entre cuatro procesos de conversión principales (vía bioquímica, termoquímica, química y procesos mecánicos). En la **figura 1.8** se presenta un esquema general en el que se puede consultar más detalladamente la clasificación de las biorrefinerías.



Figura 1.8. Criterios en los que se basa la clasificación de biorrefinerías propuestos por Cherubini y col [11].

1.2.1. Materias primas: biorrefinerías de diferente generación

En función de la materia prima utilizada se distinguen cuatro tipos de biorrefinerías principalmente: primera, segunda, tercera y cuarta generación [17, 18].

Respecto a las de *primera generación* (1G), utilizan almidón, azúcar, aceites o grasas procedentes de cultivos destinados a la alimentación humana. Destacan tres tipos de biocombustibles producidos en ellas: biodiesel, bioetanol y biogás. El primero es un sustituto del diésel y se produce por transesterificación de aceites vegetales. El bioetanol puede sustituir a la gasolina y se obtiene a través de la fermentación del almidón de los cereales o del azúcar de las plantas. En ambos casos, los motores actuales requerirían modificaciones para utilizar exclusivamente estos biocombustibles, actualmente se repostan mezclas de diésel y biodiésel (B10 o B20, implica un 10 o un 20 % de biodiesel y resto diésel mineral) o mezclas de gasolina con etanol (E5, E10 o E85, 95, 90 o 15 % de gasolina mineral y el resto etanol, respectivamente) dependiendo del país y del modelo del coche. El biogás o

biometano se produce a partir de la digestión anaeróbica de estiércol líquido u otras materias primas digeribles [18]. Este tipo de biorrefinerías son una solución a corto plazo. Se deben desarrollar procesos en los que no se genera inseguridad alimentaria, subida de precios de los alimentos para los sectores más sensibles, agotamiento del suelo o deforestación, entre otros [19]. Por esta razón, en enero de 2018, el Parlamento Europeo votó para reducir gradualmente el apoyo a dichos combustibles al 3.8% para 2030 e incentivar el uso de desechos lignocelulósicos como materia prima en las biorrefinerías, dando lugar a las de *segunda generación* (2G) [20]. También pueden utilizar desechos sólidos municipales y grasas animales [20, 21], así como, madera y desechos de madera, grasas animales [22], cultivos no alimentarios [23], aceite de cocina residual [24], entre otros. Su implantación a escala industrial no es un hecho tan evidente como las de 1G, ya que requieren equipos de procesamiento más sofisticados y más caros. En el año 2017, de las 224 biorrefinerías que estaban en funcionamiento, 181 pertenecían al grupo de la primera mientras que las 43 restantes pertenecían a la segunda generación [25]. El tercer y cuarto grupo se encuentran aún en una fase muy incipiente de investigación sin existir ninguna biorrefinería actualmente operando [26]. Sin embargo, las biorrefinerías 2G pueden superar los desafíos sociales, económicos y ambientales sin encarecer el precio de los alimentos y sin crear problemas respecto al uso de la tierra, ya que la materia prima no compite con el sector alimentario, es biodegradable y puede crecer en tierras marginales [27].

Recientemente, las algas se han investigado intensamente como materia prima sostenible constituyendo las biorrefinerías de *tercera generación* (3G). Teniendo en cuenta la disponibilidad limitada del área de tierra agrícola, el cultivo de algas en el medio acuático podría satisfacer la demanda de energía global en rápida expansión [28]. Además, el reciente desarrollo tecnológico en el campo de los fotobiorreactores, la recolección y secado de biomasa de algas y el cultivo integrado de algas han mejorado la rentabilidad de la producción de biocombustibles y productos con microalgas [29]. Además, se pueden llegar a producir compuestos de alto valor añadido como productos farmacéuticos, nutrientes, productos químicos, biofertilizantes y biomateriales [30]. La integración de producción de biocombustibles y el procesamiento bioquímico ha hecho que cada vez esté más cerca la implementación comercial de las biorrefinerías 3G [31].

Las biorrefinerías de *cuarta generación* (4G) se basan en la producción de combustibles solares fotobiológicos utilizando microorganismos modificados genéticamente. La tecnología para la producción de tales biocombustibles solares es un campo emergente y se basa en la conversión directa de CO₂ a través de la fotosíntesis en biocombustible [32]. Se espera que esto ocurra a través del desarrollo de la biología sintética que se encuentra aún en una fase más inicial de desarrollo que la aplicada en algas. Por lo tanto, se requieren numerosos estudios y avances para poder llegar a aplicarla a escala industrial [33].

De aquí en adelante este trabajo se centrará en las biorrefinerías de 2G ya que en ellas se aprovecha de manera integral la biomasa lignocelulósica para obtener productos químicos y biocombustibles. Esta materia prima se caracteriza por ser un recurso económico, renovable, abundante y además se presenta como una fuente natural para la obtención de bioenergía a gran escala de manera rentable [34]. Además, da utilidad a residuos que hasta entonces no tenían ninguna utilidad práctica. Al mismo tiempo, su desarrollo tecnológico requiere de investigaciones para su implementación de una manera más eficaz a escala industrial.

1.3. Constituyentes de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica consta de tres componentes principales, celulosa (40-50 %), hemicelulosa (20-30 %) y lignina (10-25 %), con una pequeña cantidad de extractos y cenizas [35]. Como se ilustra en la **figura 1.9**, las distintas partes están distribuidas de manera desigual en la pared celular como esqueleto, material de unión y sólidos duros, respectivamente. Las macromoléculas de celulosa se juntan regularmente para formar microfibras resistentes que funcionan como el material del esqueleto de la pared celular, mientras que el espacio interior está lleno de hemicelulosa amorfa y material de enlace como lignina. La celulosa se conecta con las moléculas de hemicelulosa o lignina principalmente a través de enlaces de hidrógeno, mientras que las conexiones entre la hemicelulosa y la lignina incluyen enlaces de hidrógeno y covalentes. Los carbohidratos y la lignina se unen estrechamente en complejos de lignina-carbohidrato [36].

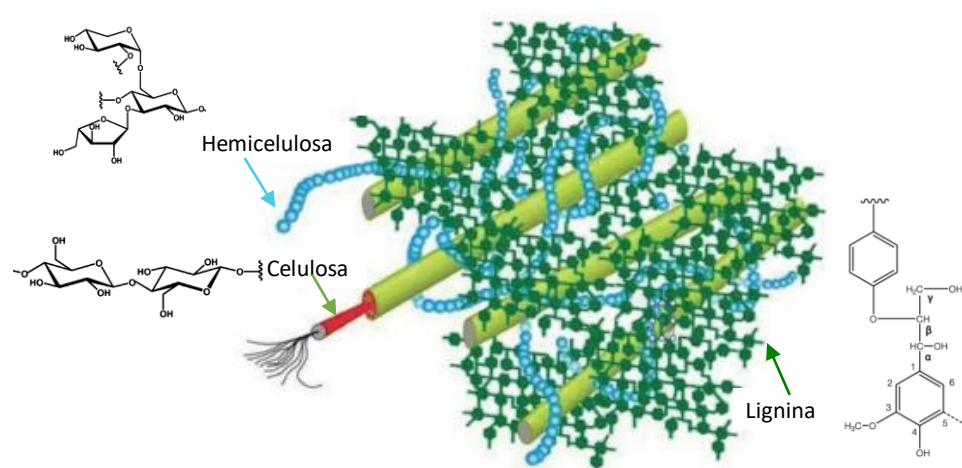


Figura 1.9. Partes de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina. Adaptada de la referencia [34].

La *celulosa* está compuesta por monómeros de la D-glucosa unidos entre sí por enlaces β -1,4-glucosídicos. Estos enlaces permiten que el polímero se disponga en largas cadenas rectas. Esta disposición de la molécula, junto con el hecho de que los hidróxidos están distribuidos uniformemente en ambos lados de los monómeros, permite la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de celulosa. Los enlaces de hidrógeno, a su vez, dan como resultado la formación de una estructura de varias cadenas paralelas unidas entre sí. Muchas propiedades de la celulosa dependen de su grado de polimerización (DP), es decir, del número de unidades de glucosa que forman una molécula de polímero. El DP de celulosa puede extenderse a un valor de 17000, aunque más comúnmente se encuentra entre 800 y 10000 unidades [37].

La *hemicelulosa* representa a una familia de polisacáridos como arabino-xilanos, glucomanos, galactanos y otros que se encuentran en la pared celular de la planta y tienen diferente composición y estructura según su fuente y el método de extracción. Como resultado, se obtiene una cadena de polímeros ramificados que contienen azúcares de cinco y seis átomos de carbono unidos por enlaces β -1,4-O-glucosídicos. Se trata de una estructura amorfa debido a la distribución altamente ramificada, y la presencia de grupos acetilo conectados a la cadena de polímero. El grado de polimerización no excede las 200 unidades, mientras que el límite mínimo puede ser de alrededor de 150 monómeros [37].

La *lignina* es un polímero fenólico altamente ramificado unido por enlaces C–O–C y C–C que actúa como pegamento y se une fuertemente con la celulosa y la hemicelulosa. Algunos componentes estructurales principales de la lignina son el alcohol *p*-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico. También se sabe que la lignina contiene grupos metoxilo, fenólico, hidroxilo y aldehído terminal en la cadena lateral con solubilidad limitada en la mayoría de los disolventes. El peso molecular promedio de la lignina es del orden de 20000 [38].

1.4. Procesos aplicados a la valorización de biomasa lignocelulósica

La materia lignocelulósica se puede transformar en biocombustibles líquidos y productos químicos a través de tres vías principales, como se puede ver en la **figura 1.10**: producción de gas de síntesis por gasificación, elaboración de bio-aceite por pirólisis o licuefacción y obtención de monómeros de azúcar a través de la hidrólisis y su consiguiente valorización, mediante fermentación o deshidratación [39, 40].

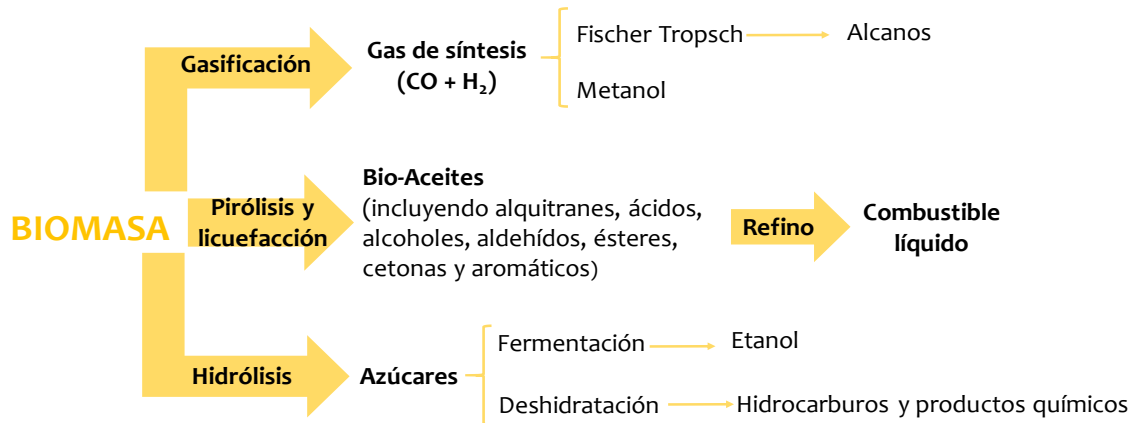


Figura 1.10. Distintas rutas de obtención de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa residual.

Adaptada de la referencia [39].

En la **figura 1.11** se puede observar las diferencias en las condiciones de operación de los procesos petroquímicos y los de procesamiento de biomasa lignocelulósica. Respecto a los primeros, transcurren a altas temperaturas y casi todos en fase gaseosa, así como los procesos termoquímicos de biomasa (gasificación, pirólisis y licuefacción). Sin embargo, por lo que respecta a la hidrólisis y sus reacciones derivadas, tienen lugar en condiciones de operación muy suaves: bajas presiones y temperaturas, por debajo de 473 K, además de transcurrir en fase líquida [41].

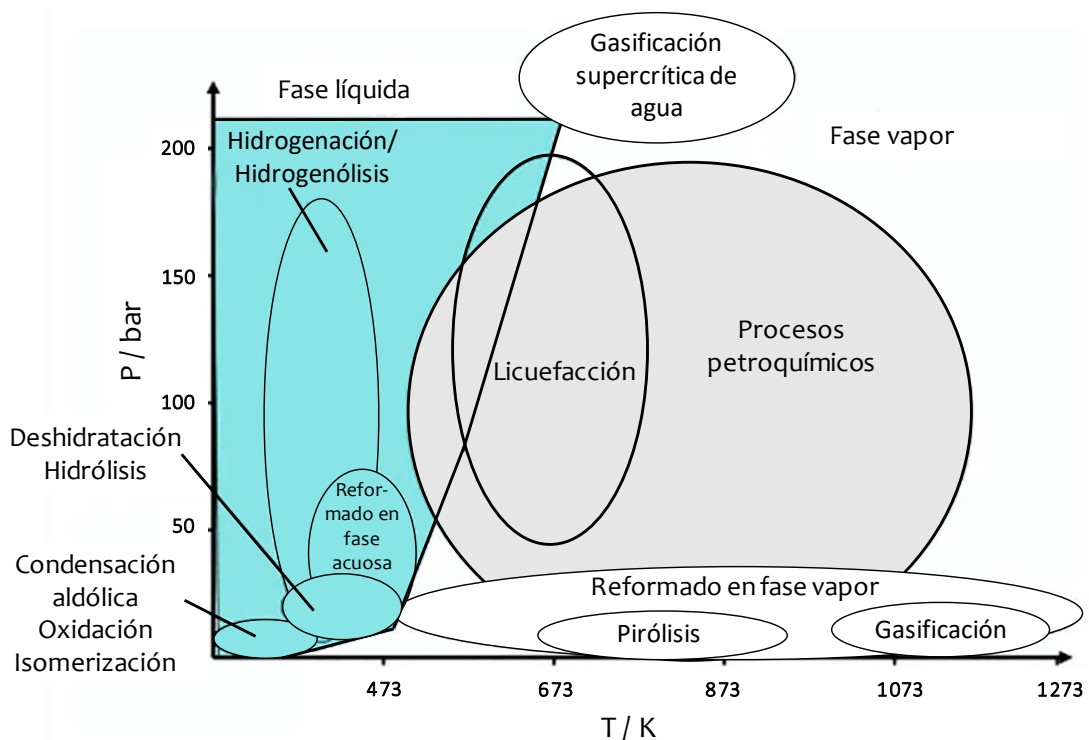


Figura 1.11. Diagrama de condiciones de operación de los procesos petroquímicos y los que involucran a la biomasa.

Adaptada de la referencia [41].

1.4.1. Gasificación

Mediante la *gasificación*, la biomasa lignocelulósica se transforma en un combustible gaseoso (gas de síntesis, también llamado biosingás) a través del calentamiento en presencia de un agente gasificante (típicamente aire, oxígeno y / o vapor). Este gas contiene monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, agua y trazas de otros componentes, como alquitranes y polvo [42]. La **figura 1.12** muestra el proceso de gasificación de biomasa típico y la obtención de productos y energía.

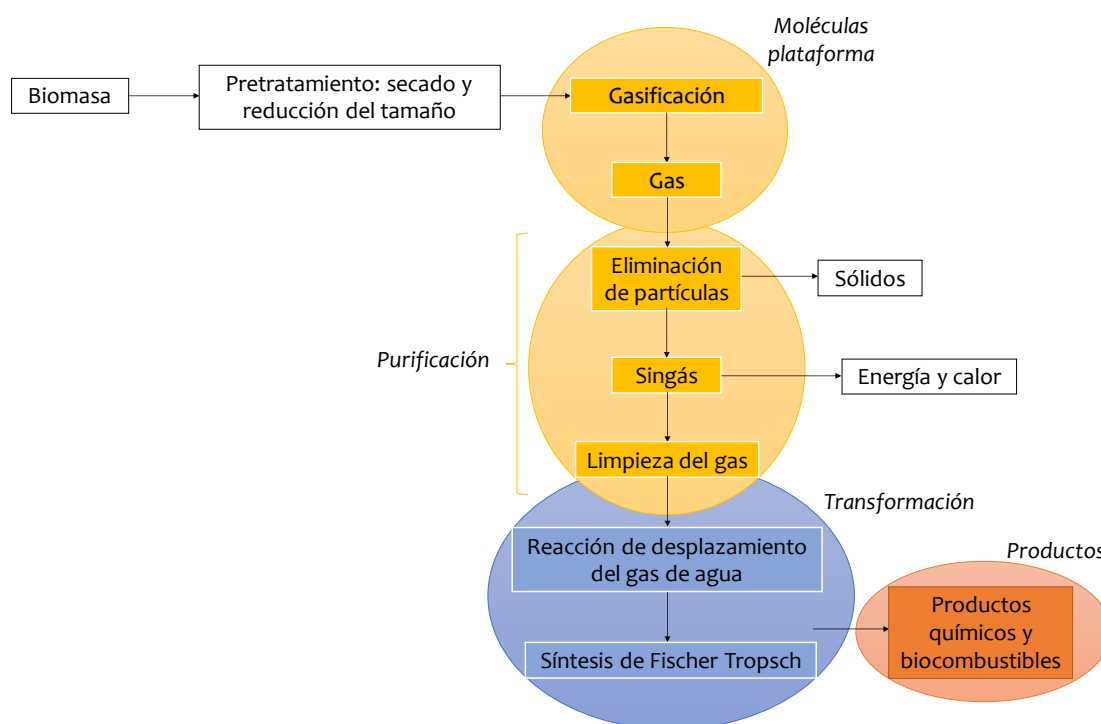


Figura 1.12. Diagrama del proceso de gasificación y transformación en productos y energía. Adaptada de la referencia [39].

Se lleva a cabo a temperaturas elevadas, entre 773 y 1673 K, y consta de dos etapas: pretratamiento y gasificación. La primera de ellas implica la descomposición térmica de la materia prima en hidrocarburos volátiles y carbón, mientras que en la segunda se transforman estos productos en gas de síntesis [43, 44]. La presión de trabajo varía desde presión atmosférica a 33 bar, lo que depende en gran medida de la escala de la planta y la aplicación final del gas de síntesis producido [43]. Las altas presiones conducen a ventajas de tamaño y eficacia, pero a expensas de una mayor complejidad y costos de mantenimiento. Por lo tanto, solo los procesos a gran escala serían rentables al operar en condiciones de alta presión. La composición del gas de síntesis producido depende de

varios factores, como la composición de la biomasa, la tecnología de gasificación y el agente gasificante. El aire es el agente gasificante más común porque es económico, en comparación con el oxígeno. Sin embargo, cuando se usa aire, el gas de síntesis presenta un contenido energético bajo debido al efecto de dilución del nitrógeno, con un poder calorífico más alto de 3.7-6.4 MJ por metro cúbico a temperatura y presión estándar (m^3 stp; 298 K, 1 bar) [45]. Por otro lado, la gasificación con oxígeno y / o vapor produce gas de síntesis con HHV entre 9.2 y 16.5 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ stp [46].

Este proceso tiene un amplio espectro de aplicaciones, desde electricidad y/o generación de calor hasta la síntesis de diversos productos químicos. En consecuencia, se puede utilizar para producir amoníaco, metanol, hidrógeno o diésel como se muestra en **figura 1.13** [47].

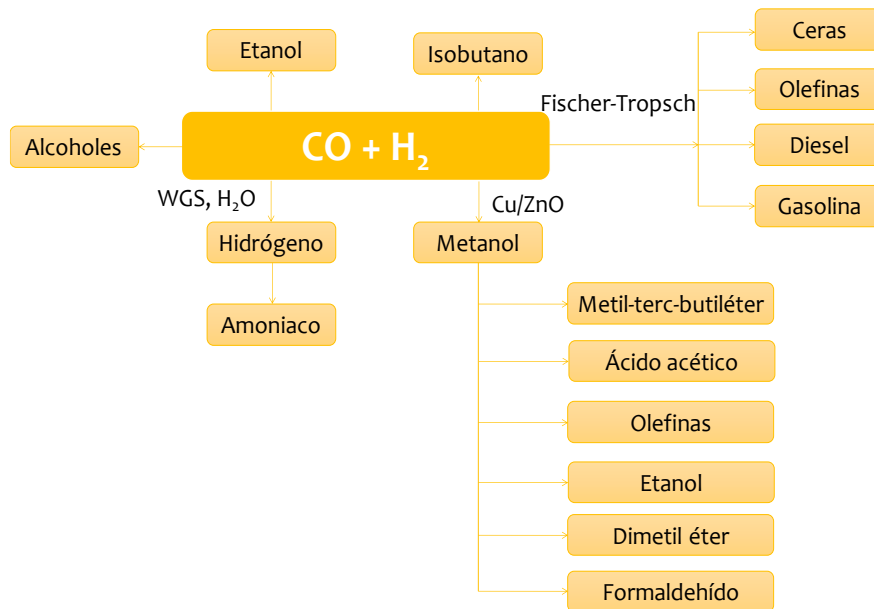


Figura 1.13. Conversión de singás en energía y productos. Adaptada de la referencia [46].

Entre estos usos, uno de los principales es la producción de hidrógeno [48]. El singás obtenido usando aire u oxígeno contiene entre 8 y 14 % en volumen de hidrógeno. Sin embargo, si se usa vapor como agente de gasificación, el contenido de hidrógeno puede alcanzar concentraciones que oscilan entre 30 y 60 % en volumen [49]. Se convierte en hidrógeno en dos pasos principales: reformado con vapor (realizado debido al contenido de metano del singás, generalmente por encima del 5 % vol.) y la reacción de desplazamiento del gas de agua [46]. También se está investigando la generación de gas natural sintético (SNG), mediante gasificación y metanación catalítica [50]. Para poder obtener un SNG de gran calidad, el gas de síntesis producido debe tener un alto contenido de metano y un contenido de nitrógeno bajo o cero. Respecto a la síntesis de Fischer Tropsch (FT), otra de las aplicaciones más

relevantes, implica la conversión catalítica de gas de síntesis en una mezcla de hidrocarburos (es decir, parafinas, olefinas y alcoholes) que luego se procesa para obtener componentes con alto valor comercial, como gasolina o diésel [51]. Como catalizadores heterogéneos, se utilizan metales soportados, particularmente sensibles a la presencia de contaminantes pero con muy buenos resultados en término de conversión y selectividad [52].

La principal ventaja de este proceso es que cualquier tipo de biomasa lignocelulósica se puede utilizar como materia prima [39]. Sin embargo, la cantidad de agua presente en la biomasa de partida y las impurezas en el gas producido pueden llegar a ser un problema en síntesis de Fischer-Tropsch, la cual requiere un gas totalmente purificado [47, 53].

1.4.2. Pirólisis

La pirólisis consiste en la degradación térmica del material carbonoso en ausencia de un agente oxidante suministrado externamente, generalmente a temperaturas en el intervalo de 573-973 K. En general, se acepta que este proceso consta de tres etapas principales: (i) evaporación inicial de la humedad libre, (ii) descomposición primaria a 473-673 K para formar el carbón sólido (etapa responsable de la mayor degradación de la biomasa) seguida de (iii) reacciones secundarias debido a un aumento adicional de la temperatura (craqueo y repolimerización del aceite dentro de la matriz sólida) [54, 55]. Los productos obtenidos son carbón (sólido), gases permanentes y un líquido pirolítico, que a menudo se conoce como bio-aceite o aceite de pirólisis [56]. Dependiendo de la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia, la pirólisis se puede dividir en tres tipos principales: lenta (convencional), rápida e instantánea [57, 58]. La pirólisis lenta, denominada carbonización, se ha aplicado convencionalmente para la producción de carbón vegetal. Debido al largo tiempo de residencia (que dura de horas a días), la temperatura relativamente baja (573-973 K) y la aceptación de una amplia variedad de tamaños de partículas (5–50 mm), la descomposición térmica de la biomasa procede a una velocidad de calentamiento muy baja, con tiempo suficiente para reacciones de repolimerización para maximizar los rendimientos a sólidos [59]. La pirólisis rápida generalmente implica altas tasas de calentamiento ($> 10\text{--}200\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) y tiempos de residencia cortos (0.5–10 s, típicamente < 2 s) [60]. El rendimiento del bio-aceite (en base de biomasa seca) puede ser tan alto como 50-70 % en peso. El proceso de pirólisis instantánea se caracteriza por velocidades de calentamiento más altas de $1000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ y tiempos de residencia más cortos (< 0.5 s), lo que resulta en rendimientos muy altos del bio-aceite que pueden alcanzar hasta 75-80 % en peso [61, 62].

En la **figura 1.14** se muestra un esquema del proceso en el que se pueden observar no sólo las etapas del mismo, sino los principales productos obtenidos a partir del bio-aceite. Respecto a la aplicabilidad del carbón, se puede utilizar para fines energéticos o en la industria metalúrgica, entre otros [56]. El bio-aceite obtenido se puede usar directamente para la generación de energía o calor o convertir en combustible líquido para motores de combustión [63]. En este último caso, es necesario reducir el contenido de oxígeno presente en el combustible líquido por lo que se recurre al hidrotratamiento catalítico, con la adición de hidrógeno [64], y el craqueo catalítico [65]. También se ha desarrollado la pirólisis catalítica, que modifica la composición del bio-aceite. Se han utilizado zeolitas para producir directamente líquidos de pirólisis con un contenido reducido de oxígeno [63]. El bioaceite también es una fuente prometedora de productos químicos [57, 66] y de pesticidas biológicos [67]. Los gases de pirólisis también se pueden usar para generar calor y energía.

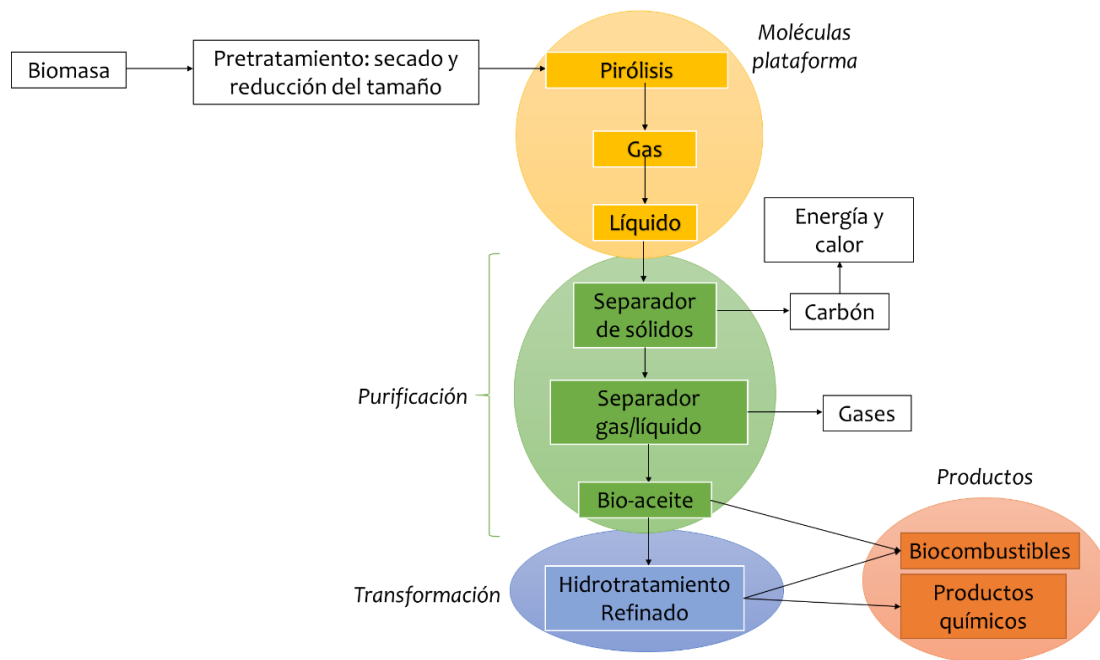


Figura 1.14. Proceso esquemático de la pirólisis y su transformación en productos y energía. Adaptada de la referencia [39].

La pirólisis es una técnica barata que permite utilizar la biomasa lignocelulósica en su conjunto. Además, no requiere un pretratamiento exhaustivo como es el caso de la hidrólisis, reduciendo considerablemente los costes de producción del bio-aceite. Sin embargo, el bio-aceite obtenido no es adecuado para utilizarse como combustible directamente por lo que se debe modificar para que se pueda utilizar en los motores de combustión. Sus principales limitaciones son su elevada acidez y el elevado contenido en oxígeno, obteniendo un líquido de baja densidad energética y corrosivo lo que estropea las partes mecánicas de los motores actuales [39].

1.4.3. Licuefacción

La licuefacción implica la descomposición de la biomasa en moléculas más pequeñas sin requerir la etapa de gasificación necesaria en la pirólisis. Se muestra un esquema del proceso en la **figura 1.15** [39]. Este proceso requiere el uso de distintos disolventes, destacando el agua (licuefacción hidrotérmica) o aquellos de naturaleza orgánica [68] junto con catalizadores para convertir la biomasa en un aceite líquido [69]. La adición del disolvente ralentiza las reacciones de polimerización y reduce las de condensación indeseables por la formación de coque [70]. El empleo de catalizadores reduce la temperatura de reacción, mejora la cinética de reacción y aumenta los rendimientos del bio-aceite [71]. Mientras que los catalizadores básicos (NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3) mejoran los rendimientos del aceite al reducir la formación de coque, los ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4) disminuyen la temperatura y el tiempo de reacción [38]. Las temperaturas y presiones utilizadas en la licuefacción generalmente están en el rango de 525-725 K y 50-200 atm, respectivamente [39]. Se suelen utilizar como reactivos suplementarios H_2 y CO para facilitar el proceso general de licuefacción. Durante este proceso, la biomasa sufre descomposición térmica en unidades monoméricas que polimerizan para producir el aceite final o pueden condensar generando materiales sólidos indeseados. Algunas de las reacciones químicas complejas de licuefacción son: craqueo y reducción de celulosa, hemicelulosa, lignina y lípidos; hidrólisis de celulosa y hemicelulosas a glucosa y otros azúcares simples; hidrogenólisis en presencia de H_2 ; reducción de aminoácidos; deshidratación y descarboxilación; degradación de los enlaces C-O y C-C e hidrogenación de grupos funcionales [38].

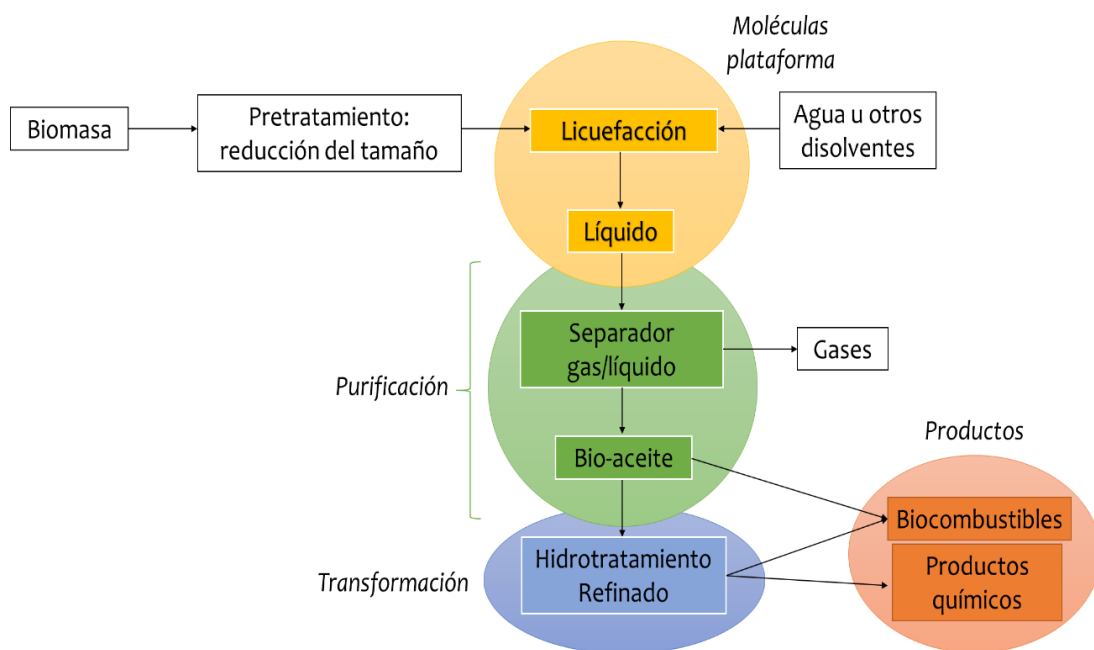


Figura 1.15. Proceso esquemático de la licuefacción y su transformación en productos y energía. Adaptada de la referencia [39].

El bio-aceite obtenido se ha probado en motores, turbinas o calderas con pequeñas modificaciones. Sin embargo, presenta problemas de almacenamiento a largo plazo dada su complejidad estructural. Por lo tanto, se proponen, como en el caso de la pirólisis, distintas rutas para su transformación en biocombustibles o productos químicos como la hidrodeshidrogenación o el reformado con vapor.

La licuefacción es una técnica más cara que la pirólisis ya que necesita el uso de catalizadores, disolventes o mayores presiones de operación, pero el bio-aceite obtenido contiene entre un 12-14 % menos de oxígeno que el producido en pirólisis por lo que requiere un menor procesamiento posterior para su uso [39].

1.4.4. Hidrólisis

La hidrólisis consiste en la ruptura de los enlaces β -1,4-glucosídicos que unen las moléculas de celulosa y hemicelulosa para obtener los monómeros elementales. Estos azúcares se pueden transformar eficazmente en productos de alto valor añadido utilizando distintas tecnologías catalíticas (fermentación para obtener etanol, hidrogenación, oxidación selectiva, condensación aldólica, hidrogenólisis, entre otras). Para poder llevar a cabo este proceso, es necesario realizar un pretratamiento previo de la materia prima para poder acceder y/o separar sus componentes principales: lignina, celulosa y hemicelulosa.

Este proceso es potencialmente atractivo, ya que requiere condiciones de operación muy suaves en comparación con el resto de procesos. Además, se obtiene un producto hidrófobo que se separa espontáneamente del agua, lo cual reduce el coste de las posteriores etapas de separación. Asimismo, se consigue reducir selectivamente el alto contenido de oxígeno de los carbohidratos (10 a 44 %) para obtener hidrocarburos con una elevada densidad energética. El principal inconveniente de esta técnica es que requiere una tecnología más compleja para su obtención, lo que en muchos casos, aumenta el coste hasta hacerlos más caros que los propios combustibles fósiles [39, 72].

Esta Tesis Doctoral se enmarca dentro de los procesos de transformación de biomasa lignocelulósica en fase acuosa, por lo tanto, a continuación, se recogen los fundamentos teóricos de cada una de las etapas del proceso. En la **figura 1.16** se visualiza un esquema de las mismas comenzando con el pretratamiento e hidrólisis de la biomasa. Posteriormente, tiene lugar la deshidratación de los azúcares obteniendo moléculas plataforma de alto valor añadido que se pueden transformar por multitud de vías en distintos productos con variedad de aplicaciones. En este caso, se selecciona como siguiente etapa la condensación aldólica de los aldehídos obtenidos anteriormente

1. Introducción

para obtener aductos de condensación con alto valor. Finalmente, estos aductos se pueden hidrogenar para producir compuestos con multitud de aplicaciones, entre las que destacan: precursores farmacéuticos, surfactantes o lubricantes. Estas reacciones dan la opción de generar moléculas hasta ahora desconocidas, factor muy importante para poder descubrir nuevos campos de aplicación de las mismas. Otra alternativa es la hidrodeseoxigenación en la que se eliminan insaturaciones y oxígenos para conseguir alcanos lineales sustitutos del actual diésel mineral.

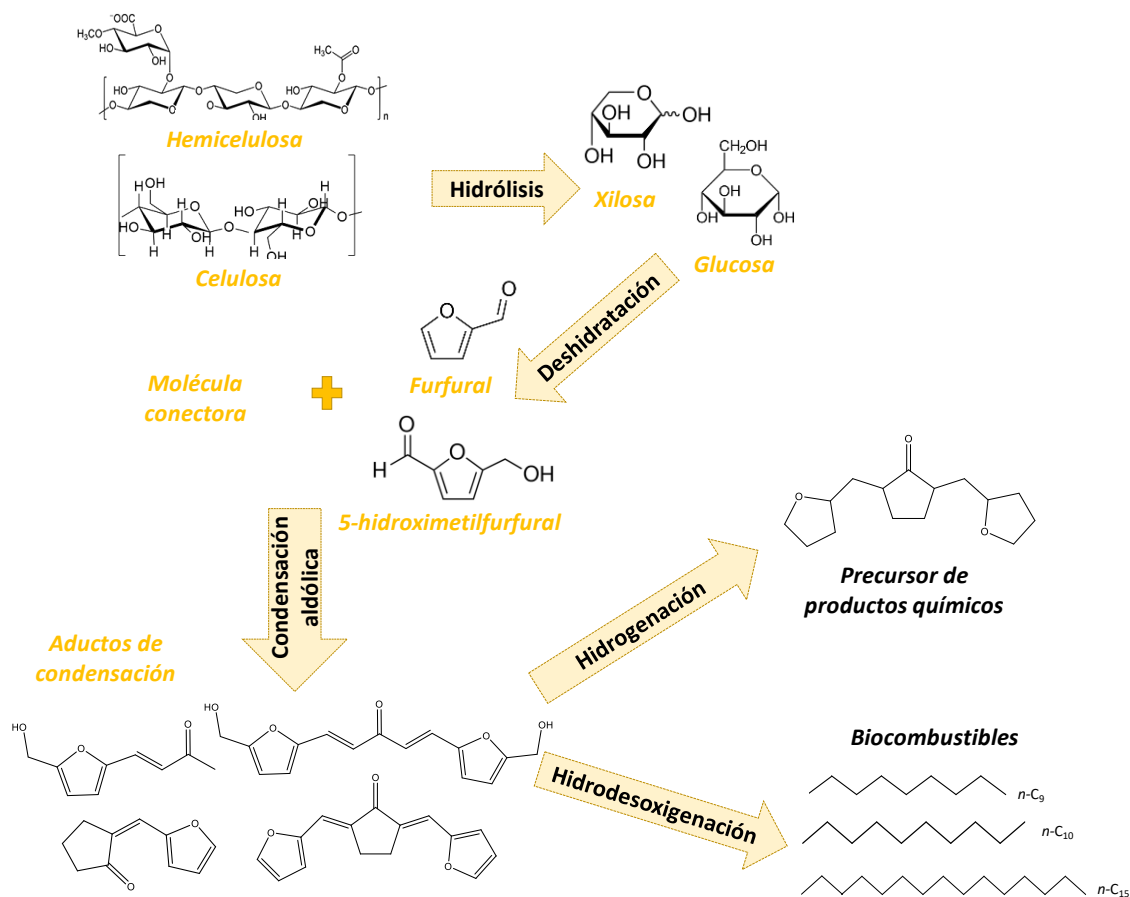


Figura 1.16. Proceso global: transformación en fase acuosa de biomasa lignocelulósica en moléculas plataforma o biocombustibles. Adaptada de la referencia [40].

1.5. Transformación mediante procesos en fase acuosa de la biomasa lignocelulósica

En este apartado se explica con detalle el proceso en el que se enmarca el desarrollo de esta Tesis Doctoral, haciendo más hincapié en las partes que son objeto de estudio de este trabajo: condensación aldólica e hidrogenación/hidrodeseoxigenación.

1.5.1. Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica

La primera parte de este proceso es el pretratamiento, necesario para fraccionar, utilizar y transformar los componentes de la biomasa lignocelulósica en combustibles, polímeros, materias primas químicas y materiales. Suele ser el paso más costoso e intensivo en energía para la transformación de la biomasa lignocelulósica [73]. Las condiciones de procesamiento para cualquier pretratamiento pueden diferir según el disolvente, el protocolo y la biomasa utilizada. La mayoría de los pretratamientos se dividen en una o una combinación de las siguientes categorías: física, química y / o biológica (figura 1.17) [74, 75].



Figura 1.17. Clasificación de los pretratamientos aplicados a la biomasa lignocelulósica [74].

Para que cualquier proceso de pretratamiento sea comercialmente viable, se deben tener en cuenta los costes de energía y los requisitos de los disolventes para la separación, despolimerización y conversión de la lignocelulosa. Además, debe ser efectivo, con bajos costes de capital y de operación. Por estas razones, los pretratamientos físicos y químicos son preferibles que los biológicos, ya que estos últimos tienen tiempos de pretratamiento considerablemente más largos y, por lo tanto, una rotación de producción más lenta [75]. A continuación, se explica brevemente cada clase de pretratamiento basándose principalmente en los trabajos de Tu y Hallet [75] y Kumar y col. [74].

- *Físicos*: generalmente implican la molienda de la biomasa lignocelulósica para reducir el tamaño de las partículas. Una de las principales desventajas es el consumo de energía, que puede ser más caro que el valor del producto final. Los resultados de los pretratamientos físicos se ven afectados por la temperatura de procesamiento, el tiempo de residencia, la presión y la materia prima. Por sí solos no son suficientes para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica y a menudo se combinan con pretratamientos químicos para mejorar los rendimientos a carbohidratos. Los procesos físicos se realizan a temperaturas que generalmente oscilan entre 453 y 513 K con la adición de cizallamiento mecánico. Los más destacados son la trituración mecánica y la pirólisis.
- En cuanto a los pretratamientos *físico-químicos* existen tres variedades principalmente:
 - Explosión con vapor: es el proceso más empleado. Se debe someter a la materia prima a un corriente de vapor a elevada presión, con temperaturas de entre 433-533 K, provocando la descompresión de la materia, degradando la hemicelulosa, transformando la lignina e incrementando la digestibilidad de la celulosa.
 - AFEX (explosión de fibra de amoníaco): la biomasa lignocelulósica se expone a amoníaco líquido a altas temperaturas y presiones durante un periodo de tiempo, y luego la presión se reduce repentinamente. Este proceso no es eficaz para biomasa con contenido superior al 25 % de lignina. No forma compuestos inhibidores para las etapas posteriores y elimina la lignina y la hemicelulosa en mayor medida.
 - Explosión de dióxido de carbono: pretratamiento similar al AFEX sólo que, en vez de utilizar amoníaco líquido, utiliza dióxido de carbono supercrítico trabajando a temperaturas inferiores a las de la explosión de vapor y además reduciendo el gasto en comparación con la de amoníaco. Es útil tanto para hidrolizar tanto la hemicelulosa como la celulosa sin descomponer los monosacáridos por la presencia del ácido.
- *Químicos*: existe una amplia variedad de pretratamientos de este tipo. Se obtiene una elevada eficacia procesando una extensa variedad de materias primas.
 - El pretratamiento Kraft utiliza hidróxido de sodio y sulfuro de sodio junto con calor y presión para producir pasta de celulosa y separar la lignina como licor negro que posteriormente, se quema para generar vapor de alta presión. Este proceso se ha utilizado desde la década de 1870 y sigue siendo el método más común de producción de pulpa de madera en el mundo. Hay varios problemas que rodean el proceso de Kraft, destacando las emisiones producidas y el elevado consumo de agua.

- Hidrólisis básica: se lleva a cabo a presiones y temperaturas bajas (desde la ambiente hasta los 373 K). Emplea como catalizadores NaOH, KOH y Ca (OH)₂. Este pretratamiento es efectivo para eliminar la lignina, hidrolizar la hemicelulosa y reducir la cristalinidad de la celulosa.
- Hidrólisis ácida: para eliminar la lignina se han utilizado ácidos fuertes tales como H₂SO₄ o HCl. Este proceso presenta varios inconvenientes como problemas de corrosión, elevados consumos de productos químicos y problemas de neutralización.
- Proceso organosolvente: utiliza disolventes orgánicos como metanol, etanol y acetona, así como también ácidos inorgánicos como catalizadores (H₂SO₄ o HCl) que rompen los enlaces de la lignina y la celulosa. Se debe eliminar el disolvente utilizado del sistema para evitar la inhibición de los microorganismos y así, poder ser reutilizados reduciendo los costes. Se trabaja a elevadas presiones y temperaturas por lo que la hemicelulosa y la celulosa pueden llegar a degradarse, perdiendo eficacia global.
- Ozonólisis: emplea grandes cantidades de ozono para reducir el contenido de lignina lo que encarece el proceso. No produce residuos tóxicos.
- En cuanto a los pretratamientos *biológicos* son generalmente no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente, tienen bajos requerimientos de energía y no generan inhibidores para los procesos posteriores. Los pretratamientos bacterianos o fúngicos se pueden usar para hidrolizar la celulosa o para despolimerizar y eliminar la lignina. Las condiciones de operación se ven afectadas por circunstancias físicas (como la temperatura, el tamaño de las partículas), químicas (como el pH) y biológicas (cepas de bacterias u hongos). Sin embargo, requieren tiempos de retención más largos y, para ser comercialmente viables, sería necesario combinar este proceso con alguno químico o físico.

1.5.2. Hidrólisis y deshidratación

Tras el pretratamiento de la biomasa, tiene lugar la hidrólisis de los carbohidratos para obtener los azúcares correspondientes. Existen dos técnicas ampliamente utilizadas: hidrólisis ácida (disoluciones diluidas o concentradas) y la enzimática. En la **tabla 1.1** [76] se pueden consultar las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.

- Con *ácidos concentrados*: se trabaja a bajas temperaturas (293-323 K) y se obtienen altos rendimientos. También se consume una elevada cantidad de ácido por lo que hay problemas de corrosión y debe haber una etapa final de neutralización [76].

1. Introducción

- Con *ácidos diluidos*: las temperaturas de trabajo son más elevadas (453-473 K) para obtener rendimientos aceptables (60 %) y el tiempo de operación es inferior comparado con el de ácidos concentrados como se puede ver en la tabla 1.1 [77].
- *Enzimática*: es un proceso catalizado por enzimas denominadas celulasas (endoglucanasa, exoglucanasa y celobiohidrolasas) cuya acción produce la degradación de la celulosa. La temperatura de operación es de 323 K y el tiempo de operación de 72 h. Si hay pequeñas concentraciones de ácido, la actividad enzimática puede verse inhibida [78].

Tabla 1.1. Comparativa de los distintos tipos de hidrólisis [76].

Tipo de hidrólisis	Condiciones	Rendimiento a glucosa / %	Ventajas	Desventajas
Ácidos diluidos	<1 % H ₂ SO ₄ ; 488 K; 3 min	50-70	Elevada recuperación de azúcares Elevada velocidad de reacción	Problemas medioambientales y de corrosión Degradación de azúcar a altas temperaturas Consumo energético elevado dadas las altas temperaturas
Ácidos concentrados	30-70 % H ₂ SO ₄ ; 313 K; 2-6 h	90	Elevada recuperación de azúcares Elevada velocidad de reacción	Problemas medioambientales y de corrosión Precio elevado debido a la recuperación del ácido
Enzimática	Celulasa como enzima; 343 K; 1.5 días	75-95	Elevado rendimiento a azúcares puros Condiciones suaves de operación No hay problemas de corrosión ni medioambientales	Necesita pretratamiento de la biomasa Elevado coste de enzimas Baja velocidad de reacción

Posteriormente, se produce la deshidratación de los azúcares, convirtiendo los C5 (xilosas, principalmente) en furfural y los C6 (glucosa) en 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y ácido levulínico. Estos productos se denominan moléculas plataforma y suponen el punto de partida para la obtención de un amplio espectro de compuestos con multitud de aplicaciones [79]. Tanto la hidrólisis como la

deshidratación pueden tener lugar al mismo tiempo en función de las condiciones de operación. En la **figura 1.18** se muestra un esquema de este proceso.

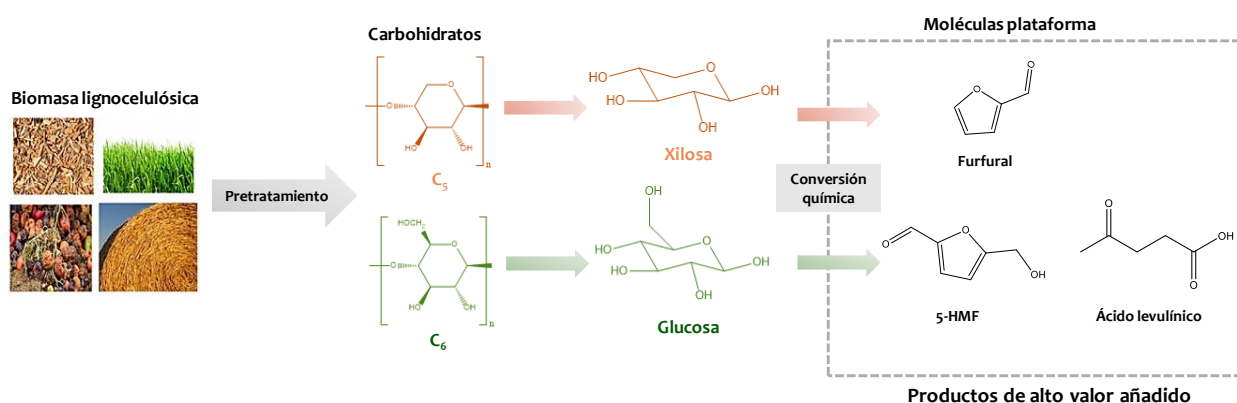


Figura 1.18. Conversión de biomasa lignocelulósica en moléculas plataforma [79].

1.5.3. Obtención y valorización de moléculas plataforma: furfural, 5-HMF, ácido levulínico y ciclopentanona

A continuación, se explica con mayor detalle la obtención de distintas moléculas plataforma y sus principales rutas de valorización.

Entre los productos químicos obtenidos de la xilosa, la producción de **furfural** a partir de biomasa lignocelulósica exclusivamente ha recibido una atención considerable debido a su uso como un producto químico de valor añadido. Sin embargo, los rendimientos a furfural aún son limitados en las tecnologías actuales, y el uso de ácidos minerales homogéneos conlleva problemas en la separación del producto, en la recuperación de los ácidos de manera que no se respetan los principios de la Química Verde. La razón por la que los rendimientos obtenidos no son elevados es porque en medio acuoso se dan reacciones secundarias de polimerización que involucran tanto al furfural, como a los azúcares presentes y a intermedios de reacción. De este modo, se obtienen polímeros solubles y huminas insolubles. Además, el furfural puede sufrir fragmentación para formar moléculas más pequeñas, como ácido fórmico, formaldehído, acetaldehído o ácido láctico. La energía de activación para la deshidratación de xilosa a furfural es mayor que la correspondiente a la descomposición o polimerización de furfural; por lo tanto, las selectividades del producto pueden modificarse cambiando la temperatura de reacción [80].

Una alternativa al uso de catálisis homogénea es el empleo de catalizadores sólidos, que se puedan recuperar fácilmente del medio de reacción. Se han realizado distintos estudios que involucran distintos catalizadores heterogéneos. Otomo y col. obtuvieron una selectividad a furfural del 71% con

una conversión del 88 % a 453 K y 3 h de reacción utilizando la zeolita beta [81]. Del mismo modo, la zeolita H-ZSM-5 muestra rendimientos inferiores (46 %) a 473 K, observándose una clara degradación del furfural a partir de la primera media hora obteniéndose elevadas cantidades de sólidos [82]. También, se han utilizado resinas de intercambio iónico como la Amberlyst-70. En este caso, la conversión de xilosa en fase acuosa es de un 83 % con un rendimiento a furfural del 38 % a las 6 h y 448 K [83].

Otro enfoque para mejorar los procesos actuales de producción de furfural a partir de xilosas es emplear sistemas bifásicos, en los que el furfural formado se extrae continuamente de la capa acuosa ácida mediante un disolvente orgánico hidrófobo. La extracción minimiza la concentración de furfural en la fase acuosa, lo que limita la velocidad de las reacciones secundarias y resulta en mayores rendimientos [84]. Además, la fase acuosa puede separarse fácilmente de la fase orgánica y reciclarse. Un parámetro importante que determina la efectividad del sistema bifásico es el coeficiente de reparto, que es la relación entre la concentración del furfural en la fase orgánica respecto a la de la fase acuosa. A medida que aumenta el coeficiente de reparto, el furfural se extrae más eficazmente a la fase orgánica, lo que generalmente aumenta la selectividad a furfural. Como ejemplos sistemas bifásicos destacan la combinación de agua y metil isobutil cetona (MIBK) o agua y tolueno. Utilizando HY-faujasita como catalizador heterogéneo a 443 K, el rendimiento en el sistema agua/tolueno a furfural es 1.5 veces superior al alcanzado con la mezcla MIBK/agua [85]. En otro estudio, se observan también mejores resultados en este sistema que en el otro, con un rendimiento del 76 % a 413 K con MCM-41-SO₃H como catalizador [86].

El furfural se puede convertir a través de procesos catalíticos (hidrogenación selectiva, oxidación, hidrogenólisis, descarboxilación, condensación aldólica) en un amplio intervalo de compuestos para la obtención de productos de alto valor añadido, así como, biocombustibles o aditivos de los mismos [87]. En la **figura 1.19** se muestra un resumen de la valorización del furfural. Aproximadamente el 60 % del mercado del furfural se utiliza para producir alcohol furfurílico, siendo el tetrahidrofurano y el alcohol tetrahidrofurfurílico otros derivados típicos de este producto. El resto del furfural se utiliza en las industrias de refino de petróleo, farmacéutica, plástica y agroquímica [88]. También se puede utilizar como reactivo en la producción de ciclopentanona, como se detallará más adelante. Además, el furfural es una molécula plataforma para productos químicos y precursores de combustible, como el ácido levulínico y los ésteres de levulinato [84]. También puede ser reactivo en la condensación aldólica para obtener moléculas de mayor tamaño que puedan ser utilizadas en distintos campos como polímeros, lubricantes, sustitutos del diésel mineral, poliésteres,... [89]. Tras una primera descarboxilación, se obtiene el furano que a tras una hidrogenación se produce el THF, conocido como un disolvente ampliamente utilizado. La producción de pentanodiolos se presenta

también como una alternativa muy llamativa a la ruta petroquímica, ya que estos compuestos se pueden utilizar como aditivos de biocombustibles, monómeros para poliésteres o intermedios para obtener productos de mayor valor.

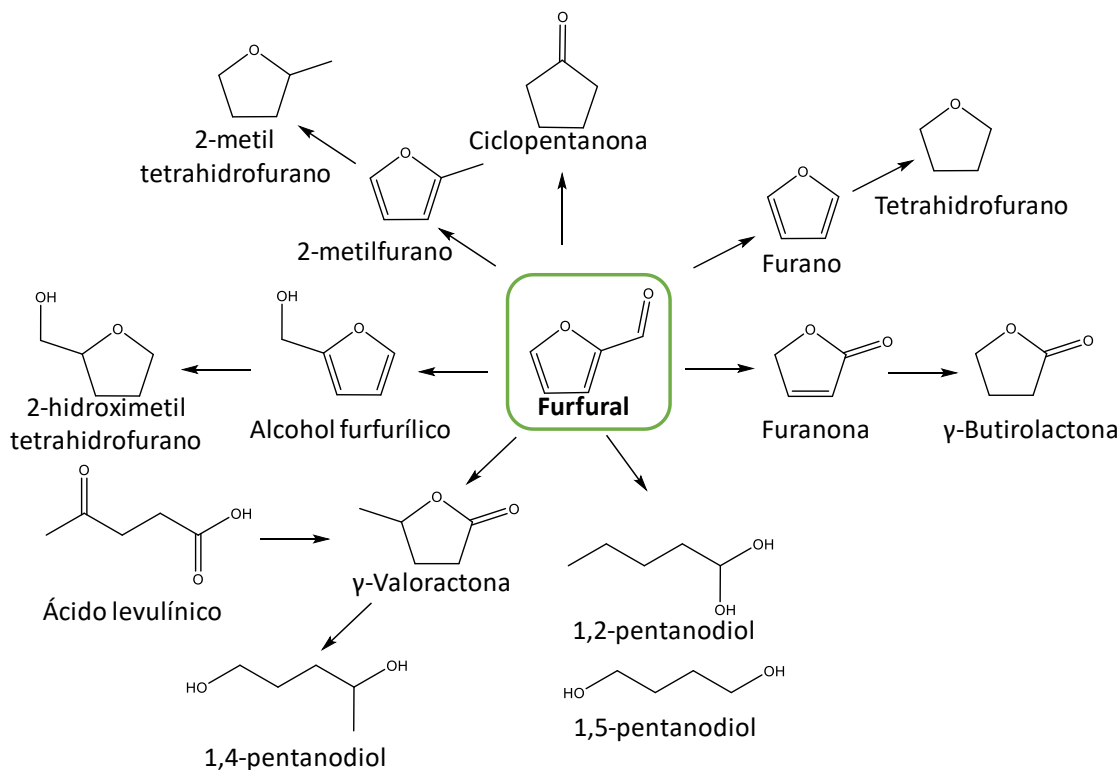


Figura 1.19. Principales productos químicos derivados del furfural [87].

La **ciclopentanona** es un compuesto muy versátil que se puede utilizar en la síntesis de fungicidas, productos químicos de caucho, farmacéuticos, etc. Se produce habitualmente en la industria petroquímica. Sin embargo, dentro de la biorrefinería de 2G se puede obtener a través de la hidrogenación del furfural en condiciones controladas y con los catalizadores adecuados. Así, utilizando 5 % Pt/C y agua como disolvente se consigue un 76.5 % de rendimiento a este producto, después de 30 minutos de reacción, a 433 K y 80 bares de presión de hidrógeno [90]. Yang y col. utilizaron Ni-Cu/SBA-15 como catalizador bifuncional, obteniendo una conversión del furfural del 99 % con una selectividad a ciclopentanona del 62 % a 433 K, tras 4 h de reacción y usando 40 bares de hidrógeno [91]. Fantg y col. por su parte, prepararon un catalizador de nanopartículas de Ru soportado sobre MOF obteniendo conversión completa de furfural con una selectividad superior al 96 % a ciclopentanona tras 2.5 h de reacción (433 K y 40 bares de hidrógeno) [92].

Por otro lado, el **5-HMF** es la molécula plataforma derivada de la deshidratación de la glucosa y de la fructosa. La producción de 5-HMF con altos rendimientos partiendo de celulosa es un desafío, porque se produce su rehidratación durante para dar ácido levulínico y fórmico y también polimeriza en productos de degradación como huminas [93], lo que limita su aplicación como un producto derivado de la biomasa lignocelulósica. Además, es necesario un paso previo de isomerización de glucosa a fructosa para que la reacción se dé favorablemente. Combinando el uso de zeolitas ácidas, como la β , con catálisis homogénea se ha conseguido isomerizar la glucosa a fructosa y da como resultado una selectividad a 5-HMF de un 40 % y a ácido levulínico de un 34 %, a 413 K tras 24 h [94]. La obtención de ácido levulínico en el medio de reacción se puede limitar utilizando disolventes orgánicos. Sin embargo, la solubilidad de los azúcares es muy limitada. Por lo tanto, se ha planteado al igual que en el caso del furfural, utilizar reactores bifásicos de manera que el 5-HMF se va extrayendo continuamente a la fase orgánica reduciéndose la producción de ácido levulínico y los productos de degradación. Los disolventes orgánicos más comunes han sido metil isobutil cetona, dimetilsulfóxido o acetona [95]. Dumesic y col. han obtenido un rendimiento de 5-HMF del 62 % partiendo de glucosa en un reactor bifásico en el que la fase acuosa está totalmente saturada en NaCl y la fase orgánica es 2-sec-butilfenol. Los catalizadores usados son HCl y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [96]. Otro estudio plantea usar como fase acuosa una mezcla de agua y dimeilsulfóxido (DMSO) y como orgánica, MIBK y 2-butanol, alcanzando una selectividad a 5-HMF del 53 % (conversión de glucosa de un 43 %). Se utiliza HCl como catalizador y la temperatura de operación es de 443 K. Sin embargo, se debe evitar el uso de catalizadores homogéneos por lo que, en el mismo trabajo descrito anteriormente, se utilizan materiales heterogéneos. Los mejores resultados se obtienen con $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a 278 K y 2 h partiendo de fructosa, con un rendimiento a 5-HMF del 74 % [97].

La **figura 1.20**. muestra los principales productos químicos (ácidos, aldehídos, alcoholes, aminas) que se pueden obtener a partir del 5-HMF. Destaca la producción del ácido 2,5-furandicarboxílico como alternativa al ácido tereftálico para la producción de poliésteres, junto con el 2,5-dimeltifurano como biocombustible líquido [98]. También es un precursor del Nylon 6, 6 partiendo de la hidrogenación e hidrogenólisis del 1,6-hexanodiol [99]. Además, constituye la principal fuente de obtención del ácido levulínico como se explica a continuación.

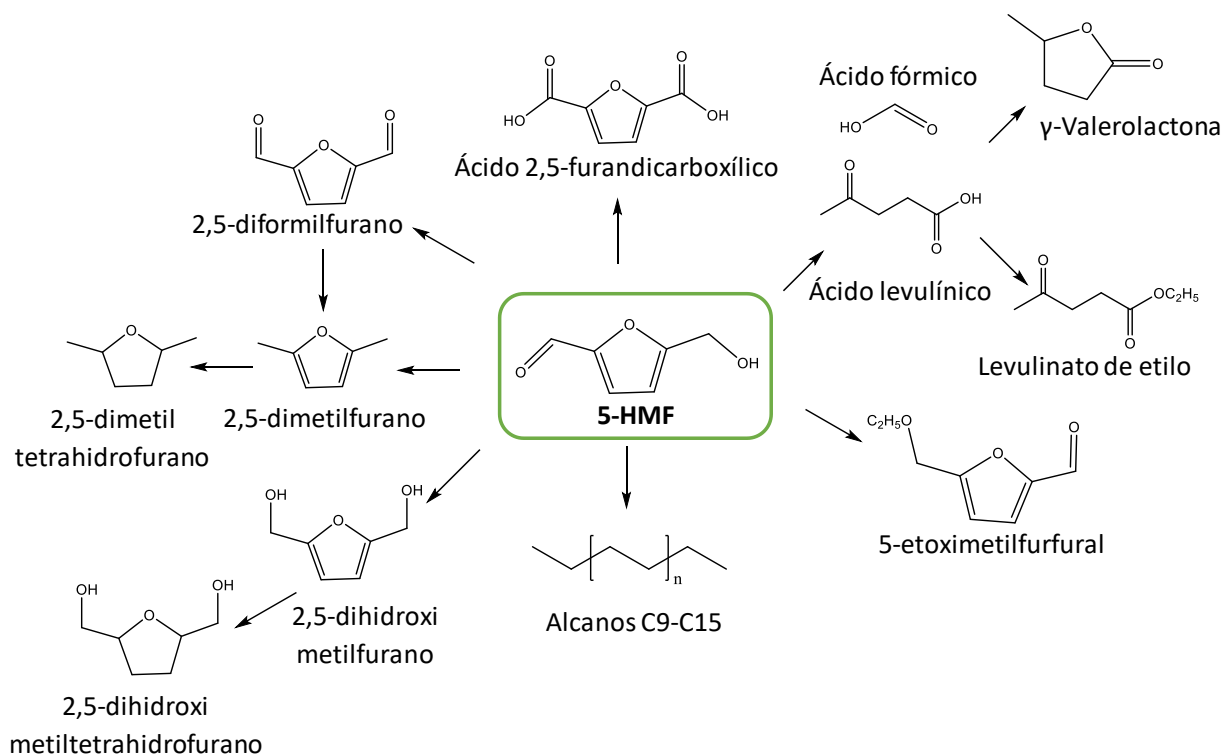


Figura 1.20. Principales productos químicos derivados del 5-HMF [99].

Respecto al **ácido levulínico**, el Departamento de Energía de los Estados Unidos lo ha clasificado como una de las 12 moléculas plataforma más prometedoras y se considera un intermediario orgánico para la síntesis de varios productos químicos para aplicaciones en aditivos de combustibles, fragancias, disolventes, aditivos de aceite, productos farmacéuticos y plastificantes [100]. Respecto a la obtención de ácido levulínico a partir de biomasa destacan principalmente dos vías: (i) a partir del 5-HMF en condiciones ácidas y (ii) a través del furfural alcohol, obtenido tras hidrogenar el furfural.

En cuanto a la hidrólisis ácida, el rendimiento teórico máximo (en masa) a ácido levulínico es de un 64.4 % a partir de hexosas y un 71.6 % partiendo de celulosa. Se obtienen como productos secundarios agua y ácido fórmico [101]. El proceso Biofine se basa en este procedimiento utilizando como catalizador ácido sulfúrico diluido. Consta de dos reactores en serie, en el primero tiene lugar la hidrólisis ácida para obtener intermedios solubles (por ejemplo, 5-HMF). Se utiliza un reactor de flujo pistón a una temperatura de 483-493 K y una presión de 25 bar. El tiempo de residencia es de apenas 12 segundos, dada la rapidez de esta reacción. El segundo reactor es de tanque agitado, la concentración de ácido es la misma que en el primer reactor y las condiciones de operación son menos severas (463-473 K, 14 bar). El tiempo de residencia es superior, 20 minutos. El furfural y otros productos volátiles se eliminan en esta etapa, mientras que los residuos se pasan a un separador. El

ácido levulínico se debe purificar, alcanzando hasta un 98 % de pureza. Respecto al catalizador, se recupera y se reutiliza [102]. Dados los problemas medioambientales largamente descritos en la bibliografía sobre catalizadores homogéneos, numerosos estudios se han centrado en el empleo de catálisis heterogénea. En este respecto, existen limitaciones por lo que aún prevalece el uso de materiales homogéneos y es necesario seguir investigando y desarrollando nuevos materiales. Destacan la elevada adsorción del ácido levulínico sobre las superficies de los catalizadores bloqueando los poros de los mismos y problemas de desactivación al reutilizar los catalizadores en consecutivos ciclos de reacción debido a la deposición de huminas entre otros productos. Como ejemplo, se muestran los resultados de dos trabajos. En el primero de ellos, se utiliza un óxido de grafeno sulfatado y se logra un rendimiento másico del 50 % al ácido levulínico partiendo de glucosa a 473 K y 2 h de reacción [103]. Utilizando el mismo sustrato, Weingarten y col. consiguen un rendimiento del 21.7 % a 433 K y 3 h con Amberlyst-70 [104].

La ruta de obtención del ácido levulínico a partir del furfural consiste en su previa hidrogenación para obtener el furfuril alcohol y posteriormente, se produce la hidrólisis en medio ácido para dar el ácido levulínico. Los rendimientos obtenidos varían desde 83 hasta 93 % molar. Este proceso es atractivo, sin embargo, su aplicación es muy limitada ya que se forman productos indeseados en el medio de reacción. Teniendo en cuenta los precios de los precursores de este proceso (furfural: 700-1500 \$·t⁻¹ y furfuril alcohol: 1500 \$·t⁻¹) [101], se deduce que éste es más caro que el derivado del 5-HMF cuyo precio es 1710 \$·t⁻¹ [105].

El ácido levulínico contiene dos grupos funcionales: cetona y carboxílico. Dada la doble funcionalidad es posible obtener una amplia variedad de productos químicos (**figura 1.21**) [106]. Uno de los compuestos más importantes es la γ -valerolactona ya que se puede usar como disolvente renovable, como aditivo de combustibles o como intermedio para obtener más productos. Sus ésteres constituyen un nuevo grupo de biocombustibles debido a las aceptables densidades energéticas y sus polaridades. Por su lado, el 1,4-pentanodiol se puede utilizar como monómero en la fabricación de poliésteres, así como un intermedio para la preparación de fragancias y lubricantes. El 2-metiltetrahidrofurano se usa como aditivo y comparándolo con el etanol, tiene mayor densidad energética por lo que su uso directo como biocombustible es más recomendable. La síntesis de pirrolidonas a partir de ácido levulínico abre una nueva vía en aplicaciones de disolventes industriales o productos intermedios, entre otras. La obtención de ácido acrílico por este proceso genera compuestos como 1,4- butanodiol o THF [107]. También se puede utilizar como reactivo en la condensación aldólica a través de su grupo carbonilo [100, 108].

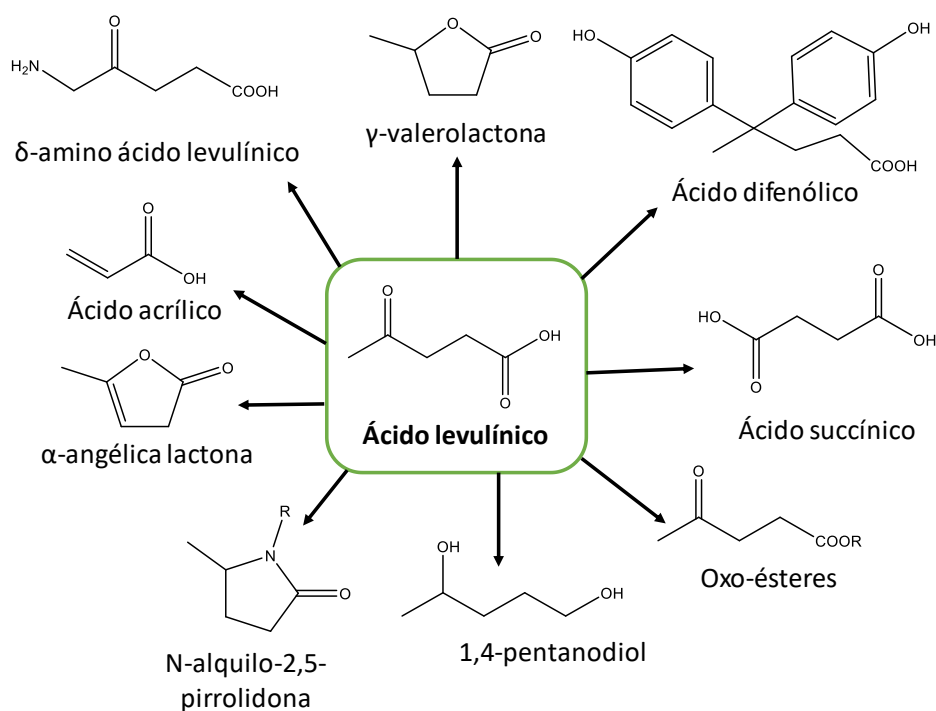


Figura 1.21. Principales productos químicos derivados del ácido levulínico [106].

1.5.4. Condensación aldólica: obtención de aductos de condensación

Se han desarrollado numerosas rutas catalíticas para aumentar la longitud de cadena para la valorización de biomasa en productos de alto valor añadido o como sustitutos de los actuales de diésel y gasolina [109]. En la **figura 1.22** se muestra un resumen de todas las alternativas disponibles. La reacción más ampliamente utilizada para convertir furfural y 5-HMF (como aldehídos más representativos de las biorrefinerías de 2G) en compuestos con mayor número de carbonos, es la condensación aldólica [110].

En esta reacción es necesario que uno de los reactivos usados tenga un H- α , sin embargo, ninguno de los aldehídos mencionados lo posee. Por lo tanto, la presencia de una molécula conectora como una cetona es imprescindible para que la reacción tenga lugar. La acetona ha sido la molécula más estudiada por excelencia. Sin embargo, se produce industrialmente como subproducto en el proceso petroquímico Cumeno mientras que su obtención por rutas derivadas de biomasa (Fermentación ABE, principalmente) está condicionada por la baja selectividad alcanzada [110, 111]. Por lo tanto, es necesario estudiar nuevas alternativas que se puedan obtener en la misma biorrefinería que los aldehídos, reduciendo considerablemente los costes globales del proceso. La ciclopentanona o el ácido levulínico se presentan como potenciales candidatos, existiendo en la actualidad escasos estudios que valoricen su grupo carbonilo en reacciones de condensación aldólica.

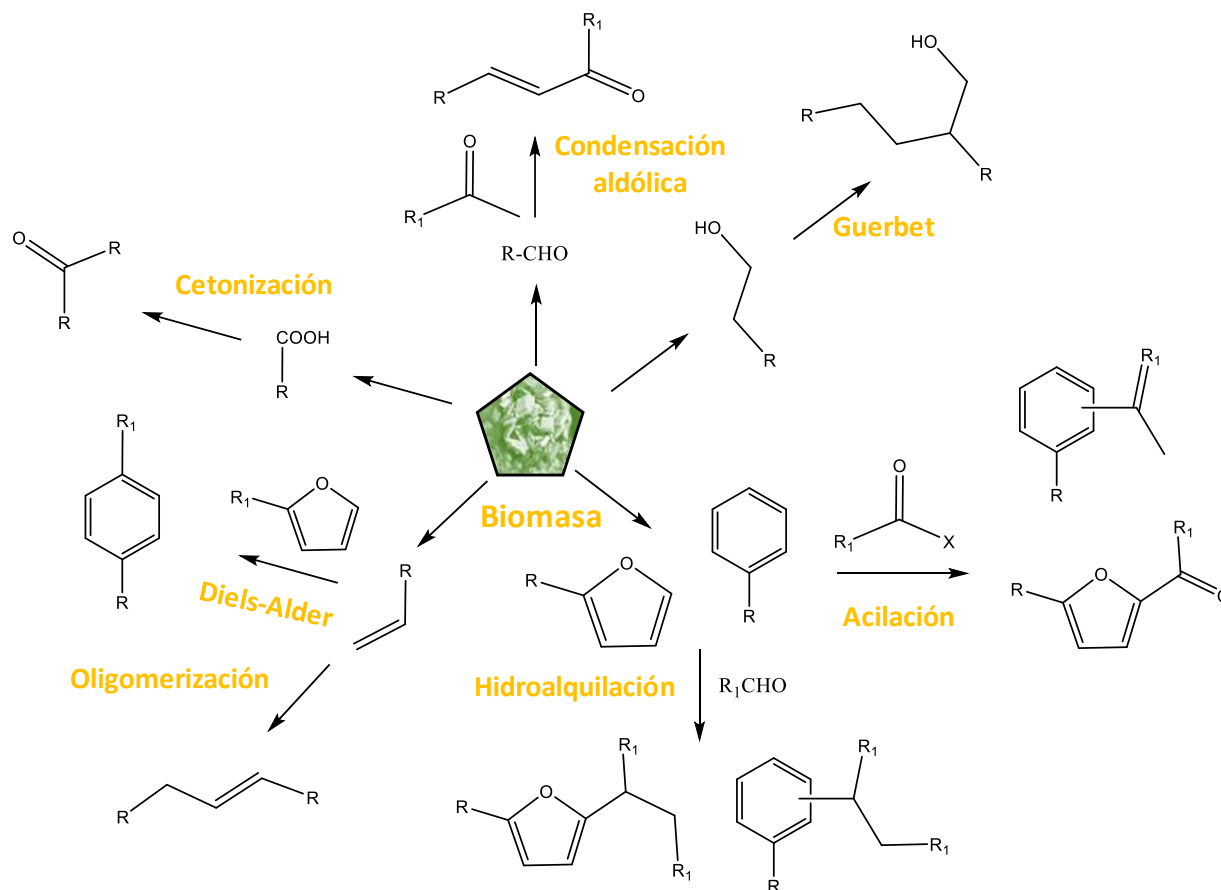


Figura 1.22. Rutas catalíticas de creación de enlaces C-C para la valorización de biomasa [109].

Los estudios iniciales de esta reacción utilizaron catalizadores homogéneos como NaOH. Fakhfakh y col. consiguieron rendimientos de un 50 % utilizando como reactivos de furfural y acetona a temperaturas entre 293 y 313 K en un mezcla homogénea de disolventes: sistema etanol-agua [112]. Del mismo modo, West y col. investigaron la condensación de furfural, metilfurfural y 5-HMF junto con distintas cetonas como acetona, acetol, dihidroxiacetona, 2-hexanona y 3-hexanona. Usaron un sistema bifásico THF/agua y NaCl para alcanzar altos rendimientos por separación de transferencia de fase [113]. Los mejores rendimientos a 298 K (98.9 %) y balances al carbono (98.6 %) se obtuvieron usando furfural y acetona como reactivos. Respecto al sistema 5-HMF y acetona estos parámetros alcanzan los siguientes valores: 87.1 y 89%, respectivamente. Este estudio pone de manifiesto la degradación en medio básico del 5-HMF, formándose ácidos orgánicos que neutralizan consecutivamente el catalizar básico.

Aunque NaOH es una base que se disocia completamente en agua y no es demasiado cara, plantea una serie de problemas como la neutralización del producto, la eliminación de residuos o su posible regeneración. Por lo tanto, los siguientes estudios se centraron en desarrollar catalizadores heterogéneos con el fin de evitar los inconvenientes mencionados anteriormente. En este contexto,

existe un gran número de trabajos relacionados con la catálisis básica, si bien, el uso de catalizadores heterogéneos ácidos está menos estudiado [114]. Se describen brevemente cada uno de los mecanismos de reacción de manera genérica aplicados a catálisis heterogénea, siendo esta parte la principal de esta Tesis Doctoral.

Respecto a la condensación aldólica catalizada por catalizadores básicos, como los óxidos mixtos Mg-Zr y Mg-Al, los cationes metálicos y los aniones oxígeno se alternan para formar una superficie catalítica polar. Los cationes metálicos coordinados se pueden considerar como centros aceptores de pares de electrones débiles (A en la **figura 1.23**), por ejemplo, centros ácidos de Lewis, mientras que los aniones de oxígeno proporcionan centros básicos fuertes que donan de electrones (B en la **figura 1.23**). Para que tenga lugar la reacción, los reactivos se deben adsorber sobre los centros activos. Dicha adsorción tiene lugar al interaccionar el oxígeno del grupo carbonilo con la parte de la superficie receptora de electrones. Después de la adsorción, el primer paso de reacción consiste en abstraer el hidrógeno más ácido del reactivo en cuestión (por ejemplo, el protón unido al átomo de carbono en posición α respecto al grupo carbonilo, presente en la acetona, ciclopentanona o ácido levulínico). Cabe destacar que, aunque los centros básicos (aniones del oxígeno superficial) presentan propiedades donadoras de electrones, el papel que desempeñan en las condensaciones catalizadas por bases es, de hecho, la de centro de naturaleza Brønsted porque debe abstraer un protón. El segundo paso en este mecanismo consiste en la adición del carbanión (enolato) al grupo carbonilo del otro reactivo (furfural o 5-HMF) para formar un nuevo enlace C-C. Después de la desorción del compuesto β -hidroxicarbonilo, la superficie del catalizador está disponible para que la reacción prosiga. Una vez formado este aldol, se deshidrata y se estabiliza originando el compuesto α - β insaturado [115].

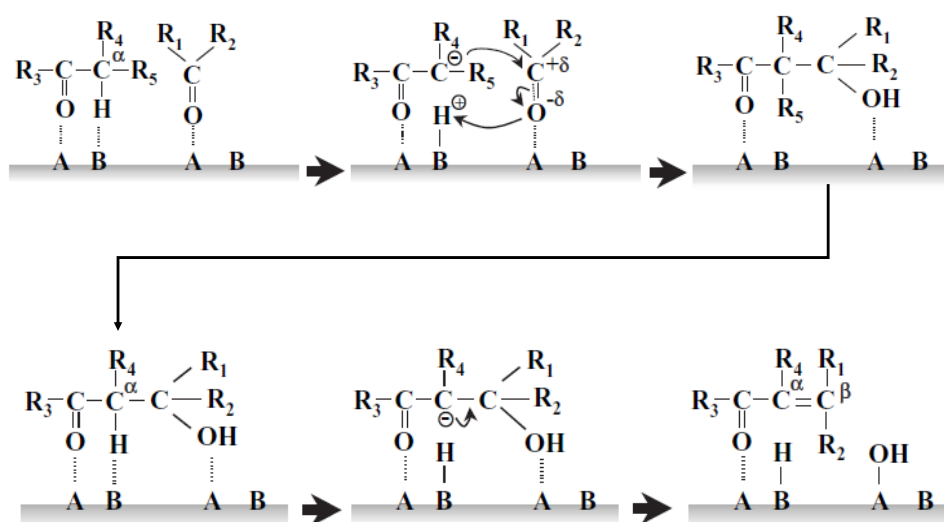


Figura 1.23. Mecanismo de la condensación aldólica catalizada por bases [115].

1. Introducción

A modo de ejemplo, se presenta la **figura 1.24** en la que se puede ver este mecanismo aplicado a la condensación aldólica de 5-HMF y acetona, se estudiará ampliamente en esta Tesis Doctoral. Como se puede observar, se pueden obtener dos moléculas diferentes como productos. La primera de ellas es el resultado de la unión de una molécula del aldehído con una de la cetona, mientras que la segunda surge de la interacción entre el primer producto y otra molécula del aldehído. En función de los reactivos utilizados el primer compuesto contiene entre 8 y 10 átomos de carbono (C_8 , C_9 y C_{10}) y el segundo desde 13 a 15 (C_{13} ó C_{15}).

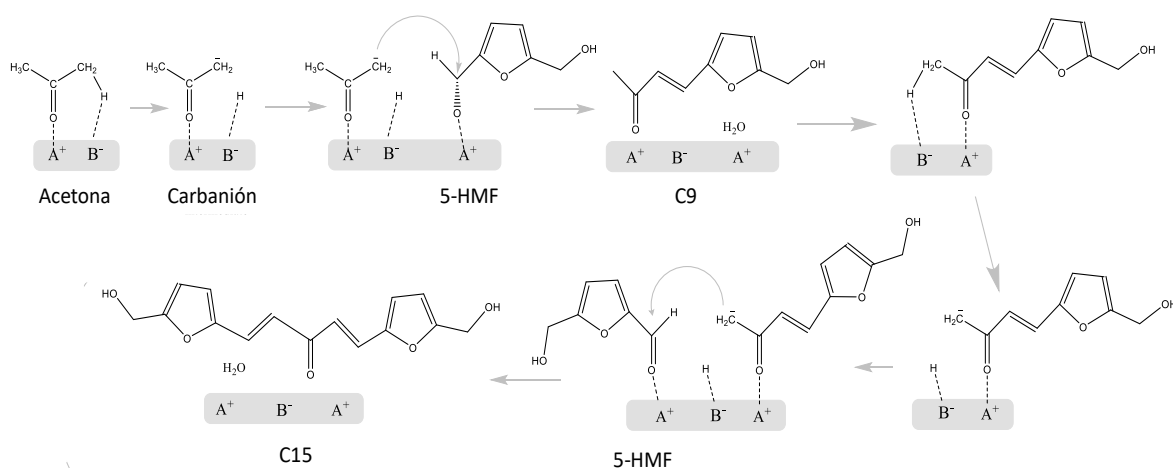


Figura 1.24. Mecanismo de la condensación aldólica de 5-HMF y acetona catalizada por bases (elaboración propia).

En presencia de catalizadores ácidos, la reacción comienza al interactuar el grupo carbonilo de la cetona con el hidrógeno de la superficie catalítica (derivado de los grupos hidroxilo superficiales) formándose un enlace de hidrógeno intermolecular. Esta protonación conduce a la formación del enol y libera β -H al grupo hidroxilo del catalizador quedando la superficie neutra. El grupo carbonilo del aldehído también se activa por la interacción de otro grupo hidroxilo superficial, favoreciendo así el ataque de enol y formando la β -hidroxicetona. Posteriormente, tiene lugar la deshidratación para obtener el producto α, β -insaturado [116]. En la **figura 1.25** se muestra un esquema del mecanismo, en el que A representa los cationes de los metales Si o Al y B los aniones del oxígeno aplicado a zeolitas.

De forma ilustrativa, la **figura 1.26** muestra el mecanismo de reacción de la condensación de ácido levulínico y furfural catalizada por materiales ácidos, objeto de estudio de esta Tesis Doctoral. Existen dos productos de reacción, δ y β - C_{10} ya que el ácido levulínico contiene dos h- α que no son simétricos como en el caso de la acetona o ciclopentanona. Por lo tanto, se forman dos enoles diferentes con la consiguiente obtención de dos productos diferentes, uno ramificado y el otro lineal dando lugar a dos mecanismos de reacción, a y b.

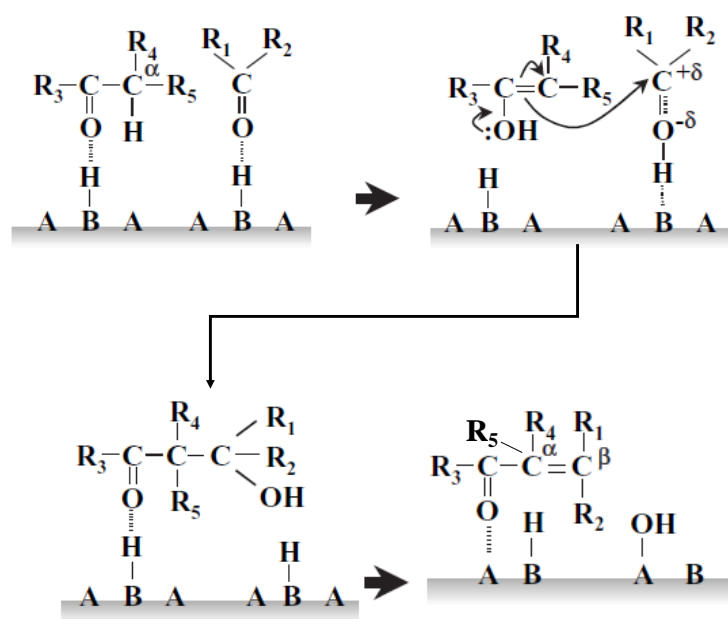


Figura 1.25. Mecanismo de la condensación aldólica catalizada por ácidos [115].

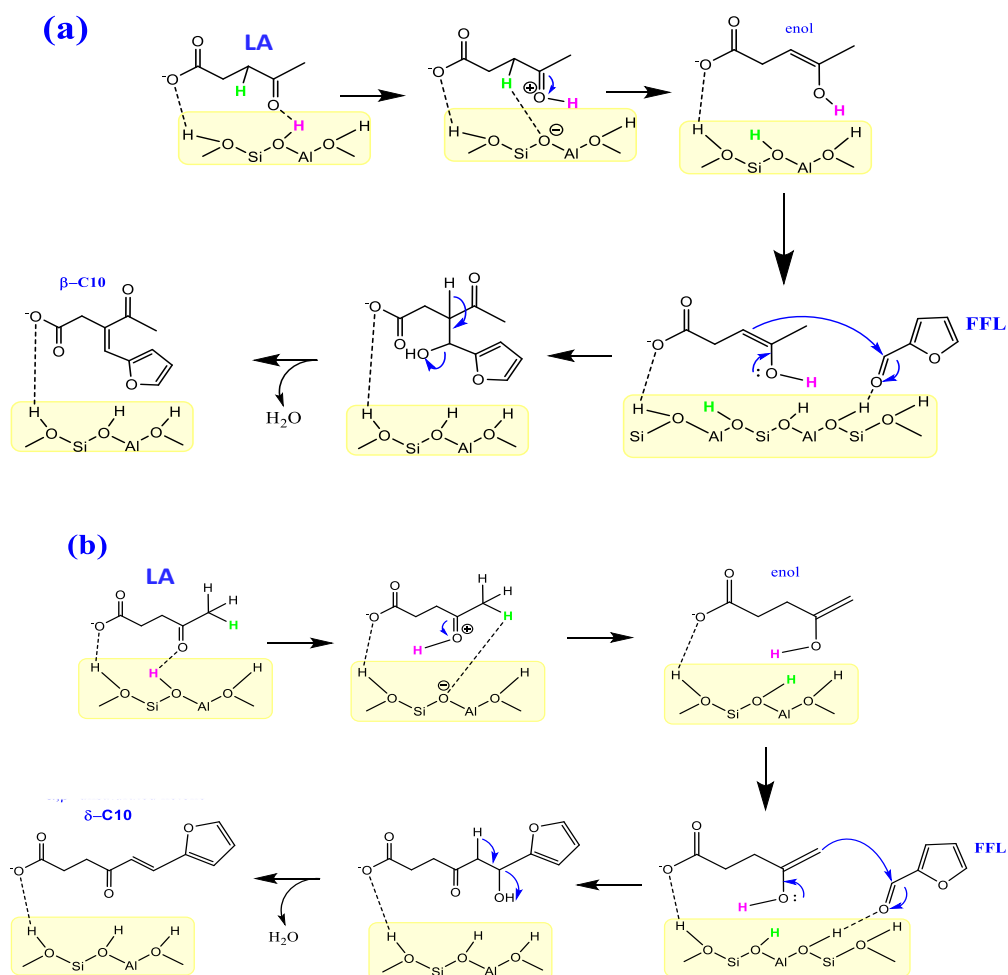


Figura 1.26. Mecanismo de la condensación aldólica de furfural y ácido levulínico catalizada por ácidos (elaboración propia).

1. Introducción

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones teóricas, se muestra la **tabla 1.2** con un resumen de los principales resultados de reacción obtenidos con catalizadores heterogéneos, tanto ácidos como básicos. Dado que los resultados relativos a los productos no se presentan con un único criterio, en la tabla se puede observar si están calculados como selectividad o rendimiento.

Tabla 1.2. Principales resultados de la condensación aldólica de derivados de biomasa. Abreviaturas: furfural (FFL), acetona (ACE), ácido levulínico (LA), ciclopentona (CPO), conversión (conv.), selectividad (select.) y rendimiento (rend.).

Relación (Cetona: Aldehído)	Catalizador	T / K	t / h	Conv. Aldehído / %	Select. ^a o rend. ^b / %		Referencia
					C _{8,9,10}	C _{13,15}	
10:1 ACE:FFL	0.05 K/Sn-MFI	433	0.75	93	77.4 ^a	19.3 ^a	[117]
	Zn-Al óxidos mixtos	323	6	81	66 ^a	26 ^a	[118]
	0.5K-N-BEA	323	2	25.6	36 ^a	2.9 ^a	[119]
	HTC 3:1	373	2	95	72 ^a	23 ^a	[120]
	Cu-BTC Fe-BTC	373	4	2.7 26.2	70 ^a 71 ^a	- 20 ^a	[121]
	Zeolita (HBEA(25))	373	2	38.5	79.5 ^a	16.8 ^a	[122]
1:1 ACE:FFL	Dolomita	373	1	80	15.8 ^a	60 ^a	[123]
	MgO-NaY	358	8	99.6	42.2 ^a	57.1 ^a	[124]
	Mg-Zr Nit-NaY	393	24	38.4 30.2	54.1 ^a 82.1 ^a	45.9 ^a 17.9 ^a	[125]
	Mg-Zr Mg-Al Ca-Zr	323	24	81.4 63.8 35.4	15 ^a 30.7 ^a 12.9 ^a	63 ^a 43 ^a 15.5 ^a	[89]
	Mg-Zr Nit-NaY	393	16	51.4 14.1	56.5 ^a 85.9 ^a	43.5 ^a 14.1 ^a	[125]
	NaY			40.1	72.7 ^a	27.3 ^a	
Acetona como disolvente y 5-HMF	MgAl ₂ O ₄			100	81 ^a	11 ^a	
	CoAl ₂ O ₄	413	7	100	70 ^a	10 ^a	[126]
	ZnAl ₂ O ₄			100	76 ^a	10 ^a	
	Cu/MgAl ₂ O ₄			100	78 ^a	7 ^a	
1:2 CPO:FFL	Mg-Zr	298	7	76.9	-	75.8 ^b	[127]
1.5:1 LA:FFL	ZnO	358	3	35.1	79.4 ^a	-	[116]

1.5.5. Hidrogenación e hidrodeshidrogenación

La última etapa del proceso se basa en eliminar dobles enlaces y reducir el contenido de oxígeno de los aductos de condensación mediante la combinación de reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO). El uso directo de los productos obtenidos en sustitutos del diésel actual es la aplicación más destacada. Sin embargo, hoy en día, se están descubriendo nuevos campos de aplicación como surfactantes o lubricantes si sólo se consigue su hidrogenación [128]. Esta etapa requiere varios pasos para eliminar los átomos de oxígeno presentes en los diferentes grupos funcionales (C=O, C-OH, C-O-C): hidrogenación de las insaturaciones alifáticas (C=C), hidrogenaciones furano-anillo, apertura del anillo heterocíclico y pasos intermedios de deshidratación/ hidrogenación.

La complejidad de esta reacción se incrementa en gran medida debido a las interacciones estéricas de los anillos de furano, que modifican el mecanismo general de las reacciones individuales [129]. Para llevar a cabo esta última fase se trabaja con presiones de hidrógeno elevadas (alrededor de 44 bar) y con temperaturas iniciales entre 393-493 K [130]. Como se ha descrito anteriormente, el hidrógeno necesario para llevar a cabo esta reacción se puede obtener a través de la gasificación de la biomasa, de manera que todas las materias primas tienen un origen renovable.

Además, este tipo de reacción requiere la presencia de metales nobles (Pd, Pt) o Ni, Co, Cu, entre otros, para hidrogenar los enlaces C=O y producir los alcoholes correspondientes. Combinando la presencia del metal con grupos ácidos, se pueden eliminar los átomos de oxígeno presentes en las cetonas, en los ácidos carboxílicos, en los éteres o en las lactonas. La reactividad del enlace C=O en las reacciones de hidrogenación sigue generalmente el siguiente orden: aldehídos>cetonas>ésteres>ácidos carboxílicos.

Estos catalizadores (combinación de ácido + metal) también son especialmente activos en las reacciones de hidrogenación C=C. Respecto al anillo furano presente en todos los derivados de la condensación aldólica al utilizar 5-HMF o furfural como reactivos, existen dos rutas alternativas de hidrodeshidrogenación: (a) apertura del anillo de furano y posterior hidrogenación e hidrodeshidrogenación o (b) hidrogenación para producir derivados de tetrahydrofurano y la subsecuente hidrodeshidrogenación que implica la eliminación de un átomo de oxígeno en forma de éter. En la **figura 1. 27** se visualizan ambas rutas aplicadas al derivado del producto de condensación de 5-HMF y acetona, al cual se le ha eliminado el doble enlace de la cadena lineal [131]. Los derivados del tetrahydrofurano tienen baja reactividad en reacciones de hidratación y deshidratación, por lo que su completa hidrodeshidrogenación requiere condiciones de operación más extremas [132].

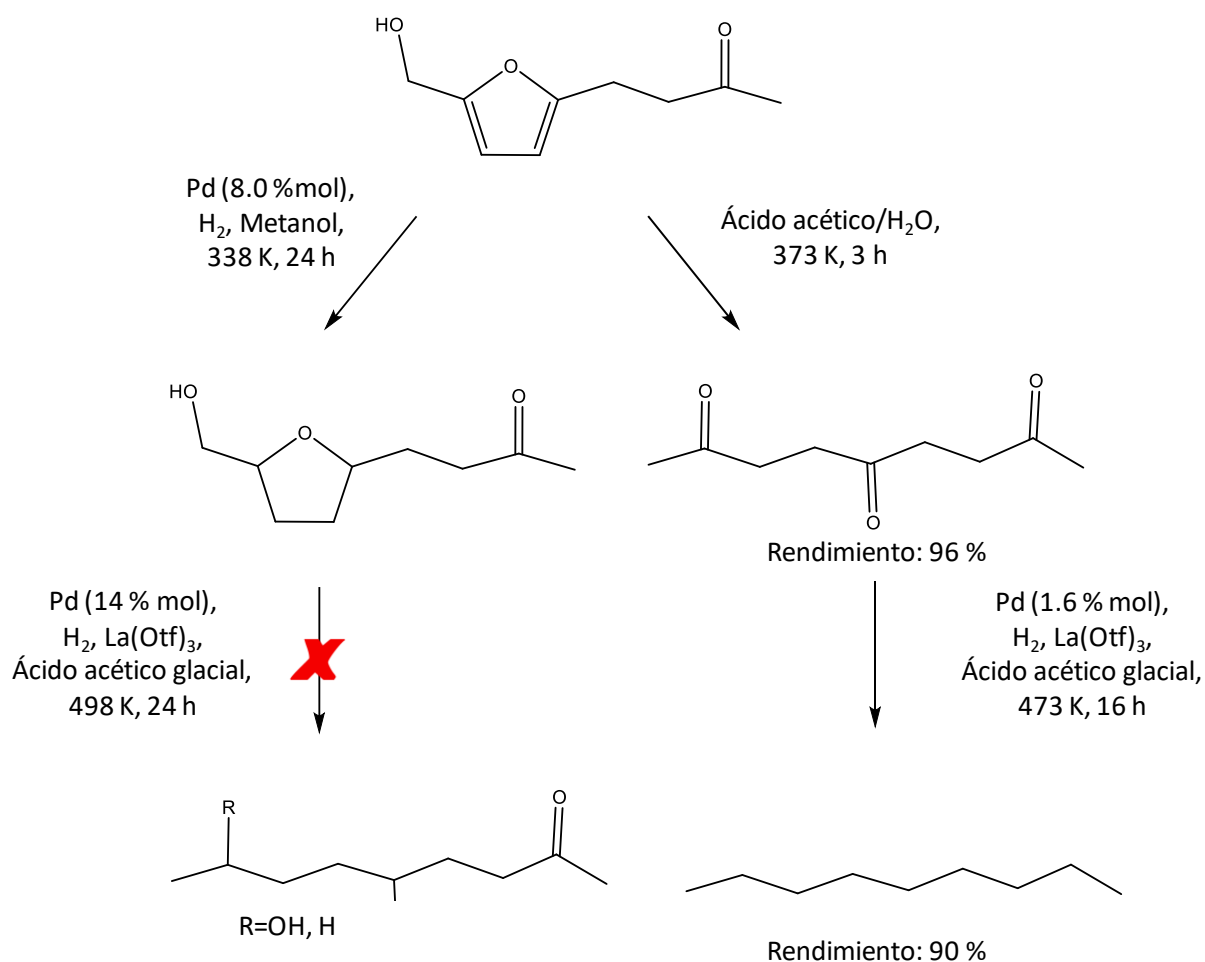


Figura 1.27. Diferentes rutas catalíticas en las reacciones de hidrogenación e hidrodeseoxigenación [131].

Los primeros estudios de esta reacción fueron llevados a cabo por Dumesic y col. utilizando como catalizador $Pt/SiO_2-Al_2O_3$ en un reactor de cuatro fases (entrada gaseosa de hidrógeno, catalizador sólido, alimentación acuosa, alimentación orgánica con hexadecano y los aductos de condensación se reparten proporcionalmente en estas dos últimas fases) a 525 K y 55 bar de H_2 obteniendo alcanos que contienen entre ocho y quince átomos de carbono [114]. Tras sentar las bases de esta reacción, se han sucedido una amplia variedad de trabajos en los que los aductos de condensación derivados de furfural y acetona son los más utilizados como reactivos. En la **tabla 1.3** se presenta un breve resumen de estos trabajos. Cabe mencionar que si se emplean catalizadores bifuncionales tales como Pd/M_xN_yO ($M=Mg, Ca$; $N=Zr, Al$) se pueden llevar a cabo conjuntamente las reacciones de condensación e hidrogenación en fase acuosa (proceso One-Pot) [133, 134].

Tabla 1.3. Principales resultados de la hidrogenación de los aductos de condensación. Abreviaturas: conversión (conv.), presión (P), selectividad (select.) y rendimiento (rend.).

Reactivo	Catalizador	T / K	t / h	P _{H₂} / bar	Conv. / %	Select. ^a o rend. ^b al alcanos / %	Referencia
C8 (ACE:FFL)	1 % Pt/Al ₂ O ₃	493	24	55	95	35 ^a	[130]
	1.8 % Pt/Co ₂ AlO ₄ +	448	20	25	99.9	94.2 ^a	[135]
	5 % Pt/NbOPO ₄						
	5 % Pd/NbOPO ₄	443	24	20	100	94 ^b	[136]
C13 (ACE:FFL)	1 % Pt/Al ₂ O ₃	493	24	55	100	21.5 ^a	[137]
C9 (ACE:5-HMF)	1 % Pd/Al- MCM-41	353	20	40	99	99 ^a	[138]

1.6. Referencias

- [1] V. Smil, *Energy transitions: global and national perspectives*, 2nd ed., ABC-CLIO, Estados Unidos, 2016.
- [2] B. Dudley, *BP statistical review of world energy*, World Petroleum Congress: London, 2017.
- [3] International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook: 2012*, 2012.
- [4] International Energy Agency (IEA), *International energy outlook 2019 with projections to 2050*, 2019.
- [5] Bp plc, *BP Statistical Review of World Energy: 2019*, 2019.
- [6] BP plc, *BP Statistical Review of World Energy: 2016*, 2016.
- [7] International Energy Agency (IEA), *The future of petrochemicals: towards more sustainable plastics and fertilisers*, 2018.
- [8] Comisión Europea, *Marco sobre clima y energía 2030*, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_es, fecha de acceso: octubre, 2019.
- [9] Comisión Europea, *National Energy and Climate Plans (NECPs)*, <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/governance-energy-union/national-energy-climate-plans>, fecha de acceso: septiembre, 2019.
- [10] A. Demirbas, *Biorefineries: for biomass upgrading facilities*, 1st ed., Springer London, Londres, 2010, pp. 75-92.
- [11] E. de Jong, G. Jungmeier, *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, 1st ed., Elsevier, 2015, pp. 3-33.
- [12] R. Ahorsu, F. Medina, M. Constantí, *Significance and challenges of biomass as a suitable feedstock for bioenergy and biochemical production: a review*, *Energies* 11 (2018) 1-19.
- [13] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Willke, I. Skiadas, R. Van Ree, E. de Jong, *Toward a common classification approach for biorefinery systems*, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3 (2009) 534-546.
- [14] B. Kamm, M. Kamm, P.R. Gruber, S. Kromus, *Biorefineries—Industrial Processes and Products, Status Quo and Future Directions*, 1st ed., Wiley -VCH, Alemania, 2006, pp. 1-40.

- [15] R. Van Ree, E. Annevelink, *Status report biorefinery 2007*, 1st ed., Agrotechnology & Food Sciences Group, Holanda, 2007.
- [16] G. Bell, S. Schuck, G. Jungmeier, M. Wellisch, C. Felby, H. Jørgensen, H. Stichnothe, M. Clancy, I. De Bari, S. Kimura, *IEA Bioenergy Task42 Biorefining*, 2014.
- [17] B. Abdullah, S.A.F. Syed Muhammad, Z. Shokravi, S. Ismail, K.A. Kassim, A.N. Mahmood, M.M.A. Aziz, *Fourth generation biofuel: a review on risks and mitigation strategies*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (2019) 37-50.
- [18] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, *Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 578-597.
- [19] A. Mohr, S. Raman, *Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels*, *Energy Policy* 63 (2013) 114-122.
- [20] M.F. Demirbas, *Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review*, *Applied Energy* 86 (2009) S151-S161.
- [21] R.A. Lee, J.M. Lavoie, *From first-to third-generation biofuels: challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity*, *Animal Frontiers* 3 (2013) 6-11.
- [22] M. Canakci, J. Van Gerpen, *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*, *Transactions of the ASAE* 44 (2001) 1429-1436.
- [23] A.K. Azad, M. Rasul, M.M.K. Khan, S.C. Sharma, *Review of non-edible biofuel resources in Australia for second generation (2G) biofuel conversion*, *International Green Energy Conference: China*, 2014.
- [24] Y. Zhang, M. Dube, D. McLean, M. Kates, *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*, *Bioresource Technology* 89 (2003) 1-16.
- [25] S.S. Hassan, G.A. Williams, A.K. Jaiswal, *Lignocellulosic Biorefineries in Europe: Current State and Prospects*, *Trends in Biotechnology* 37 (2019) 231-234.
- [26] K.W. Chew, J.Y. Yap, P.L. Show, N.H. Suan, J.C. Juan, T.C. Ling, D. Lee, J. Chang, *Microalgae biorefinery: high value products perspectives*, *Bioresource Technology* 229 (2017) 53-62.
- [27] A.K. Azad, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, S.C. Sharma, M.A. Hazrat, *Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 331-351.

- [28] H. Li, Z. Liu, Y. Zhang, B. Li, H. Lu, N. Duan, M. Liu, Z. Zhu, B. Si, *Conversion efficiency and oil quality of low-lipid high-protein and high-lipid low-protein microalgae via hydrothermal liquefaction*, *Bioresource Technology* 154 (2014) 322-329.
- [29] L. Brennan, P. Owende, *Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 557-577.
- [30] W.M. Budzianowski, *High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70 (2017) 793-804.
- [31] C.G. Khoo, Y.K. Dasan, M.K. Lam, K.T. Lee, *Algae biorefinery: review on a broad spectrum of downstream processes and products*, *Bioresource Technology* 292 (2019) 1-13.
- [32] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, H.A.S. Aljaafari, *Promising evolution of biofuel generations. Subject review*, *Renewable Energy Focus* 28 (2019) 127-139.
- [33] E.M. Aro, *From first generation biofuels to advanced solar biofuels*, *Ambio* 45 Suppl 1 (2016) S24-S31.
- [34] Z. Anwar, M. Gulfranz, M. Irshad, *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review*, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7 (2014) 163-173.
- [35] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals*, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 8075-8098.
- [36] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review*, *Progress in Energy and Combustion Science* 62 (2017) 33-86.
- [37] P. Harmsen, W. Huijgen, L. Bermudez, R. Bakker, *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*, 2010.
- [38] S. Nanda, J. Mohammad, S.N. Reddy, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, *Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels*, *Biomass Conversion and Biorefinery* 4 (2014) 157-191.
- [39] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Catalytic conversion of biomass to biofuels*, *Green Chemistry* 12 (2010) 1493-1513.

- [40] J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates*, *Catalysis Today* 123 (2007) 59-70.
- [41] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals*, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 7164-7183.
- [42] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*, *Bioresource Technology* 83 (2002) 55-63.
- [43] J.P. Ciferno, J.J. Marano, *Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production*, US Department of Energy. National Energy Technology Laboratory (2002).
- [44] W. Zhang, *Automotive fuels from biomass via gasification*, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 866-876.
- [45] X.T. Li, J.R. Grace, C.J. Lim, A.P. Watkinson, H.P. Chen, J.R. Kim, *Biomass gasification in a circulating fluidized bed*, *Biomass and Bioenergy* 26 (2004) 171-193.
- [46] D. Iribarren, A. Susmozas, F. Petrakopoulou, J. Dufour, *Environmental and exergetic evaluation of hydrogen production via lignocellulosic biomass gasification*, *Journal of Cleaner Production* 69 (2014) 165-175.
- [47] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*, *Chemical Reviews* 106 (2006) 4044-4098.
- [48] E. Kirtay, *Recent advances in production of hydrogen from biomass*, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 1778-1789.
- [49] L. Shen, Y. Gao, J. Xiao, *Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds*, *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 120-127.
- [50] B. Steubing, R. Zah, C. Ludwig, *Life cycle assessment of SNG from wood for heating, electricity, and transportation*, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 2950-2960.
- [51] A. Delparish, A.K. Avci, *Intensified catalytic reactors for Fischer-Tropsch synthesis and for reforming of renewable fuels to hydrogen and synthesis gas*, *Fuel Processing Technology* 151 (2016) 72-100.

- [52] R.G. Santos, A.C. Alencar, *Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: a review*, *International Journal of Hydrogen Energy* (2019), en prensa.
- [53] W. Torres, S.S. Pansare, J.G. Goodwin Jr, *Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas*, *Catalysis Reviews* 49 (2007) 407-456.
- [54] J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, *Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011) 1-33.
- [55] T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, D. Kellogg, *Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62 (2002) 331-349.
- [56] A. Anca-Couce, *Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis*, *Progress in Energy and Combustion Science* 53 (2016) 41-79.
- [57] M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, H. Balat, *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 3147-3157.
- [58] M.F. Demirbas, M. Balat, *Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: a review*, *Journal of Scientific and Industrial Research* 66 (2007) 797-804.
- [59] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, *Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016) 1126-1140.
- [60] A. Demirbas, G. Arin, *An overview of biomass pyrolysis*, *Energy Sources* 24 (2002) 471-482.
- [61] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, J. Bilbao, M. Olazar, *Biomass oxidative flash pyrolysis: autothermal operation, yields and product properties*, *Energy & Fuels* 26 (2012) 1353-1362.
- [62] M.I. Jahirul, M.G. Rasul, A.A. Chowdhury, N. Ashwath, *Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review*, *Energies* 5 (2012) 4952-5001.
- [63] R. French, S. Czernik, *Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production*, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 25-32.
- [64] D.C. Elliott, *Historical developments in hydroprocessing bio-oils*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1792-1815.

- [65] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'connor, *Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst*, *Journal of Catalysis* 247 (2007) 307-327.
- [66] C.R. Vitasari, G.W. Meindersma, A.B. de Haan, *Conceptual process design of an integrated bio-based acetic acid, glycolaldehyde, and acetol production in a pyrolysis oil-based biorefinery*, *Chemical Engineering Research and Design* 95 (2015) 133-143.
- [67] K. Tiilikkala, L. Fagernäs, J. Tiilikkala, *History and use of wood pyrolysis liquids as biocide and plant protection product*, *The Open Agriculture Journal* 4 (2010) 111-118.
- [68] M.R. Haverly, T.C. Schulz, L.E. Whitmer, A.J. Friend, J.M. Funkhouser, R.G. Smith, M.K. Young, R.C. Brown, *Continuous solvent liquefaction of biomass in a hydrocarbon solvent*, *Fuel* 211 (2018) 291-300.
- [69] C. Xu, T. Etcheverry, *Hydro-liquefaction of woody biomass in sub-and super-critical ethanol with iron-based catalysts*, *Fuel* 87 (2008) 335-345.
- [70] I.J. Miller, S.K. Fellows, *Liquefaction of biomass as a source of fuels or chemicals*, *Nature* 289 (1981) 398-399.
- [71] L. Zhang, C.C. Xu, P. Champagne, *Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 969-982.
- [72] X. Wu, J. McLaren, R. Madl, D. Wang, *Sustainable Biotechnology*, 1st ed., Springer, Estados Unidos, 2010, pp. 19-41.
- [73] F.R. Amin, H. Khalid, H. Zhang, S. Rahman, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, *Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion*, *Amb Express* 7 (2017) 72.
- [74] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 3713-3729.
- [75] W.C. Tu, J.P. Hallett, *Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass*, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 20 (2019) 11-17.
- [76] S. Devi, A. Dhaka, J. Singh, *Acid and alkaline hydrolysis technologies for bioethanol production: an overview*, *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science* 4 (2016) 94-106.

- [77] G. Shahbazi, B. Zhang, *Bioalcohol Production*, 1st ed., Elsevier, Estados Unidos, 2010, pp. 143-158.
- [78] J. Zhang, B. Zhang, J. Zhang, L. Lin, S. Liu, P. Ouyang, *Effect of phosphoric acid pretreatment on enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose*, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 613-619.
- [79] N. Aljammal, C. Jabbour, J.W. Thybaut, K. Demeestere, F. Verpoort, P.M. Heynderickx, *Metal-organic frameworks as catalysts for sugar conversion into platform chemicals: state-of-the-art and prospects*, *Coordination Chemistry Reviews* 401 (2019) 1-24.
- [80] S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels*, *Current Opinion in Chemical Engineering* 1 (2012) 218-224.
- [81] R. Otomo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *Beta zeolite: a universally applicable catalyst for the conversion of various types of saccharides into furfurals*, *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 4001-4007.
- [82] R. O'Neill, M.N. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Kinetics of aqueous phase dehydration of xylose into furfural catalyzed by ZSM-5 zeolite*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4300-4306.
- [83] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M. Güemez, P. Arias, *Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen*, *Bioresource Technology* 102 (2011) 7478-7485.
- [84] E.I. Gürbüz, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents*, *ChemSusChem* 5 (2012) 383-387.
- [85] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts*, *Industrial Crops and Products* 7 (1998) 95-99.
- [86] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts*, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 414-423.
- [87] X. Li, P. Jia, T. Wang, *Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals*, *ACS Catalysis* 6 (2016) 7621-7640.
- [88] K.J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, 1st ed., Elsevier, Londres, 2000.
- [89] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides*, *Applied Catalysis B: Environmental* 113 (2012) 201-211.

- [90] M. Hronec, K. Fulajtarová, *Selective transformation of furfural to cyclopentanone*, *Catalysis Communications* 24 (2012) 100-104.
- [91] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, *Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni–Cu bimetallic catalysts*, *Green Chemistry* 15 (2013) 1932-1940.
- [92] R. Fang, H. Liu, R. Luque, Y. Li, *Efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to cyclopentanone using Ru catalysts*, *Green Chemistry* 17 (2015) 4183-4188.
- [93] D. Garcés, E. Díaz, S. Ordóñez, *Aqueous phase conversion of hexoses into 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in the presence of hydrochloric acid: mechanism and kinetics*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (2017) 5221-5230.
- [94] D. Garcés, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Aqueous-Phase Transformation of Glucose into Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid by Combining Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, *ChemSusChem* 12 (2019) 924-934.
- [95] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites*, *Applied Catalysis A: General* 145 (1996) 211-224.
- [96] Y.J. Pagán-Torres, T. Wang, J.M.R. Gallo, B.H. Shanks, J.A. Dumesic, *Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of Lewis and Brønsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with an alkylphenol solvent*, *ACS Catalysis* 2 (2012) 930-934.
- [97] B. Saha, M.M. Abu Omar, *Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents*, *Green Chemistry* 16 (2014) 24-38.
- [98] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, *5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications*, *Green Chemistry* 13 (2011) 754-793.
- [99] B.C. Makhubela, J. Darkwa, *The role of noble metal catalysts in conversion of biomass and bio-derived intermediates to fuels and chemicals*, *Johnson Matthey Technology Review* 62 (2018) 4-31.
- [100] F.D. Pileidis, M.M. Titirici, *Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass*, *ChemSusChem* 9 (2016) 562-582.

- [101] C. Antonetti, D. Licursi, S. Fulignati, G. Valentini, A.M. Raspolli Galletti, *New frontiers in the catalytic synthesis of levulinic acid: from sugars to raw and waste biomass as starting feedstock*, *Catalysts* 6 (2016) 1-29.
- [102] D.J. Hayes, S. Fitzpatrick, M.H.B. Hayes, J.R.H. Ross, *Biorefineries-Industrial Processes and Products, Status Quo and Future Directions*, 1st ed., Wiley-VCH, Alemania, 2006, pp. 139-164.
- [103] P.P. Upare, J.W. Yoon, M.Y. Kim, H.Y. Kang, D.W. Hwang, Y.K. Hwang, H.H. Kung, J.S. Chang, *Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts*, *Green Chemistry* 15 (2013) 2935-2943.
- [104] R. Weingarten, W.C. Conner, G.W. Huber, *Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst*, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7559-7574.
- [105] A.H. Motagamwala, K. Huang, C.T. Maravelias, J.A. Dumesic, *Solvent system for effective near-term production of hydroxymethylfurfural (HMF) with potential for long-term process improvement*, *Energy & Environmental Science* 12 (2019) 2212-2222.
- [106] L.T. Mika, J.M. Tukacs, G. Stelén, G. Pátzay, D. Havasi, *Recycling of sulfuric acid in the valorization of biomass residues*, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* (2017) 283-287.
- [107] Z. Xue, Q. Liu, J. Wang, T. Mu, *Valorization of levulinic acid over non-noble metal catalysts: challenges and opportunities*, *Green Chemistry* 20 (2018) 4391-4408.
- [108] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Base-catalyzed condensation of levulinic acid: a new biorefinery upgrading approach*, *ChemCatChem* 8 (2016) 1490-1494.
- [109] H. Li, A. Riisager, S. Saravanamurugan, A. Pandey, R.S. Sangwan, S. Yang, R. Luque, *Carbon-increasing catalytic strategies for upgrading biomass into energy-intensive fuels and chemicals*, *ACS Catalysis* 8 (2018) 148-187.
- [110] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *Recent development of production technology of diesel- and jet-fuel-range hydrocarbons from inedible biomass*, *Fuel Processing Technology* 193 (2019) 404-422.
- [111] H. Azimi, H. Tezel, J. Thibault, *Optimization of the in situ recovery of butanol from ABE fermentation broth via membrane pervaporation*, *Chemical Engineering Research and Design* 150 (2019) 49-64.

- [112] N. Fakhfakh, P. Cognet, M. Cabassud, Y. Lucchese, M.D. de Los Ríos, *Stoichio-kinetic modeling and optimization of chemical synthesis: Application to the aldolic condensation of furfural on acetone*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 349-362.
- [113] R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, *Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 296 (2008) 18-27.
- [114] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, *Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates*, *Science* 308 (2005) 1446-1450.
- [115] I.D. Cosimo, *Encyclopedia of Catalysis*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Estados Unidos, 2010, pp. 1-16.
- [116] G. Liang, A. Wang, X. Zhao, N. Lei, T. Zhang, *Selective aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO*, *Green Chemistry* 18 (2016) 3430-3438.
- [117] W. Li, M. Su, T. Zhang, Q. Ma, W. Fan, *Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over potassium-promoted Sn-MFI catalyst*, *Fuel* 237 (2019) 1281-1290.
- [118] L. Smoláková, L. Dubnová, J. Kocík, J. Endres, S. Daniš, P. Prielcel, L. Čapek, *In-situ characterization of the thermal treatment of Zn-Al hydrotalcites with respect to the formation of Zn/Al mixed oxide active in aldol condensation of furfural*, *Applied Clay Science* 157 (2018) 8-18.
- [119] O. Kikhtyanin, R. Bulánek, K. Frolich, J. Čejka, D. Kubička, *Aldol condensation of furfural with acetone over ion-exchanged and impregnated potassium BEA zeolites*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 424 (2016) 358-368.
- [120] L. Hora, O. Kikhtyanin, L. Čapek, O. Bortnovskiy, D. Kubička, *Comparative study of physico-chemical properties of laboratory and industrially prepared layered double hydroxides and their behavior in aldol condensation of furfural and acetone*, *Catalysis Today* 241 (2015) 221-230.
- [121] O. Kikhtyanin, D. Kubička, J. Čejka, *Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalysts*, *Catalysis Today* 243 (2015) 158-162.
- [122] O. Kikhtyanin, V. Kelbichová, D. Vitvarová, M. Kubů, D. Kubička, *Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites*, *Catalysis Today* 227 (2014) 154-162.

- [123] R.E. O'Neill, L. Vanoye, C. De Bellefon, F. Aiouache, *Aldol-condensation of furfural by activated dolomite catalyst*, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 46-56.
- [124] X.M. Huang, Q. Zhang, T.J. Wang, Q.-y. Liu, L.L. Ma, Q. Zhang, *Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY*, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 40 (2012) 973-978.
- [125] W. Shen, G.A. Tompsett, K.D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W.C. Conner, S.M. Auerbach, G.W. Huber, *Liquid phase aldol condensation reactions with MgO-ZrO₂ and shape-selective nitrogen-substituted NaY*, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 57-68.
- [126] K. Pupovac, R. Palkovits, *Cu/MgAl₂O₄ as bifunctional catalyst for aldol condensation of 5-hydroxymethylfurfural and selective transfer hydrogenation*, *ChemSusChem* 6 (2013) 2103-2110.
- [127] M. Hronec, K. Fulajtárova, T. Liptaj, M. Štolcová, N. Prónayová, T. Soták, *Cyclopentanone: a raw material for production of C₁₅ and C₁₇ fuel precursors*, *Biomass and Bioenergy* 63 (2014) 291-299.
- [128] S. Shylesh, A.A. Gokhale, C.R. Ho, A.T. Bell, *Novel strategies for the production of fuels, lubricants, and chemicals from biomass*, *Accounts of Chemical Research* 50 (2017) 2589-2597.
- [129] J. Lee, Y. Xu, G.W. Huber, *High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates*, *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013) 98-107.
- [130] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Hydrodeoxygenation of acetone-furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental* 160-161 (2014) 436-444.
- [131] A.D. Sutton, F.D. Waldie, R. Wu, M. Schlaf, A. Louis III, J.C. Gordon, *The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes*, *Nature Chemistry* 5 (2013) 428.
- [132] Y. Nakagawa, S. Liu, M. Tamura, K. Tomishige, *Catalytic total hydrodeoxygenation of biomass-derived polyfunctionalized substrates to alkanes*, *ChemSusChem* 8 (2015) 1114-1132.
- [133] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Performance of bifunctional Pd/M_xN_yO (M=Mg, Ca; N=Zr, Al) catalysts for aldolization-hydrogenation of furfural-acetone mixtures*, *Catalysis Today* 164 (2011) 451-456.
- [134] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *One-pot aldol condensation and hydrodeoxygenation of biomass-derived carbonyl compounds for biodiesel synthesis*, *ChemSusChem* 7 (2014) 2816-2820.

- [135] W. Xu, Q. Xia, Y. Zhang, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, *Effective production of octane from biomass derivatives under mild conditions*, *ChemSusChem* 4 (2011) 1758-1761.
- [136] Q.N. Xia, Q. Cuan, X.H. Liu, X.Q. Gong, G.Z. Lu, Y.Q. Wang, *Pd/NbOPO₄ multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans*, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 9755-9760.
- [137] L. Faba, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, *Hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adducts to tridecane over platinum catalysts*, *Catalysis Today* 269 (2016) 132-139.
- [138] M. Chatterjee, K. Matsushima, Y. Ikushima, M. Sato, T. Yokoyama, H. Kawanami, T. Suzuki, *Production of linear alkane via hydrogenative ring opening of a furfural-derived compound in supercritical carbon dioxide*, *Green Chemistry* 12 (2010) 779-782.



2. OBJETIVOS

Esta Tesis se enmarca en el contexto general de aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica como materia prima para producir precursores de compuestos y aditivos de combustibles a partir de una fuente renovable, alternativa a la actual petroquímica. Los procesos en fase acuosa son una de las alternativas más prometedoras para este fin, debido a las condiciones suaves de operación y la amplia variabilidad y disponibilidad de la biomasa que puede utilizarse, lo que los hace interesantes, tanto a nivel técnico como económico.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la profundización en las reacciones de condensación aldólica e hidrogenación de los condensados estudiando la **actividad** y la **estabilidad** de los catalizadores y maximizando el **rendimiento** a los productos deseados. Estas dos reacciones representan las dos etapas principales de la valorización en fase líquida de la biomasa hemicelulósica, estando precedidas por la hidrólisis y deshidratación que permite obtener las moléculas plataforma utilizadas en este trabajo: furfural, 5-HMF, ciclopentanona y ácido levulínico. A continuación, se detallan los objetivos particulares que permiten alcanzar el objetivo final enmarcado dentro de los proyectos nacionales de investigación: CTQ2014-52956-C3-1-R y CTQ2017-89443-C3-2-R; y en el proyecto regional financiado por el Gobierno del Principado de Asturias: IDI/2018/000116.

CONDENSACIÓN ALDÓLICA

Condensación aldólica de 5-HMF y acetona

El objetivo de este capítulo es el estudio de la obtención de compuestos de 9 y 15 átomos de carbono a partir del aldehído mayoritario derivado de la deshidratación de hexosas: 5-HMF. En concreto, se estudiará el proceso en **discontinuo**, analizando de forma comparativa la actividad catalítica de dos óxidos mixtos (Mg-Zr y Mg-Al) en función de diferentes condiciones de operación (temperatura, carga catalítica y relaciones iniciales de reactivos). Los resultados experimentales se ajustarán a un modelo cinético que responda al mecanismo planteado. Finalmente, se pretende analizar la estabilidad de estos materiales, realizándose ciclos de reutilización y aplicando diferentes

técnicas de caracterización para la identificación de las causas de desactivación. Los resultados de este objetivo se muestran en el Capítulo 4.

Condensación aldólica de furfural y ciclopentanona

El objetivo de este apartado (capítulo 5, el más extenso de la Tesis) es analizar la viabilidad de utilizar **ciclopentanona** como molécula de unión, en sustitución de la acetona (compuesto más ampliamente empleado para este fin). Esta modificación supone un ahorro en el proceso productivo, ya que la ciclopentanona puede obtenerse a partir del furfural en un proceso renovable. Además, los compuestos obtenidos constituyen una fuente de productos químicos con multitud de aplicaciones.

En primer lugar, el objetivo se centrará en un estudio de la reacción en discontinuo, optimizando las condiciones de reacción en función de los parámetros típicos de este tipo de procesos (temperatura, relación de reactivos). Ante los resultados experimentales, se plantea un segundo objetivo, centrado en la optimización del **disolvente** para maximizar simultáneamente la **actividad catalítica** y la **solubilidad** de los productos. Una vez seleccionado el óptimo (combinando resultados experimentales con software de simulación), en este caso un sistema binario, se introduce el estudio de la relación de ambos disolventes como parámetro a optimizar. Los resultados experimentales serán ajustados a un modelo cinético propuesto y verificado para todas las condiciones estudiadas.

El último objetivo de este bloque implica un cambio de configuración, estudiando la condensación en un **reactor continuo de flujo pistón**. Además de verificar si las condiciones optimizadas en discontinuo son las óptimas para la reacción en continuo, este estudio se centrará en el análisis de estabilidad, proponiendo condiciones de reacción que minimicen la desactivación, en base a estudios a diferentes pHs, identificando la relevancia de sales en el medio de reacción.

Condensación aldólica de furfural y ácido levulínico

El último objetivo referido a reacciones de condensación (capítulo 7) es abordar la condensación aldólica mediante catálisis ácida, introduciendo el **ácido levulínico**, compuesto obtenido mediante la degradación del 5-HMF, como reactivo que aporta el grupo carbonilo. En este caso, se plantea el uso de diferentes zeolitas como materiales microporosos. Al estudio de optimización de los parámetros de reacción para maximizar conversión y selectividad a los productos deseados, se une el estudio de diferentes métodos de pasivación del grupo carboxilo del ácido levulínico, para evitar reacciones no deseadas.

HIDROGENACIÓN

Los objetivos referidos a este último bloque se centran en la eliminación de las insaturaciones alifáticas y cíclicas de las moléculas obtenidas anteriormente. Esta etapa permite obtener los productos finales deseados, con las propiedades adecuadas para su uso industrial como surfactantes, lubricantes o aditivos de combustibles.

Dados los resultados anteriores, los estudios se centrarán en la hidrogenación de los productos de condensación de furfural y ciclopentanona (máxima selectividad a un producto de cadena larga, C₁₅). Se proponen diferentes **catalizadores bifuncionales**, combinando metales, soportes y cargas metálicas. Además, se analizará la influencia del disolvente en la distribución de productos. Inicialmente, se abordará el estudio en discontinuo, con el objetivo final de llevar a configuración de lecho fijo los resultados optimizados. Como en los apartados anteriores, los resultados experimentales se ajustarán a un modelo cinético, proponiendo un mecanismo de reacción que justifique, junto con la caracterización de los materiales, la diferente actividad de los catalizadores estudiados. Los resultados de este objetivo se detallan en el capítulo 6.



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- 3.1. *Preparación de catalizadores*
- 3.2. *Técnicas de caracterización de materiales utilizados*
- 3.3. *Equipos de reacción y análisis*
- 3.4. *Predicción de solubilidades: COSMO-RS*
- 3.5. *Referencias*

En este capítulo se resume la metodología experimental utilizada en la síntesis y caracterización de catalizadores, tanto frescos como usados; así como, los dispositivos experimentales utilizados en las distintas reacciones. Finalmente, se describe brevemente el empleo del software COSMOthermX para la predicción de solubilidades de los productos de condensación.

3.1. Preparación de catalizadores

Las reacciones de condensación aldólica e hidrogenación (HD) se han llevado a cabo utilizando distintos catalizadores tanto comerciales como sintetizados en el laboratorio. A continuación, se detalla cómo se han preparado y los pasos seguidos.

3.1.1. Catalizadores utilizados en la condensación aldólica

En esta reacción se han empleado tanto catalizadores ácidos como básicos. Respecto a los primeros, se han usado zeolitas como materiales microporosos. En la nomenclatura de los mismos, el número que va entre paréntesis hace referencia a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada una de ellas. Han sido suministradas por Zeolyst Internacional y se han utilizado tres ejemplares con distintas estructuras y dos con la misma morfología, pero distinta acidez: ZSM-5 (23), ZSM-5 (80), Beta (25) y Mordenita (20). Las zeolitas se someten a un proceso de calcinación en aire para descomponer los iones amonio y obtener la forma protonada del material [1]. La rampa utilizada fue de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ y se mantiene durante 12 h a 823 K en mufla.

En cuanto a los catalizadores básicos, se han utilizado mayoritariamente óxidos mixtos: Mg-Zr y Mg-Al. Existen numerosas referencias bibliográficas en las que se indica que tienen considerable actividad catalítica para diferentes reacciones [2-6]. Su síntesis se basa en el método de coprecipitación de distintas sales precursoras con las siguientes etapas en común: precipitación, envejecimiento, filtrado, lavado, secado, tamizado y calcinado. A continuación, se detalla, paso a paso,

el protocolo de síntesis para cada uno de ellos, preparando un lote de 1 L de volumen, de manera que se obtenía suficiente material para llevar a cabo las reacciones de cada capítulo.

Óxido mixto de Magnesio y Zirconio (MgO-ZrO₂)

Este catalizador se ha preparado siguiendo la técnica sólido-gel propuesta por Aramendía y colaboradores [7]. Para su síntesis se han utilizado las siguientes sales precursoras: Mg(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich, 98 %), ZrO(NO₃)₂ (Sigma Aldrich, 99 %) y NaOH (Panreac, 98 %) o KOH (Panreac, 98 %). Inicialmente, se disuelven 50.9 g de nitrato de magnesio y 4.04 g de nitrato de zirconio en un litro de agua destilada, lo que supone una relación Mg/Zr=4. La mezcla se agita a temperatura ambiente y se le agrega hidróxido de sodio (25 % en peso) hasta alcanzar un pH de 10, observándose cómo se forma una fase sólida blanquecina. El gel obtenido se envejece a 353 K durante 24 h y, posteriormente, se filtra y se lava hasta obtener un pH de 7 con el fin de eliminar los iones Na⁺ o K⁺ que hayan podido quedar retenidos sobre la superficie del catalizador. El gel obtenido se seca a 373 K durante 24 h y se tamiza para obtener un tamaño de partícula homogéneo (50 – 80 μm para los experimentos en discontinuo y 250 – 355 μm para los de continuo). Finalmente, se calcina el sólido con un flujo de helio en exceso con una rampa de temperatura de 5 K min⁻¹ y se mantiene durante 3 h a 873 K.

Óxido mixto de Magnesio y Aluminio (MgO-Al₂O₃)

La síntesis de este óxido se basó en la técnica de co-precipitación a sobresaturación controlada con ultrasonidos, recogido en la bibliografía [8]. En la preparación del mismo se ha empleado distintos reactivos: Mg(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich, 98 %), Al(NO₃)₃·9H₂O (Sigma Aldrich, 98 %) que aportan los cationes a la estructura, K₂CO₃ (Sigma Aldrich, 99 %) y Na₂CO₃ (Panreac, 99 %), para las disoluciones con el anión interlamina y NaOH (Panreac, 98 %). Se emplea un reactor de vidrio encamisado con agua destilada suspendido en un baño de ultrasonidos. Se añade gota a gota 200 mL de una disolución 1 M de Mg y Al, en proporción molar 3:1 sobre 133 mL de disolución acuosa 0.2 M de K₂CO₃. El pH se mantuvo constante en un valor de 10 añadiendo NaOH 1.6 M a temperatura ambiente con agitación (300 rpm). La mezcla se somete a un proceso de envejecimiento a 353 K durante 24 h en un baño con leve agitación. El sólido se filtra y se centrifuga para eliminar resto de sales o iones Na⁺, y se tamiza (50 – 80 μm para los experimentos en discontinuo y 250 – 355 μm para los de continuo). La hidrotalcita así obtenida se somete a un proceso de calcinación en flujo de aire en exceso con una rampa de temperatura de 5 K·min⁻¹ y se mantiene durante 5 h a 973 K. Debido a este tratamiento térmico, la estructura cristalina de la hidrotalcita se rompe, dando lugar a un óxido mixto con irregularidades en las que se sitúan los centros activos.

3.1.2. Catalizadores utilizados en la hidrogenación de los aductos de condensación

En estas reacciones se han utilizado catalizadores bifuncionales (metal + acidez) tanto comerciales como sintetizados en el laboratorio. Los soportes utilizados en este apartado han sido γ - Al_2O_3 y Nb_2O_5 y los metales Ni, Pd y Pt (con una carga nominal variable).

Catalizadores soportados sobre alúmina

El catalizador bifuncional Ni/ γ - Al_2O_3 se ha sintetizado mediante la técnica de impregnación seca. Esta técnica se basa en introducir el metal en una disolución del correspondiente precursor, ajustado el volumen de la disolución al volumen de los poros del material soporte. La adición se hace lentamente, gota a gota y manteniendo el catalizador en continua mezcla, evitando sobresaturaciones locales. Con esta técnica no se requieren procesos de lavado del material que pudieran arrastrar parte del metal, por lo que se garantiza que la cantidad de metal introducido será la finalmente dispersada. Concretamente, se ha preparado un catalizador con 0.5 % de carga metálica, sobre soporte de gamma alúmina comercial (γ - Al_2O_3 , BASF D10-10) utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.99 %) como precursor de Ni. El catalizador impregnado se seca durante 24 h a 373 K. Finalmente, el material obtenido se calcina en aire a 823 K durante 4 h con una rampa de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y se reduce bajo flujo de hidrógeno para obtener la fase metálica a 693 K durante 2 h ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) [9, 10].

Los materiales referentes al Pd (ESCAT 16) y al Pt (ESCAT 26) con una carga metálica del 0.5 % son comerciales (BASF) y se redujeron bajo flujo de hidrógeno durante 2 h a 473 K con una rampa de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ [11]. De la misma casa comercial se ha utilizado el Pd/ Al_2O_3 (ESCAT 14) con un 5% de carga metálica al que se le ha aplicado el mismo tratamiento de reducción descrito anteriormente.

Catalizadores soportados sobre óxido de niobio

Los tres catalizadores se sintetizaron en el laboratorio, utilizando una metodología similar que para Ni/ γ - Al_2O_3 . El soporte (Nb_2O_5 , CBMM Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Brasil) se calcina bajo flujo de aire a 723 K durante 2 h con una rampa de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y se impregna en cada caso con las disoluciones previamente preparadas del metal correspondiente para obtener un 0.5 % en masa. Las sales precursoras suministradas por Sigma Aldrich con una pureza superior al 99.99 % han sido: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para el Pt, Pd y Ni, respectivamente. Tras la impregnación, se seca y se calcina de nuevo cada material en las mismas condiciones que el soporte. Finalmente se reducen con hidrógeno con una rampa de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ manteniendo durante 2 h a 523 K en el caso del Pd y del Pt [12] mientras que para el Ni la temperatura de reducción ha sido de 723 K [13].

3.2. Técnicas de caracterización de materiales utilizados

Una vez sintetizados los materiales, se deben caracterizar para justificar su actividad catalítica en función de las propiedades morfológicas, superficiales y físico-químicas. Para su caracterización, en las últimas décadas se han desarrollado diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas. En esta sección se detallan los principales fundamentos teóricos de cada técnica empleada, así como una descripción de la metodología experimental utilizada en cada equipo.

3.2.1. Técnicas de adsorción/desorción

Las técnicas de adsorción/desorción de gases se utilizan ampliamente en la caracterización de superficies de los materiales sintetizados. Existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. Se enumeran las diferencias principales entre ambas adsorciones:

1. La especie fisisorbida mantiene su naturaleza química mientras que, durante la quimisorción, la especie quimisorbida se transforma para dar lugar a otra especie.
2. En la fisisorción, el gas se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en multicapas) mientras que, en la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa.
3. Dado que en la quimisorción tiene lugar una transformación química, la energía de adsorción es importante pudiendo alcanzar valores similares a las energías de las propias reacciones. Sin embargo, la fisisorción es mucho más débil.
4. La fisisorción es exotérmica por lo que la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas. Este fenómeno es más general y menos específico y suele ocurrir a temperaturas menores que la quimisorción ya que en esta última se requiere una cierta energía de activación para que se produzca la transformación química.

En esta Tesis Doctoral se han utilizado ambas técnicas por lo que se describen en los siguientes subapartados. El equipo experimental es un Micromeritics ASAP 2020 (**figura 3.1**) y es el mismo para las dos técnicas.



Figura 3.1. Equipo utilizado para los experimentos de fisisorción y quimisorción.

Fisisorción de nitrógeno

Los experimentos de fisisorción proporcionan información sobre el área superficial, el volumen y las dimensiones de los poros y se basan en las interacciones no disociativas relativamente débiles de moléculas sonda con la superficie del catalizador. La molécula sonda más empleada en los ensayos de fisisorción es el nitrógeno a 77.3 K (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido). Al poner en contacto el gas con el catalizador, se produce un equilibrio entre el número de moléculas adsorbidas y desorbidas que depende de la presión del gas y de la temperatura. Cuando se ha alcanzado dicho equilibrio, la cantidad de gas adsorbido (n_{ad}) se puede calcular a partir del cambio de presión estableciendo una correlación entre la presión de equilibrio y la cantidad de gas adsorbido. La presión se expresa generalmente como la presión relativa (p/p^0), donde p^0 representa la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de medida. Las curvas que muestran la cantidad de gas adsorbido en función de p/p^0 se denominan isotermas de adsorción, ya que el ensayo se ha realizado a temperatura constante. Dependiendo de la forma de la gráfica obtenida, las isotermas se pueden clasificar en seis categorías (**figura 3.2**)[14]:

- *Isoterma tipo (I)*: es una isoterma de Langmuir convencional típica de sólidos microporosos. En la primera zona la superficie está saturada produciéndose la saturación en monocapa, mientras que la zona de pendiente menos acusada es característica de la adsorción en multicapa.
- *Isoterma tipo (II)*: adsorción multicapa para materiales sin poros. El punto B en la gráfica representa donde comienza la adsorción en multicapa.

- Isoterma tipo (III): típica de materiales macroporosos o sin poros. Se producen fuerzas interactivas más fuertes entre moléculas adsorbidas que entre moléculas y la superficie del material.
- Isoterma (IV): se observa con mayor frecuencia en sólidos mesoporosos, en los que el bucle de histéresis es indicativo de condensación en poros.
- Isoterma (V): es una combinación de la isoterma III y la condensación en poros.
- Isoterma (VI): indica la adsorción multicapa paso a paso, poco común. Cada escalón obtenido se trata de una capa adsorbida.

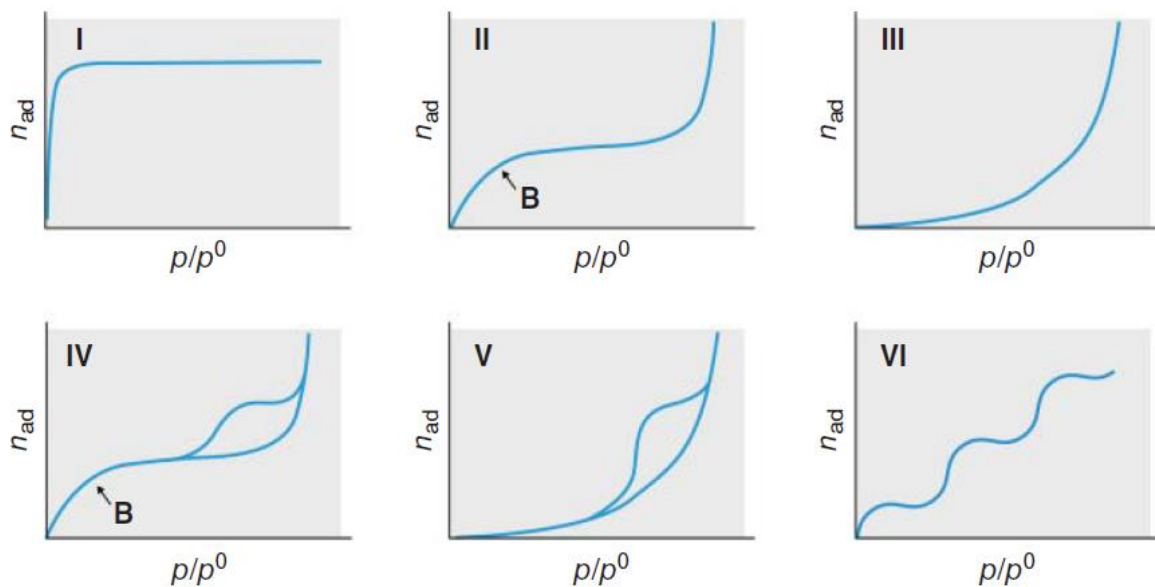


Figura 3.2. Isotermas de adsorción.

Para llevar a cabo la determinación de la superficie específica y la distribución de poros del material, se debe pesar inicialmente la muestra y posteriormente, desgasificarla a una temperatura ligeramente elevada para eliminar el agua adsorbida y el aire ocluido en los poros del catalizador. La masa inicial está condicionada para asegurar la máxima sensibilidad del equipo, lo que implica un mínimo de 200 mg. Una vez concluida esta etapa previa, se debe pesar de nuevo el tubo e introducir el valor en el equipo. Tras finalizar el ensayo, se obtiene la isoterma y el cálculo de diferentes parámetros es directo: superficie específica a partir de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.), superficie externa, volumen de microporos en el caso de las zeolitas (aproximación estadística t-plot), volumen de mesoporos para el resto de materiales (a partir de la curva de desorción de nitrógeno según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H.)) y el diámetro de poros.

Quimisorción de hidrógeno

La quimisorción permite determinar la dispersión metálica y el tamaño de cristalita de los catalizadores bifuncionales utilizados en la hidrogenación de los productos de condensación. Este fenómeno tiene lugar cuando se producen interacciones fuertes entre el adsorbato y la superficie catalítica, dando lugar a la formación de enlaces de hidrógeno, covalentes e iónicos. Este proceso ocurre incluso a concentraciones muy bajas, y las especies quimisorbidas a menudo están "irreversiblemente" unidas a la superficie, es decir, no se desorberán fácilmente a temperatura ambiente.

Esta técnica se basa en cuantificar la cantidad de hidrógeno quimisorbido en un átomo situado en la superficie metálica (M_s) de acuerdo a la ecuación 1 [15].



Donde 2α representa el factor estequiométrico de quimisorción de átomos de hidrógeno quimisorbidos sobre el número de átomos metálicos ubicados en la superficie metálica, según la ecuación 2:

$$2\alpha = \frac{H}{M_s} \quad \text{Ec. 2}$$

Si se conoce el factor estequiométrico de quimisorción 2α (característico de cada metal, típicamente para el Pd, el Pt y el Ni este valor es 1), la dispersión (D (%)) puede estimarse utilizando la ecuación 3:

$$D(\%) = \frac{1}{2\alpha} \cdot \frac{H}{M} \cdot 100 = \frac{M_s}{M} \cdot 100 = 100 \cdot \left(\frac{V \cdot 2\alpha}{W_s \cdot 22414} \right) \cdot GMW \quad \text{Ec. 3}$$

Donde H/M representa el número de átomos de hidrógeno quimisorbidos por átomo de metal total, V es el volumen de hidrógeno quimisorbido, W_s es la masa de la muestra y GMW es el peso molecular del metal ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). La cuantificación de la dispersión es un parámetro clave para determinar la actividad catalítica de un metal impregnado sobre un soporte. Así, la dispersión indica la fracción total de metal activo que está realmente accesible para los reactivos. Es aconsejable contrastar los resultados obtenidos con los que ofrecen otras técnicas analíticas como TEM (Transmission Electron Microscopy) ya que en los propios análisis se pueden dar diversos problemas. Por ejemplo, se puede dar el fenómeno "spillover" en el que, tras la disociación del hidrógeno sobre los átomos del metal, se produce una migración de los mismos al soporte.

También se puede calcular el tamaño de cristalita (d) asumiendo una morfología esférica o semiesférica de las partículas a través de la ecuación 4. Donde A_{sm} se refiere al área activa por gramo de metal puro y ρ a la densidad del metal.

$$d_{cristalita} = \frac{6}{\rho \cdot \frac{W_s}{GMW} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot A_{sm}} \quad Ec. 4$$

3.2.2. Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica se utiliza para identificar estructuras cristalinas y estimar tamaños de partículas de los materiales a analizar. La difracción de rayos X tiene lugar al irradiar un metal con electrones de elevada energía. La velocidad de estos electrones disminuye al entrar en contacto con el metal, emitiendo una determinada radiación en un intervalo de longitudes de onda característico (0.1-25 Å). Al interaccionar electrones incidentes con electrones de las capas internas de los átomos se produce un choque que expulsa un electrón y un electrón de mayor energía ocupa la vacante generada emitiendo el exceso de energía en forma de fotón de rayos X. Esta interacción da lugar al fenómeno de la difracción.

La ley de Bragg (ecuación 5) se utiliza para analizar los resultados de un experimento de rayos X. Esta ley establece que hay interferencia constructiva si la diferencia de trayectoria de los rayos X es igual a la longitud de onda (λ). La diferencia en la trayectoria viene dada por el espaciado de la celda unitaria (d) y el seno del ángulo de dispersión ($\text{sen } \theta$). Además, la interferencia constructiva ocurre si la diferencia de trayectoria es igual a dos veces la longitud de onda, o en general, para cualquier número entero (n) de diferencia de longitud de onda.

$$2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta = n \cdot \lambda \quad Ec. 5$$

Otra de las fórmulas importantes de esta técnica es la de Scherrer (ecuación 6) que permite determinar el tamaño promedio del cristal siempre y cuando, la red cristalina esté libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra.

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad Ec. 6$$

Donde, τ es el tamaño medio de las cristalitas; K es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad (0.9), pero varía con la forma real de la cristalita; λ es la longitud de onda de rayos X; β es la anchura del pico a la mitad de la altura de máxima intensidad (FWHM), después de restar la ampliación de la línea instrumental, en radianes; y θ es el ángulo de Bragg.

Para los análisis realizados en esta Tesis Doctoral se ha utilizado el equipo Philips X'Pert Pro perteneciente a los Servicios Científicos Técnicos de la Universidad de Oviedo. Se ha empleado como radiación incidente la línea K α del cobre ($\lambda=0.15418$ nm), en un intervalo de 2θ entre 5.01 y 84.99° , con una velocidad de barrido de $2^\circ\cdot s^{-1}$. El voltaje del tubo y la corriente se ajustaron a 45 kV y 40 mA.

3.2.3. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

Mediante el empleo de esta técnica es posible determinar la composición inorgánica del material en estudio, tanto cualitativa como cuantitativamente a niveles de traza y ultratrazas. En esta Tesis se ha utilizado para calcular el porcentaje metálico presente en los catalizadores bifuncionales así como para determinar la posible lixiviación de los catalizadores utilizados en la condensación aldólica. Para ello, la muestra se introduce en el equipo en forma líquida (si se quieren analizar sólidos se debe hacer una digestión previa con ácido nítrico) de manera que el nebulizador la convierte en pequeñas gotas que son arrastradas mediante una corriente de Argón hasta llegar al plasma que se encuentra a elevadas temperaturas ($5000 - 10000$ K). El plasma ioniza los elementos presentes en estas gotas haciendo pasar los iones formados a través de la interface y de las lentes iónicas. Después de ser enfocados por estas lentes, los iones se separan de acuerdo a su relación masa/carga y finalmente, llegan al detector para obtener la composición del material.

El equipo utilizado para desarrollar estos experimentos ha sido el ICP-MS modelo HP 7500c o el 7700x de Agilent perteneciente a los Servicios Científicos-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

3.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo de esta técnica ofrece información superficial sobre topografía, composición y estructura cristalográfica del material a analizar. Éste, salvo que ya sea conductor, se debe recubrir generalmente con una capa muy fina de oro, confiriéndole propiedades conductoras. Esta técnica analítica consiste en hacer incidir sobre la muestra un barrido de haz de electrones con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (vacío de 10^{-4} Pa, generalmente). En esta columna, dicho haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de reflexión que permite manejar el haz de electrones para poder llevar a cabo el barrido superficial de la muestra. Tras colisionar los electrones con la superficie del sólido a analizar, se producen distintos tipos de señales que son capturadas y analizadas por diferentes detectores obteniendo información morfológica y de composición química superficial de la muestra. Las señales más importantes son:

- *Electrones secundarios (SE)*: son aquellos electrones reflejados directamente por la acción del rayo incidente. Se producen a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos de la muestra. Como son de muy baja energía (<50 eV) solo logran salir de la muestra los más superficiales. Proporcionan información acerca de la morfología de la superficie.
- *Electrones retro-dispersados (BSE)*: poseen mayor energía que los secundarios y son producto de una interacción más profunda con la muestra. Son sensibles a la composición de la muestra, a mayor número atómico, mayor emisión de electrones retro-dispersados.
- *Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX)*: detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Ofrece un análisis semi-cuantitativo de la composición química detectada.

Los análisis SEM realizados a catalizadores frescos se han llevado a cabo en un equipo perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo: JEOL-6610LV SEM (Tokyo, Japan). Las muestras se han recubierto previamente con una fina capa de oro.

3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica ofrece información sobre la microestructura de la muestra a analizar, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, es posible determinar la distancia interplanar de las estructuras cristalinas y también permite la observación de muestra en cortes ultrafinos. En esta Tesis se ha utilizado para determinar el tamaño de las partículas y las dispersiones metálicas de los catalizadores bifuncionales metálicos utilizados en las reacciones de hidrogenación. Un TEM dirige el haz de electrones hacia la muestra que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el catalizador y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada con distintas intensidades de grises que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Para utilizar un TEM la muestra se debe cortar en capas finas, no mayores de un par de miles de Å. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás de la muestra para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

El TEM utilizado para llevar a cabo las determinaciones descritas JEOL JEM-2100F pertenece a los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. Previo análisis, las muestras se han molido en un mortero de ágata, disuelto en etanol absoluto y se aplican ultrasonidos para estabilizar la suspensión. Antes de introducirlas en el microscopio se dejan secar a temperatura ambiente.

3.2.6. Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia XPS es una técnica cuantitativa empleada fundamentalmente para estudiar la superficie de un material. Permite determinar la composición elemental (cualitativa y cuantitativa), fórmula empírica, estados de oxidación y la estructura electrónica de los elementos presentes en la superficie del material. En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha utilizado para determinar la composición superficial del óxido mixto Mg-Zr sintetizado en el laboratorio y poder compararla con las medidas de los catalizadores usados tras reacción. De esta manera, se comprueba si la superficie catalítica ha sufrido algún cambio superficial en el transcurso de las reacciones. Esta técnica consiste en excitar mediante un haz de rayos-X los niveles más internos de los átomos de la muestra a analizar, de manera que se emiten fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor. A partir de la ecuación 7, se puede calcular la energía de ligadura característica de cada átomo (EL) restando la energía del haz incidente ($h\nu$) y la energía cinética del fotoelectrón saliente (EK). Por lo tanto, es necesario medir la velocidad de los electrones emitidos empleando el espectrómetro en condiciones de ultra alto vacío. Esto se consigue gracias a la utilización de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas.

$$EL = h\nu - EK \quad \text{Ec. 7}$$

Dada la naturaleza del haz empleado (fotones), esta técnica se puede aplicar a todo tipo de muestras, tanto conductoras como no conductoras, siempre que sean compatibles con trabajar a alto vacío. No es necesario realizar recubrimientos previos, se trata de una técnica no destructiva de la muestra aplicable a una profundidad de la superficie entre 3 y 10 nm.

Para los análisis XPS tanto de los catalizadores frescos como usados tras reacción, se ha utilizado el equipo presente en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo, SPECS equipado con un detector Hemispherical Phoibos.

3.2.7. Técnicas de temperatura programada

Las técnicas de temperatura programada (TP) se basan en la interacción del material a estudiar con un gas mientras la temperatura aumenta linealmente en el tiempo. Existen diferentes tipos de estas técnicas entre las que destacan: desorción a temperatura programada (TPD), reducción a temperatura programada (TPR) y oxidación a temperatura programada (TPO). Todas ellas se utilizan para obtener distinta información sobre los materiales utilizados que se detallará en cada subapartado. Se caracterizan por su bajo coste de operación y sencillez en comparación con otras

técnicas. El equipo utilizado (**figura 3.3**) tanto para catalizadores frescos como usados, así como para productos de reacción, consiste en un horno de calentamiento (Micromeritics TPD-2900 o Micromeritics AutoChem II 2920) conectado a un espectrómetro de masas (Pfeiffer Vacuum-300).



Figura 3.3. Dispositivo experimental para llevar a cabo los experimentos de temperatura programada.

Desorción a temperatura programada (TPD)

Esta técnica permite determinar la acidez y la basicidad de los catalizadores utilizando como moléculas sonda NH_3 y CO_2 , respectivamente. Se basa en evaluar la desorción controlada de una molécula sonda con la que inicialmente se ha saturado la superficie sólida aumentando progresivamente la temperatura en una atmósfera inerte. La primera etapa del análisis es una limpieza de la superficie para eliminar las multicapas formadas por fisorción calentando la muestra a bajas temperaturas para asegurarse una quimisorción correcta. Dependiendo de los distintos tipos de centros activos presentes en el material analizado y la interacción del gas con los mismos, la desorción del gas se produce a temperaturas diferentes.

Las muestras de los catalizadores (0.05 g) se dispusieron en tubos tipo “U” con bulbo. Se sometieron a un pretratamiento con helio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Air Liquide), durante 30 minutos a 573 K. Posteriormente, se baja hasta temperatura ambiente y se procede a la saturación con $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de NH_3/He (2.5 % en volumen, Air Liquide) o CO_2 (99.5 % de pureza, Air Liquide), según corresponda durante 10 minutos. La posible sobresaturación de NH_3 o CO_2 se eliminó por arrastre con una corriente de helio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a la misma temperatura. A continuación, se incrementó la temperatura a razón de 2.5 K min^{-1} hasta la temperatura máxima de calcinación de cada material, registrando los gases efluentes en el espectrómetro de masas. Una vez concluidos los experimentos, se recogen los resultados en los que se obtiene una envolvente para cada masa seguida (44 y 17 para basicidad y

acidez, respectivamente). Esta curva es la suma de la contribución de varios picos, correspondientes a distintos tipos de centros bien sean ácidos o básicos dependiendo del ensayo.

Para poder analizar y comparar los resultados obtenidos, se utiliza el software de análisis de datos OriginPro 8 para la deconvolución de la envolvente de cada curva considerando que los picos obtenidos son de tipo gaussiano. Se han dado por buenas las deconvoluciones en las que el coeficiente de correspondencia fuese superior a 0.99.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica se utiliza ampliamente para caracterizar sólidos susceptibles a la reducción. Se pueden identificar las fases del metal, las interacciones de éste con el soporte y la temperatura de reducción del catalizador. Por lo tanto, se ha aplicado a los catalizadores bifuncionales utilizados en las reacciones de hidrogenación comprobando la temperatura óptima de reducción. Para ello, se pone en contacto el catalizador objeto de análisis con el flujo de gas de hidrógeno (10 % H₂/Ar, 20 mL·min⁻¹, Air Liquide) incrementando la temperatura del horno hasta la temperatura de calcinación de cada material con una rampa de 2.5 K·min⁻¹, utilizando el espectrómetro de masas para calcular la cantidad total de hidrógeno consumido. Se ha utilizado el software OriginPro 8 para el tratamiento de los datos.

3.2.8. Determinación del punto isoeléctrico: medida del potencial zeta

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse altamente afectadas por la carga en su superficie. El potencial zeta (ξ) es un indicador de la carga superficial y su medición proporciona información sobre modificaciones de la superficie cuando entra en contacto con un líquido; influencia del pH y de la fuerza iónica; presencia de grupos funcionales en la superficie y el punto isoeléctrico característico de la química de la superficie. Para obtener esta última característica de un determinado material se deben hacer medidas del potencial zeta a distintos pH. De esta manera, el pH para el cual la resultante de cargas sobre la superficie es nula (potencial zeta cero que equivale a que la cantidad de grupos superficiales cargados positivamente, Z⁺, es igual a la cantidad de grupos cargados negativamente, Z⁻) es el punto isoeléctrico del material. Así, a un valor de pH superior al punto isoeléctrico, el material se comporta como un intercambiador catiónico y a pH inferior al punto isoeléctrico, como un intercambiador aniónico, determinando el carácter ácido o básico del material.

La medida del punto isoeléctrico del óxido mixto Mg-Zr se ha realizado en un ZetaSizer Nano Series (Malvern Instruments, UK).

3.3. Equipos de reacción y análisis

Se explica detalladamente los equipos utilizados para los estudios experimentales, tanto en configuración discontinua (BR) como continua, en un reactor de lecho fijo. Además, se indican los procedimientos de análisis tanto de las muestras líquidas como de las muestras sólidas (catalizador y productos de reacción que no se solubilizan en el medio de reacción), comunes para ambos reactores.

3.3.1. Equipo y procedimiento experimental para los ensayos realizados en un reactor discontinuo (BR)

Las reacciones de condensación aldólica de los diferentes sistemas (furfural – ciclopentanona, 5 – hidroximetilfurfural-acetona o ácido levulínico – furfural) y de hidrogenación de los aductos de condensación se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado (BR) como el que se muestra en la **figura 3.4**.

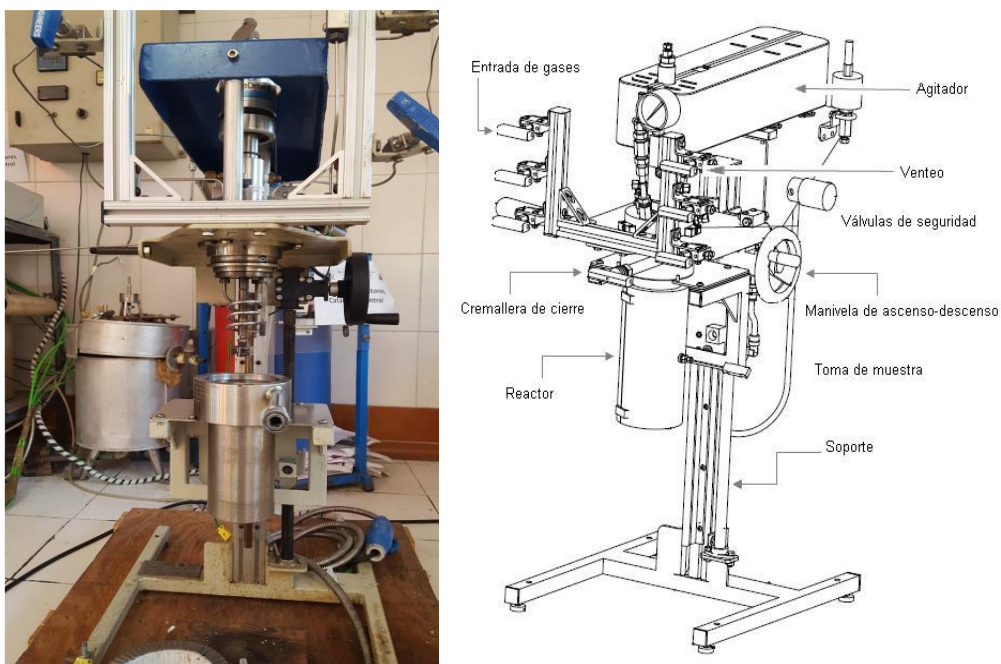


Figura 3.4. Reactor BR utilizado en las reacciones de condensación aldólica e hidrogenación.

Este reactor, de la casa comercial “Autoclave Engineers”, modelo Eze Seal, consta de una vasija de acero inoxidable (SS316L), de 500 mL de capacidad. Posee un horno calefactor eléctrico de 550 W de potencia como sistema de calefacción por encamisado, pudiendo incorporar un serpentín de refrigeración interna. El control de la temperatura se realiza mediante dos controladores PID: uno de

ellos está unido a un termopar tipo K situado en el interior del reactor indicando la temperatura real de reacción; el segundo de ellos regula la temperatura de la manta calefactora variando la potencia suministrada a la resistencia. La temperatura máxima de trabajo en este reactor es de 523 K. El sistema de agitación está compuesto por un agitador magnético de turbina controlado de forma digital y con un intervalo de operación comprendido entre 0 y 1620 rpm. El sistema de cierre del equipo es una cremallera y una junta especial de manera que el sistema queda completamente aislado y sellado, pudiendo trabajar hasta una presión máxima de 100 bares. En el caso de excesos de presión, dispone de varias válvulas de seguridad y alivio. Además, el sistema de apertura de cremallera no permite abrir el reactor si éste está presurizado. Posee una salida de toma de muestra, que permite recoger muestras mientras que la reacción está en marcha, sin afectar a la presión interna del reactor. A esa toma de muestra se le ha incorporado un filtro para evitar la salida de cualquier sólido presente en el interior del reactor y posibles taponamientos de las tuberías.

A continuación, se detalla el procedimiento de operación aplicado en estas reacciones. Para más detalles de las condiciones de operación y otros factores, se debe consultar el capítulo correspondiente a cada reacción. Inicialmente, se prepara la alimentación compuesta por los reactivos y el/los diferentes disolventes, precalentada utilizando una placa calefactora para reducir el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de reacción. Mientras, la temperatura de la manta calefactora se incrementa hasta 10 K por encima de la temperatura de reacción. Una vez que la mezcla es homogénea se introduce al reactor junto con la masa de catalizador requerida. Se cierra el reactor, se presuriza con 10 bares de N_2 (previamente se hacen dos purgas con este inerte para eliminar cualquier resto de oxígeno presente en la atmósfera) y se agita a 1000 rpm. En el caso de las reacciones de hidrogenación, los 10 bares de N_2 se reemplazan por 25 bares de H_2 . Posteriormente, se incorpora la manta y se espera hasta que la temperatura de reacción sea la deseada marcando el tiempo de comienzo de la reacción. Durante el transcurso del experimento se toman muestras para obtener un perfil de concentraciones, los volúmenes de muestra varían entre 1-1.2 mL por lo que se puede suponer que los efectos de disminución del volumen total de reacción son despreciables. Previo a cualquier reacción con catalizador, se hace un experimento en ausencia del mismo para descartar la posibilidad de una reacción autocatalítica.

Transcurrido el tiempo de reacción, se debe esperar a que el sistema esté totalmente frío para proceder a su despresurización. Posteriormente, se recoge el contenido del reactor y se filtra y se lava, obteniendo una fase líquida y un sólido que incluye el catalizador junto con los productos de reacción que se encuentren en forma sólida. Esta última fase se debe secar a 373 K para eliminar restos de los disolventes y finalmente, ser analizada por distintas técnicas analíticas.

3.3.2. Equipo y procedimiento experimental para los ensayos realizados en un reactor continuo

Se han utilizado reactores de lecho fijo para llevar a cabo las reacciones de condensación aldólica de ciclopentanona y furfural y la hidrogenación de sus aductos (C10 y C15). Se han utilizado distintas configuraciones que se describen a continuación.

Equipo en continuo para la reacción de condensación aldólica

Las reacciones de condensación aldólica se han realizado en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con $\frac{1}{2}$ " de diámetro interno y 6 cm de longitud, sumergido en un baño de agua equipado con control de temperatura (323 K). La **figura 3.5** muestra una imagen del equipo experimental.

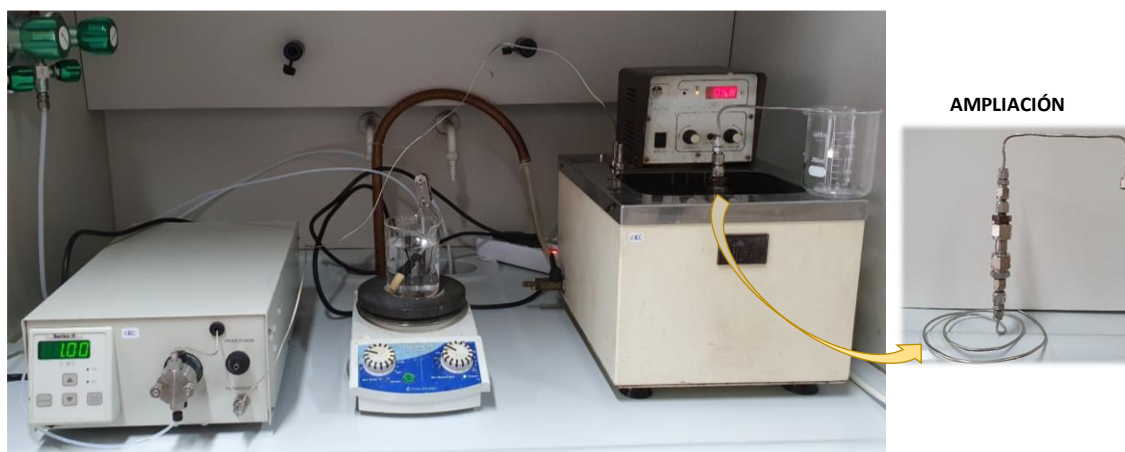


Figura 3.5. Dispositivo experimental utilizado en la reacción de condensación aldólica en un sistema continuo.

Inicialmente se carga el reactor con 0.5 g de MgZr (250 – 355 μm) y bolas de vidrio (1 mm) tanto a la entrada como a la salida para obtener un lecho compacto, evitando canales preferenciales y volúmenes muertos. Estos parámetros se eligieron para minimizar efectos de dispersión axial: relación entre la longitud del reactor y la partícula tamaño superior a 100 (240 en condiciones de trabajo) y relación entre el diámetro del reactor y el tamaño de partícula superior a 10 (50.8 en este caso). Se alimenta un flujo continuo de 1 mL \cdot min⁻¹ al sistema mediante una bomba de HPLC, que contiene una concentración en masa del 5 % de furfural (Sigma Aldrich, 99 %) y ciclopentanona (Sigma Aldrich, 99 %) disuelto en una mezcla de etanol y agua (relación de volumen 2: 1). La relación CPO: FFL se adaptó en cada experimento, de 15: 1 a 1: 15. También se estudia la influencia de catálisis homogénea, con experimentos a pH de 5 a 9, utilizando para ese KHCO_3 (Sigma Aldrich, 99 %), NaOH (Panreac, 98 %), KOH (Panreac, 98 %) o NaHCO_3 (Panreac, 99 %) según sea necesario. La alimentación se precalentó a

la temperatura de operación (323 K) antes de ser bombeada al sistema, utilizando una placa calefactora con un agitador magnético para garantizar la homogeneidad en la composición. Como en el reactor en discontinuo, se van tomando muestras periódicamente para evaluar el transcurso de la reacción. Finalmente, el catalizador se recupera y se seca en estufa a 373 K para posteriormente ser caracterizado.

Equipo en continuo para la reacción de hidrogenación

El dispositivo experimental para los experimentos de hidrogenación en continuo se muestra en la **figura 3.6**. El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable con $\frac{1}{2}$ " de diámetro interno y 60 cm de longitud, rodeado por un horno eléctrico con temperatura controlada. Se carga inicialmente con 0.3 g de bolas de vidrio (355 – 710 μm), a continuación, se agrega 1 g de 0.5 % Pd/Al₂O₃ previamente tamizado (250 – 355 μm) y 0.5 g de bolas de vidrio iguales a las iniciales. Con el fin de asegurar el flujo tapón y precalentar la alimentación, se introducen bolas de vidrio de 1 mm aguas arriba del catalizador. El lecho empacutado resultante se mantiene en la posición inicial con una malla metálica.

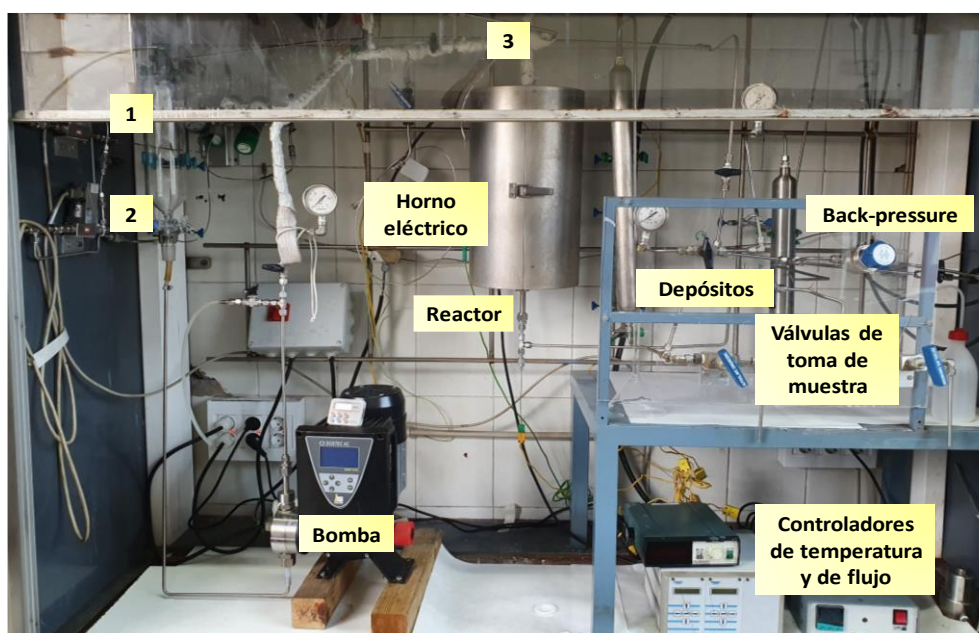


Figura 3.6. Dispositivo experimental utilizado en la reacción de hidrogenación en un sistema continuo.

Los flujos de hidrógeno (99.99 %, Air Liquide) y nitrógeno (99.99 %, Air Liquide) se controlan a través de dos reguladores de flujo de Bronkhorst (números 1 y 2 en la figura 3.6, respectivamente). Se utilizó nitrógeno para la calibración de la bomba a la presión de trabajo y las pruebas de fugas. Durante

los experimentos de reacción, se utiliza hidrógeno puro (velocidad de flujo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura y presión normales (NTP)) como alimentación gaseosa. La alimentación líquida (productos de condensación disueltos en una mezcla 1:2 en volumen de agua:etanol) se bombea mediante una bomba de membrana (casa comercial ITC, con un caudal de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Ambas corrientes se mezclan antes de la entrada al propio reactor (número 3 en la figura 3.6).

Una vez alcanzadas las condiciones de operación (15 bares de hidrógeno y 433 K), se toman muestras con el tiempo con el fin de estudiar la desactivación del catalizador. Para ello, se utilizan dos depósitos cilíndricos de manera que mientras se acumulaba el líquido en uno de ellos, el otro está vacío. Justo en la toma de muestra, las válvulas se cambian para acumular líquido en el que inicialmente no contiene nada y retirar la muestra acumulada del otro depósito. De esta manera, la disminución de la presión durante el muestreo no afecta al reactor. La salida del reactor siempre está conectada a un regulador de presión (“back-pressure”) a través de la salida de gas del depósito correspondiente. La presión en el reactor se mantiene constante en el valor establecido (15 bares).

3.3.3. Análisis de muestras líquidas: cromatografía de gases (GC)

Las muestras líquidas tomadas periódicamente, tanto de la reacción de condensación aldólica como de hidrogenación, se han analizado por cromatografía de gases para determinar su composición. Esta técnica se basa en la interacción de los componentes de la fase móvil con una fase estacionaria. En este tipo de cromatografía la muestra se volatiliza y se inyecta en la entrada de la columna de cromatografía (fase estacionaria) fluyendo a través de la misma con un flujo determinado del gas portador. En función de dicha interacción, los componentes de la fase móvil se van separando, llegando finalmente a un detector que genera una señal que depende de la concentración y del tipo de compuesto. En este trabajo se han utilizado dos tipos de detectores:

- *Detector de espectrometría de masas para análisis cualitativos (MS):* se basa en la ionización de las moléculas y en la separación y registro de los iones producidos según su relación masa/carga (m/z) en un sistema a vacío. Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es ampliada, procesada y registrada en un ordenador, dando lugar al correspondiente espectro de masas que no es más que una representación gráfica de la abundancia de los iones detectados en función de su relación m/z .
- *Detector de ionización de llama (FID) para análisis cuantitativos:* es uno de los más extensamente usados. Consiste en un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla la muestra y el gas portador con hidrógeno. Al llegar la muestra a la llama, tiene lugar la

combustión, produciéndose iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama. La corriente generada es baja (del orden de los 10^{-12} A), por lo tanto debe ser amplificada mediante un amplificador de alta impedancia.

Análisis cualitativo: GC-MS

Para identificar los distintos productos obtenidos en las reacciones y así determinar los intervalos de tiempos en los que considerar uno u otro producto se ha utilizado esta técnica analítica. Aunque la mayoría de los productos de reacción no se encuentran disponibles en la librería del equipo, sí que se pudieron obtener los espectros masa/carga de cada producto y el peso molecular de los mismos. Para estos análisis se utilizó un GC-MS Shimadzu, modelo GC-MS QP2010 Plus Instrument (**figura 3.7**), equipado con una columna capilar tipo TRB-5MS de 30 metros de longitud. Los parámetros de operación del cromatógrafo fueron los mismos que los empleados en GC-FID, de forma que se garantiza que el orden de los picos es el mismo y que los tiempos de retención son similares (ambas columnas son equivalentes por lo que, aunque se puedan desplazar un poco los picos, no se producirán cambios significativos que afecten al orden de detección).



Figura 3.7. GC-MS utilizado para la identificación de los distintos productos de reacción.

Análisis cuantitativo: GC-FID

Para el análisis cuantitativo de las muestras líquidas se utilizó un cromatógrafo de gases de la marca Shimadzu, modelo GC 2010 (**figura 3.8**), equipado con un detector FID y una columna capilar tipo CP-Sil 8CB de 30 metros de longitud. Siempre que se ha usado agua como único disolvente de reacción se ha realizado previamente una extracción de las muestras (relación de volúmenes 1:1) en acetato de etilo para evitar que la llama se apague. Se ha seleccionado este disolvente por presentar una buena solubilidad de los productos de condensación. En el resto de reacciones, se han pinchado las muestras directamente en el cromatógrafo. En todos los casos, se inyecta 1 μL de la muestra. Tras optimizar el método de análisis se obtuvo una buena resolución para todos los picos, consiguiendo una completa separación en tiempos de análisis viables. Los parámetros que definen el método tanto para condensación como para hidrogenación se pueden observar en las **tablas 3.1, 3.2 y 3.3**.



Figura 3.8. GC-FID utilizado para la cuantificación de los reactivos y productos.

Tabla 3.1. Programa de temperaturas utilizado en los análisis de las muestras de condensación aldólica.

Rampa ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temperatura (K)	Tiempo (min)
-	308	2
0.5	310	0
20	355	0
10	463	5
10	523	20
	Tiempo total	50.05

Tabla 3.2. Programa de temperaturas utilizado en los análisis de las muestras de HD.

Rampa (K·min ⁻¹)	Temperatura (K)	Tiempo (min)
-	308	2
0.5	310	0
20	355	0
10	463	5
10	493	15
25	533	3
Tiempo total		46.65

Tabla 3.3. Parámetros de operación utilizados en el análisis de las muestras mediante GC.

		Condensación Aldólica	HD
	Temperatura de inyección (K)	523	553
Inyección	Presión (bar)	0.99	0.99
	Flujo total (mL·min ⁻¹)	43.9	43.9
	Flujo en columna (mL·min ⁻¹)	1.35	1.35
Columna	Ratio de Split	31.4	31.4
	Gas portador	He	He
	Tipo	FID	FID
Detector	Temperatura (K)	523	553
	Make up (N ₂ /Aire, mL·min ⁻¹)	30	30
	Flujo de hidrógeno (mL·min ⁻¹)	40	40
	Flujo de aire (mL·min ⁻¹)	400	400

Una vez obtenidos los cromatogramas con las áreas correspondientes, es necesario realizar los calibrados correspondientes para calcular la concentración tanto de reactivos como de productos. En el caso de los reactivos y el producto de condensación C₁₀, es relativamente sencillo, ya que se dispone de patrones comerciales. Así, se preparan cinco disoluciones con concentraciones conocidas y se analizan por cromatografía. En el caso de los otros productos de reacción (C₉, C₁₀'s y C₁₅'s) es necesario aplicar el método de número de carbonos efectivos, basado en el cálculo de factores de respuesta [16]. Una vez que los datos de concentración son conocidos, se pueden calcular distintos parámetros como selectividades, rendimientos, conversiones y balances al carbono, entre otros. El procedimiento de cálculo se detalla en cada uno de los capítulos de resultados.

3.3.4. Análisis de sólidos

Tras concluir la reacción, no sólo se obtiene el catalizador sino también productos de reacción que no se han solubilizado en el medio de reacción (**figura 3.9**). Para poder caracterizar el catalizador y determinar la composición de este sólido, se separan de la mezcla líquida a través de un filtrado y posterior lavado con agua y se secan a 373 K durante 24 h.



Figura 3.9. Sólidos obtenidos tras la condensación de CPO y FFL: aductos C10 y C15.

Se recurre a diversas técnicas analíticas tanto cualitativamente como cuantitativamente, que se describen ampliamente en el apartado 3.2:

- DRX para comprobar si tras reacción el catalizador seguía manteniendo su estructura cristalina.
- ICP-MS para comprobar si en el medio de reacción hubo o no lixiviación de los cationes del catalizador (Mg, Zr, Al, Na, K).
- SEM para obtener una fotografía del catalizador tras reacción y observar los depósitos que hay sobre la superficie catalítica.
- XPS para determinar la composición elemental del catalizador tras reacción y compararla con la del material fresco pudiendo evaluar si la presencia de distintos depósitos modifica la superficie del catalizador y en qué extensión lo hace.

Además de las técnicas mencionadas anteriormente se ha recurrido a otras metodologías que se explican a continuación, tanto su fundamento teórico como la información obtenida a partir de las mismas.

Termogravimetría (TG)

Para poder determinar y cuantificar la composición de los sólidos obtenidos en cada reacción se ha recurrido a la termogravimetría. Con los resultados obtenidos se puede tener un mayor conocimiento de la extensión de la reacción, recalculando los rendimientos de los productos y el balance al carbono contabilizando no sólo la fase líquida sino también la sólida. La TG se engloba dentro de las técnicas de análisis térmico en las que se estudia el comportamiento térmico de las muestras objeto de estudio. En esta técnica la muestra se somete a un programa de temperatura determinado siguiendo la variación de la masa en una atmósfera controlada. El registro de esta propiedad permite obtener información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes, obteniendo el termograma correspondiente en el que se representa el porcentaje de pérdida de masa frente a la temperatura. El programa de temperaturas aplicado puede ser isoterma, aumento o disminución de la temperatura, aunque el más empleado suele ser el calentamiento con una rampa determinada. Lo más común es que se produzca una disminución en la masa de la muestra, sin embargo, también se puede dar el caso de ganancia (por ejemplo, en los ensayos de adsorción). Los gases más empleados en estos ensayos son nitrógeno, oxígeno o aire.

Una de las características del empleo de esa técnica es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una pérdida o ganancia de masa como, por ejemplo, descomposición, sublimación, reducción, adsorción, desorción; mientras que no es posible observar otros procesos como fusiones o transiciones de fase. Se están desarrollando aplicaciones combinando la TG con otras técnicas para obtener una información más precisa. Destacan la DTA (análisis térmico diferencial), DSC (calorimetría diferencial de barrido) y EGA (Involved Gas Analysis). Dentro de esta última destaca la termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas (TG-EM) en la que se registra simultáneamente la evolución de la masa junto con los gases consumidos o emitidos por la muestra analizada.

El equipo utilizado (**figura 3.10**) para realizar los ensayos termogravimétricos tanto a catalizadores frescos como usados y productos de reacción (modelo Sensys de Setaram) combina la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido, TG-DSC. El equipo consta de dos compartimentos, uno para la muestra y el otro para un material de referencia (α -alúmina en todos los casos). Para estos análisis se utilizaron crisoles de alúmina empleando para cada material 20 mg, con igual cantidad de α -alúmina. El programa de temperatura consistió en una rampa de 5 K min⁻¹ desde 298 K hasta 973 K bajo un flujo de nitrógeno u oxígeno de 20 mL·min⁻¹ (Air Liquide). Todas las muestras objeto de análisis se han secado y triturado previamente para asegurar su homogeneidad.



Figura 3.10. Dispositivo experimental del análisis termogravimétrico.

Desorción a temperatura programada (TPD)

El fundamento de esta técnica se ha descrito en el apartado 3.2. Se realizan los mismos ensayos, pero a catalizadores usados con el objetivo de determinar las especies adsorbidas sobre el catalizador. Para ello, se colocan 0.05 g de material en un tubo con bulbo, se utiliza helio como gas inerte ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Air Liquide) y se somete a una rampa de temperatura de $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 298 hasta 1273 K. Los gases a la salida se registran de nuevo con el mismo espectrómetro de masas. Las masas registradas en cada análisis se han seleccionado en función de la reacción y los compuestos que puedan estar adsorbidos sobre la superficie catalítica.

Oxidación a temperatura programada (TPO)

Con esta técnica se determinan las especies adsorbidas (reactivos, productos, oligómeros, etc.) en la superficie catalítica de los materiales usados en reacción contabilizadas conjuntamente como moles de CO_2 . Para los análisis de oxidación se utilizó una mezcla de O_2/He al 2 % (Air Liquide). Una pequeña masa de catalizador (10 mg) se dispone en un tubo tipo “U” sin ensanchamiento. Se introduce el flujo de O_2/He ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) mientras que la temperatura aumenta a razón de $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta la máxima temperatura alcanzada durante la preparación del material. Así, se garantiza la estabilidad del catalizador y que los perfiles obtenidos no estén condicionados por la degradación del

mismo. Durante estos análisis, los compuestos orgánicos no identificados se oxidan a CO₂, resultando una señal en el espectrómetro de masas que puede ser relacionada con la concentración de estos depósitos. Además, se puede comparar en términos de concentración global de fortaleza de los depósitos (mayor fortaleza implica temperatura de oxidación más elevada). Para el análisis de los datos también se utiliza el programa informático OriginPro 8.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

Debido a que los aductos de condensación se obtienen prácticamente puros como sólidos en el medio de reacción, se decide utilizar RMN con el fin de evaluar su estructura química y poder asegurar que se trata de los propios productos deseados y no de otros compuestos. La RMN se basa en someter a una muestra que contiene el compuesto orgánico a un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α (estado de mínima energía en el que los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo) son promovidos al estado de espín β (estado de mayor energía en el que los núcleos de espín negativo se orientan en sentido opuesto al campo magnético). Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, obteniendo el denominado espectro de RMN. Esta técnica espectroscópica sólo se puede emplear para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ¹H, ¹³C, ¹⁹F y ³¹P, constituyendo los núcleos magnéticamente activos en RMN.

Una vez obtenidos los productos de condensación se han disuelto en cloroformo deuterado y analizado en un Bruker AV600 perteneciente a los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. Se analizaron los isótopos ¹H y ¹³C, obteniendo distinta información con cada espectro de RMN. Con el análisis del hidrógeno se determina de si se trata de compuestos cis o trans (estereoisómeros) y con el del carbono, se consigue información sobre el número de hidrógenos unidos a cada carbono.

3.4. Predicción de solubilidades: COSMO-RS

Dada la baja solubilidad que presentan los productos de condensación en medio acuoso, se ha utilizado el software COSMOthermX18 para evaluar la solubilidad de estos compuestos en distintos disolventes y en sistemas diferentes (monofásico o bifásico). Dicho programa informático se basa en el método predictivo COSMO-RS propuesto en 1995 por Klam y col. [17-19]. Utiliza un enfoque de termodinámica estadística basado en los resultados de los cálculos de la química cuántica para los

equilibrios termodinámicos de fluidos y mezclas de líquidos. Estos cálculos cuánticos se basan en el modelo COSMO (Conductor Screening Model), variante de los métodos dieléctricos de solvatación continua. Se usan estos cálculos para una molécula en concreto suponiendo una atmósfera conductora. En este entorno la molécula ejerce una densidad de carga de polarización (σ) en la interfaz entre dicha molécula y el conductor. Al aplicar el algoritmo de auto-consistencia en la química cuántica, la molécula converge hacia su estado energético óptimo en dicho conductor con respecto a la densidad de electrones. Finalmente, se obtiene la energía, la densidad electrónica, las densidades de carga de polarización y la geometría de la molécula en un conductor virtual. De aquí en adelante, se referirá a estos cálculos cuánticos como estado “COSMO” de las moléculas que una vez realizados, se almacenan en un archivo COSMO. Estos archivos quedan guardados en las distintas bases de datos disponibles en el software. Existen principalmente dos niveles de cálculo cuántico: BP-TZVP-COSMO [20, 21] y TZVP [22]. Este último es el más indicado según COSMOlogic para las predicciones termofísicas con alta eficacia en el campo de la ingeniería química.

La transición de las interacciones microscópicas de la carga de la superficie molecular a las propiedades termodinámicas macroscópicas de las mezclas es posible con un procedimiento termodinámico estadístico. Cada molécula y cada mezcla puede representarse por el histograma $p(\sigma)$, el llamado perfil σ . El perfil σ de una mezcla es la suma ponderada de los perfiles de todos sus componentes. Usando la energía de interacción $E_{int}(\sigma, \sigma')$ y el perfil σ del disolvente $p_s(\sigma')$, el potencial químico $\mu_s(\sigma)$ de una parte de superficie se determina a partir de la ecuación 8 [23]:

$$\mu_s(\sigma) = -\frac{k \cdot T}{a_{eff}} \ln \int p_s(\sigma) \exp \left\{ -\frac{a_{eff}}{k \cdot T} (E_{int}(\sigma, \sigma') - \mu_s(\sigma')) \right\} d\sigma \quad Ec. 8$$

El potencial σ es una función característica de un disolvente o mezcla S que especifica cuánto es atraída a un área de superficie de polaridad σ . La ecuación 9 se obtiene directamente al fraccionar un conjunto de segmentos de superficie interactiva en pares de tamaño a_{eff} . Para una fracción de superficie dada $E_{int}(\sigma, \sigma')$ representa la termodinámica estadística exacta de tal conjunto. El área de contacto efectiva a_{eff} es un parámetro general que representa el tamaño de un contacto termodinámicamente independiente. Cuando se optimiza dentro de una parametrización COSMO-RS [17, 18], toma un valor de $7.0 (\pm 0.5) \text{ \AA}^2$, correspondiente a seis contactos vecinos entre segmentos de superficie cercanos para una molécula del tamaño de agua. Mientras que el término $E_{int}(\sigma, \sigma')$ en la ecuación anterior representa los requerimientos energéticos para hacer un contacto entre σ y σ' , la presencia $\mu_s(\sigma')$ simboliza el requerimiento energético para liberar un segmento de superficie de polaridad σ' de otros contactos conseguir un contacto con σ . El paso final en el procedimiento termodinámico estadístico aplicado por COSMO-RS es el cálculo del potencial químico de una molécula

X solvatada en el solvente S mediante la integración del potencial σ , es decir, mediante la suma de los potenciales químicos del segmento, sobre la superficie del soluto X (ecuación 9):

$$\mu_s^X = \mu_{c,s}^X + \int p_x(\sigma) \cdot \mu_s(\sigma) d\sigma \quad \text{Ec. 9}$$

Para tener en cuenta las diferencias de tamaño y las formas de las moléculas en el sistema se agrega el término ($\mu_{c,s}^X$) que depende del área y del volumen de todos los compuestos en la mezcla y de tres parámetros que se ajustan. El potencial químico puede usarse para calcular una amplia variedad de propiedades termodinámicas, como, por ejemplo, coeficientes de actividad, coeficientes de reparto, entalpías y entropías de mezclas, solubilidades, entre otras. A modo de resumen, los fundamentos de este procedimiento se muestran en la **figura 3.11**.

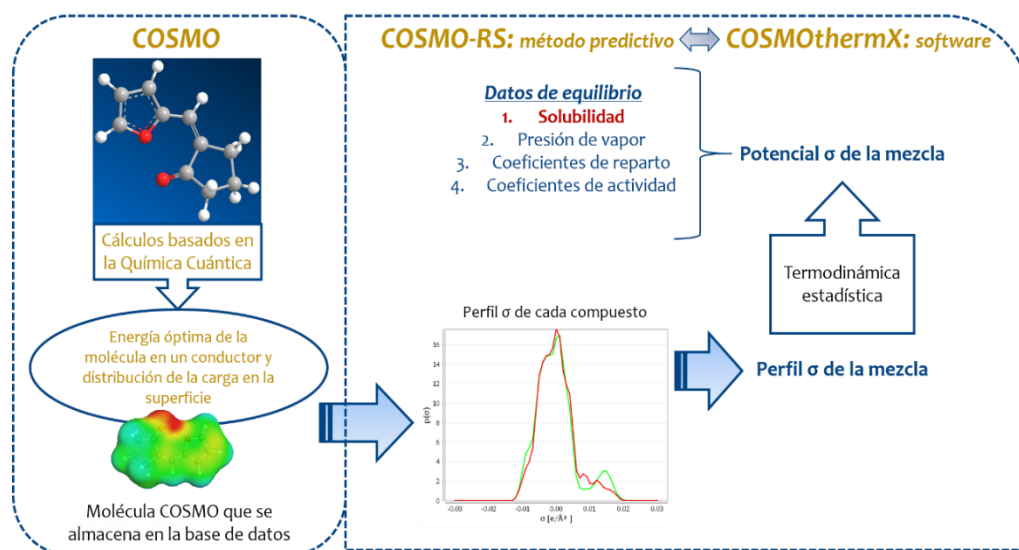


Figura 3.11. Resumen de la aplicación de COSMO-RS para el cálculo de propiedades en fase líquida.

Teniendo en cuenta estas consideraciones teóricas, se describen a continuación brevemente los pasos realizados en la determinación de la solubilidad de los aductos de condensación y diferentes reactivos en distintos disolventes (**figura 3.12**). El primer paso que se ha llevado a cabo es el cálculo del estado COSMO para los aductos de condensación ya que no encontraban disponibles en ninguna base de datos. Para ello, es necesario dibujar la molécula utilizando el software ChemDraw y exportarla a la plataforma de COSMOthermX. Este paso puede llegar a tardar hasta una semana por molécula, ya que se ha seleccionado el nivel de cálculo más exhaustivo como se ha explicado previamente. Posteriormente, se realiza el *screening* de disolventes utilizando una de las bases de datos más amplias (BP-TZVPD-FINE), contiene más de 10000 compuestos. A partir de la tabla generada en este paso, se hace una elección de compuestos seleccionando aquellos cuyo valor relativo de solubilidad sea elevado estableciendo como margen inferior el agua. A continuación, se exporta esta lista de

compuestos al software y se procede al cálculo exacto de la solubilidad mediante dos métodos de cálculo: alta y media precisión. Todos estos pasos se deben repetir para cada molécula, pudiendo llevar todo el proceso para un solo compuesto dos semanas de cálculos.

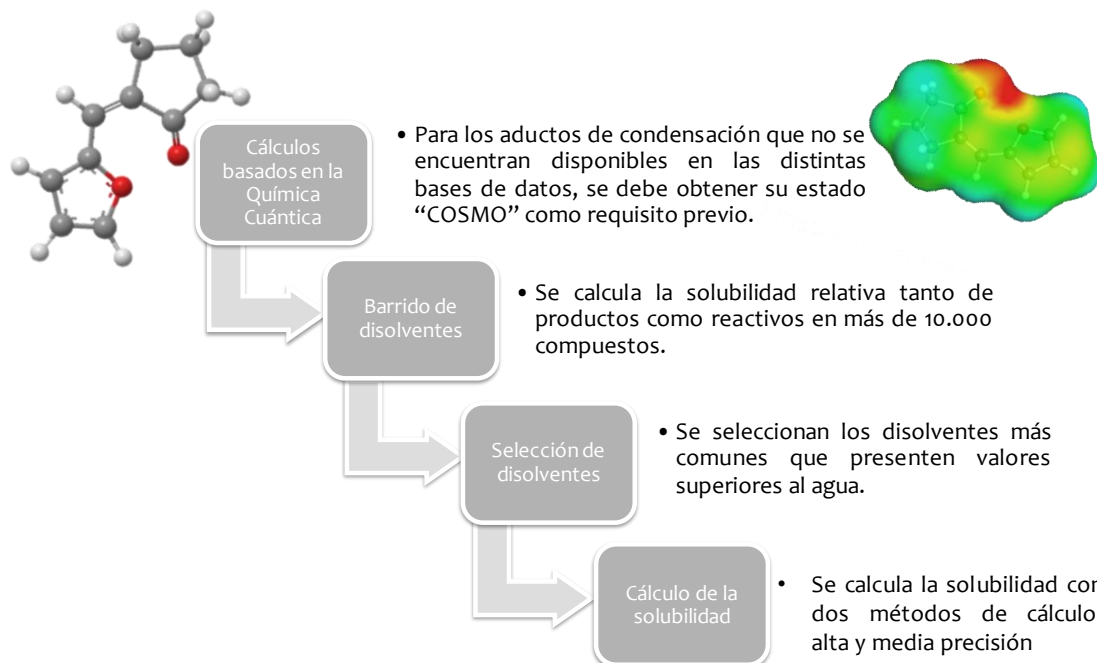


Figura 3.12. Pasos realizados en el cálculo de solubilidades con el software COSMOthermX18.

3.5. Referencias

- [1] O. Tursunov, L. Kustov, Z. Tilyabaev, *Catalytic activity of H-ZSM-5 and Cu-HZSM-5 zeolites of medium SiO₂/Al₂O₃ ratio in conversion of n-hexane to aromatics*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 180 (2019) 773-778.
- [2] D. Liang, G. Li, Y. Liu, J. Wu, X. Zhang, *Controllable self-aldol condensation of cyclopentanone over MgO-ZrO₂ mixed oxides: origin of activity & selectivity*, *Catalysis Communications* 81 (2016) 33-36.
- [3] L. Hora, V. Kelbichová, O. Kikhtyanin, O. Bortnovskiy, D. Kubička, *Aldol condensation of furfural and acetone over MgAl layered double hydroxides and mixed oxides*, *Catalysis Today* 223 (2014) 138-147.
- [4] O. Kikhtyanin, Z. Tišler, R. Velvarská, D. Kubička, *Reconstructed Mg-Al hydrotalcites prepared by using different rehydration and drying time: physico-chemical properties and catalytic performance in aldol condensation*, *Applied Catalysis A: General* 536 (2017) 85-96.
- [5] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, R. Richards, M.L. Granados, *Mg-Zr mixed oxides for aqueous aldol condensation of furfural with acetone: effect of preparation method and activation temperature*, *Catalysis Today* 167 (2011) 77-83.
- [6] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides*, *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114 (2012) 201-211.
- [7] M.a.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 218 (2004) 81-90.
- [8] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 3663-3671.
- [9] S. Chen, G. Zhou, H. Xie, Z. Jiao, X. Zhang, *Hydrodeoxygenation of methyl laurate over the sulfur-free Ni/γ-Al₂O₃ catalysts*, *Applied Catalysis A: General* 569 (2019) 35-44.
- [10] X. Kong, W. Lai, J. Tian, Y. Li, X. Yan, L. Chen, *Efficient hydrodeoxygenation of aliphatic ketones over an alkali-treated Ni/HZSM-5 catalyst*, *ChemCatChem* 5 (2013) 2009-2014.

- [11] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Hydrodeoxygenation of acetone–furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental* 160 (2014) 436-444.
- [12] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, *Catalytic processing of lactic acid over Pt/Nb₂O₅*, *ChemSusChem* 2 (2009) 581-586.
- [13] L.F.d. Sousa, F.S. Toniolo, S.M. Landi, M. Schmal, *Investigation of structures and metallic environment of the Ni/Nb₂O₅ by different in situ treatments – Effect on the partial oxidation of methane*, *Applied Catalysis A: General* 537 (2017) 100-110.
- [14] U. Hanefeld, L. Lefferts, *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*, 1st ed., John Wiley & Sons, Alemania, 2018.
- [15] F. Drault, C. Comminges, F. Can, L. Pirault Roy, F. Epron, A. Le Valant, *Palladium, Iridium, and Rhodium supported catalysts: predictive H₂ chemisorption by statistical cuboctahedron clusters model*, *Materials* 11 (2018) 1-13.
- [16] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept*, *Journal of Chromatographic Science* 23 (1985) 333-340.
- [17] A. Klamt, *Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena*, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 2224-2235.
- [18] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J.C.W. Lohrenz, *Refinement and parametrization of COSMO-RS*, *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 5074-5085.
- [19] A. Klamt, *COSMO-RS: from quantum chemistry to fluid phase thermodynamics and drug design*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [20] J.P. Perdew, *Density-functional approximation for the correlation energy of the in homogeneous electron gas*, *Physical Review B* 33 (1986) 8822-8824.
- [21] A.D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, *Physical Review A* 38 (1988) 3098-3100.
- [22] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr*, *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994) 5829-5835.
- [23] A. Klamt, F. Eckert, W. Arlt, *COSMO-RS: an alternative to simulation for calculating thermodynamic properties of liquid mixtures*, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 1 (2010) 101-122.



4. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE 5-HMF Y ACETONA

En este capítulo se estudia la condensación aldólica de 5-HMF y acetona en fase líquida, utilizando dos catalizadores básicos, los óxidos mixtos de Mg-Al y Mg-Zr. La motivación de este trabajo nace de la destacada escasez de estudios en la bibliografía que utilicen el 5-HMF como reactivo en este proceso. Este hecho llama la atención, ya que es el aldehído obtenido mayoritariamente a partir de todas las deshidrataciones de azúcares de seis átomos, es decir, a partir de toda la celulosa y gran parte de la hemicelulosa. Con esta premisa, la optimización de esta reacción es de gran interés.

Los estudios experimentales se han llevado a cabo en un reactor autoclave discontinuo. Se realizaron análisis para la optimización de la reacción en términos de naturaleza y masa de catalizador, temperatura de reacción y relación de reactivos. Siempre con el objetivo de maximizar los resultados con las condiciones más suaves posibles. La evolución de los compuestos en fase líquida se realiza mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID). De forma complementaria, se realizan análisis de compuestos adsorbidos sobre la superficie y los posibles oligómeros que se formen a partir de los mismos. Para ello, se utilizaron técnicas termogravimétricas y de oxidación a temperatura programada (TPO). Los resultados se analizaron en función de las propiedades morfológicas y físico-químicas de los óxidos mixtos determinadas mediante diferentes técnicas de caracterización.

Los resultados iniciales (323 K) muestran una mayor actividad del Mg-Zr, con mayor rendimiento de los dos productos de reacción (C9 y C15). Sin embargo, el marcado descenso en el balance al carbono sugiere que existe una gran tendencia a la adsorción y/o oligomerización. Por el contrario, el catalizador de Mg-Al muestra una menor actividad, con un rendimiento a C15 prácticamente despreciable, pero un elevado balance al carbono. Estos resultados se justifican en base a la distinta distribución de pares ácido-base de ambos óxidos mixtos, siendo la del Mg-Zr más favorable para esta reacción.

Con el fin de evitar o minimizar la adsorción de productos en el catalizador de Mg-Zr, se han realizado estudios a diferentes temperaturas. Temperaturas superiores (343 K) muestran un mayor descenso del balance al carbono. Este resultado descarta la adsorción física de productos (proceso

endotérmico) y sugiere la existencia de reacciones de oligomerización. Esta hipótesis se comprueba con los perfiles de TG y TPO, no llegando a recuperarse la superficie original del catalizador, a pesar de alcanzar temperaturas de 873 K en condiciones oxidantes. Por otro lado, la reacción a 303 K no es suficientemente activa (bajo rendimiento a C15), por lo que se considera como condiciones óptimas la temperatura de 323 K, con un rendimiento global del 37 %.

Los estudios a diferente relación de reactivos permiten concluir que los oligómeros obtenidos se forman a partir de 5-HMF de forma exclusiva. Así, trabajar en exceso de acetona (HMF:Acetona, 1:2) permite una mayor solubilidad de los productos (mayor cantidad de C9 y C15 detectados en fase líquida), la total desaparición de la señal correspondiente a la adsorción de C9 en la superficie catalítica y una clara disminución en la del C15. Por el contrario, los TPO indican que aún existen depósitos estables, oligómeros que se corresponden con las discrepancias en el balance al carbono referido a unidades de 5-HMF. Un exceso de HMF (2:1) maximiza el rendimiento de C15, pero no el rendimiento conjunto (C9+C15), favoreciendo además la oligomerización e insolubilización de productos. El análisis de resultados en función de la masa de catalizador muestra que la segunda etapa (de C9 a C15) es la más sensible a este parámetro, necesitando un mínimo de carga catalítica para obtener resultados destacados (0.5 g MgZr / 250 mL reacción).

Con el fin de analizar la estabilidad de ambos materiales, se han realizado sucesivos ciclos de reacción en las condiciones previamente optimizadas (1:1, 323 K, 0.5 g Mg-Zr / 250 mL). Se observa que, tras tres ciclos de reacción sin etapas intermedias de regeneración, el Mg-Zr mantiene un 60 % de su actividad, mientras que el Mg-Al se desactiva íntegramente. Este resultado se justifica en función de los centros básicos/ácidos del material: se favorece una adsorción más fuerte, dando lugar al bloqueo total de los centros activos de este óxido mixto.

Todos los resultados experimentales se han utilizado para proponer un modelo cinético que ajuste todos los datos experimentales obtenidos en distintas condiciones de operación. Así, se propone un modelo de primer orden respecto a los compuestos que sufren enolización (acetona y C9), mientras que el 5-HMF se considera totalmente adsorbido sobre la superficie catalítica (pseudo orden 0). Además, se han considerado procesos laterales, tanto de adsorción de 5-HMF, como reacciones de oligomerización. Estos resultados muestran una mayor relevancia de los procesos de retroaldolización en el caso del Mg-Al, reacción inversa a la condensación aldólica que justifica los menores rendimientos obtenidos, principalmente en el caso del segundo aducto (C15).

Los resultados anteriormente resumidos, junto con la discusión de los mismos, se incluyen en la siguiente publicación (el material complementario se adjunta en el capítulo de Anexos):

- Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation*, Applied Catalysis B: Environmental 201 (2017) 221-231.

El intervalo de páginas 101-11 se corresponden con siguiente artículo:

- “*Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation*”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. Applied Catalysis B: Environmental 201 (2017) 221-231; doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.013.

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316306191>



5. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y CICLOPENTANONA

En este capítulo se plantea la posibilidad de sustituir la acetona como molécula de unión para la condensación aldólica por ciclopentanona (CPO). La molécula de CPO puede obtenerse fácilmente a partir de furfural, y por ello de biomasa, mientras que la acetona se obtiene actualmente por vía petroquímica. Además, los productos de condensación tienen una serie de propiedades interesantes como una mayor facilidad de separación, o un carácter más ramificado. Este capítulo, el más extenso de los capítulos experimentales, involucra tres aproximaciones diferentes a dicha reacción.

En una primera aproximación, la condensación aldólica se estudió en fase acuosa, utilizando óxido mixto de Mg-Zr (decisión basada en los resultados mostrados en el capítulo anterior), en discontinuo, utilizando el mismo sistema de reacción y las condiciones optimizadas anteriormente. Se obtiene una conversión completa del furfural, con una reacción mucho más rápida que cuando se utiliza acetona. El balance al carbono decae considerablemente. Sin embargo, se alcanzan valores superiores al 80 % cuando, a los resultados obtenidos en fase líquida, se añaden los correspondientes a la redisolución de una fase cristalina amarilla, sólida, totalmente segregada del catalizador. Esta fase está compuesta principalmente por el segundo producto de condensación (C15).

Con el fin de tener un mejor control de la reacción, la reacción se lleva a cabo con una menor carga catalítica, analizando la influencia de la temperatura y la relación de reactivos. Temperaturas superiores a 320 K favorecen la presencia de reacciones de oligomerización, tal y como muestran los resultados de TG. Por el contrario, reacciones a 293 K están afectadas por cambios en los equilibrios de adsorción. Dado que los experimentos anteriores están condicionados por una conversión completa de furfural, se han planteado ensayos con exceso de este compuesto. Los resultados óptimos se alcanzan con un exceso 5:1 (FFL:CPO), obteniendo el máximo rendimiento a C10. Excesos superiores están limitados por la baja concentración de CPO disponible. Todos los resultados mostrados en esta primera aproximación se corresponden a la suma de las contribuciones en fase líquida y sólida (redisolución de productos).

En una segunda aproximación, se aborda el problema de la solubilidad de los productos de reacción en fase acuosa, estudiando la posibilidad de sustituir total o parcialmente este disolvente por

algún compuesto orgánico. La baja solubilidad de estos compuestos (a pesar de su fácil separación de la fase catalítica) supondría importantes limitaciones a la hora de su aplicación a escala industrial. El estudio de disolventes se inició durante la Estancia Predoctoral en la Universidad de Aquisgrán (Alemania), bajo la supervisión de la Prof. Regina Palkovits. Se llevó a cabo determinando diferentes propiedades físico-químicas de los compuestos involucrados y realizando simulaciones con el software *CosmoThermX*, siguiendo la metodología detallada en el capítulo 3.

Las **figuras 5.1 y 5.2** muestran los resultados de las solubilidades del C10 y del C15 en distintos disolventes. Como se puede observar, en el caso del C10, la solubilidad es muy elevada utilizando una amplia familia de alcoholes, compuestos clorados o aldehídos (disolventes orgánicos polares). Respecto al C15, las tendencias son similares, obteniendo menores valores absolutos de solubilidad en todos los casos. Entre todos estos disolventes se descarta el uso de compuestos halogenados o tóxicos, al ir en contra de los Principios de la Química Verde. Considerando las posibilidades obtenidas a través de las simulaciones, se han seleccionado el etanol y el acetato de etilo para el estudio de disolvente en esta reacción. El primero de ellos se ha escogido debido a su origen “verde”, ya que se puede obtener a partir de biomasa; el segundo se ha seleccionado ya que ha sido utilizado ampliamente, tanto como agente extractante para este tipo de compuestos, como en distintas reacciones de condensación.

Se plantearon, por tanto, experimentos en fase orgánica (ausencia total de agua). En ninguno de los dos casos se obtuvo actividad catalítica, concluyendo que la presencia de agua es necesaria para llevar a cabo la reacción. Este resultado sugiere la mezcla de disolventes, generando un sistema bifásico (en el caso del acetato de etilo) o monofásico binario (en el caso del etanol). Los mejores resultados se obtuvieron con la mezcla binaria (agua/etanol), concluyendo que el contacto en la mezcla bifásica no es del todo efectivo.

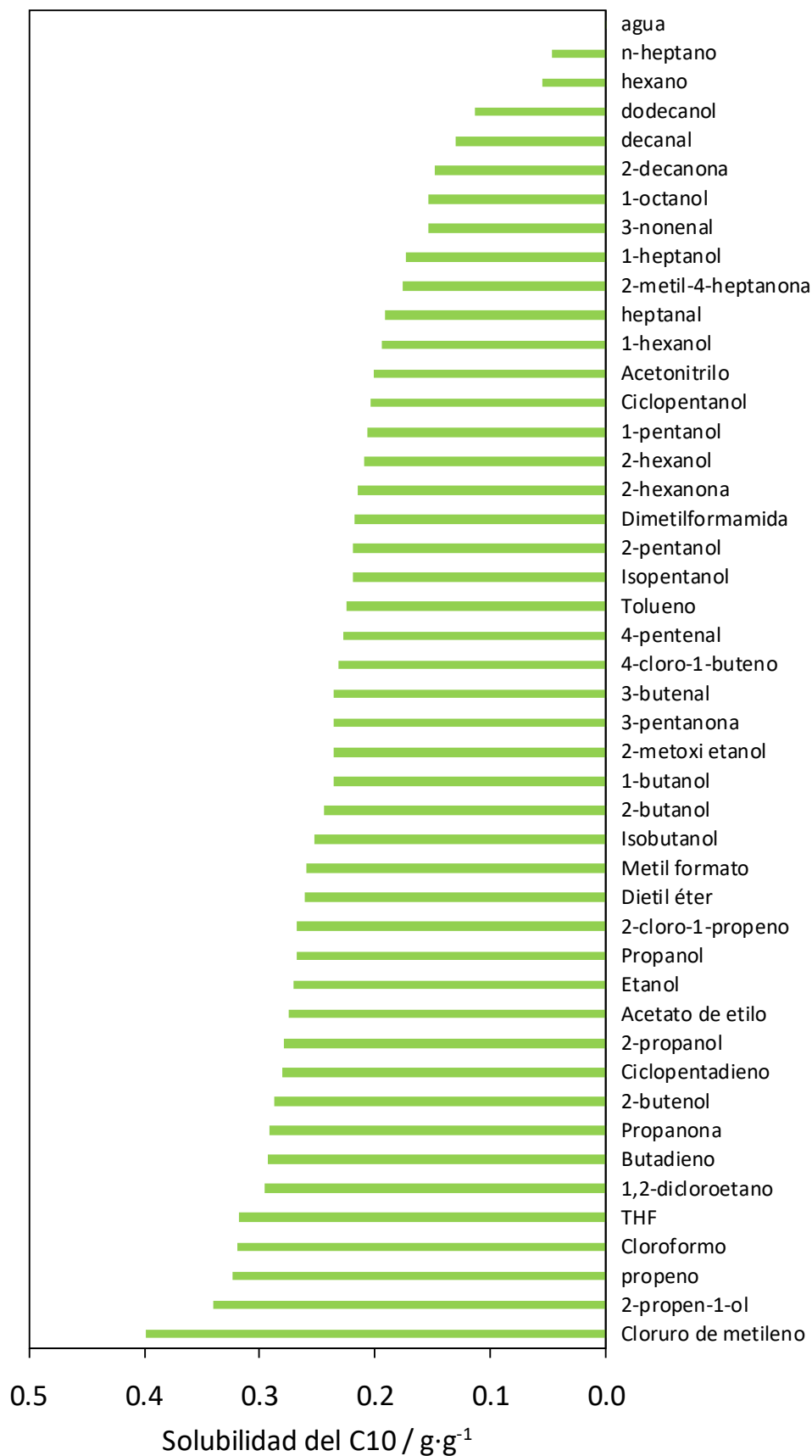


Figura 5.1. Solubilidad de C10 en distintos disolventes calculada con el software CosmoThermX.

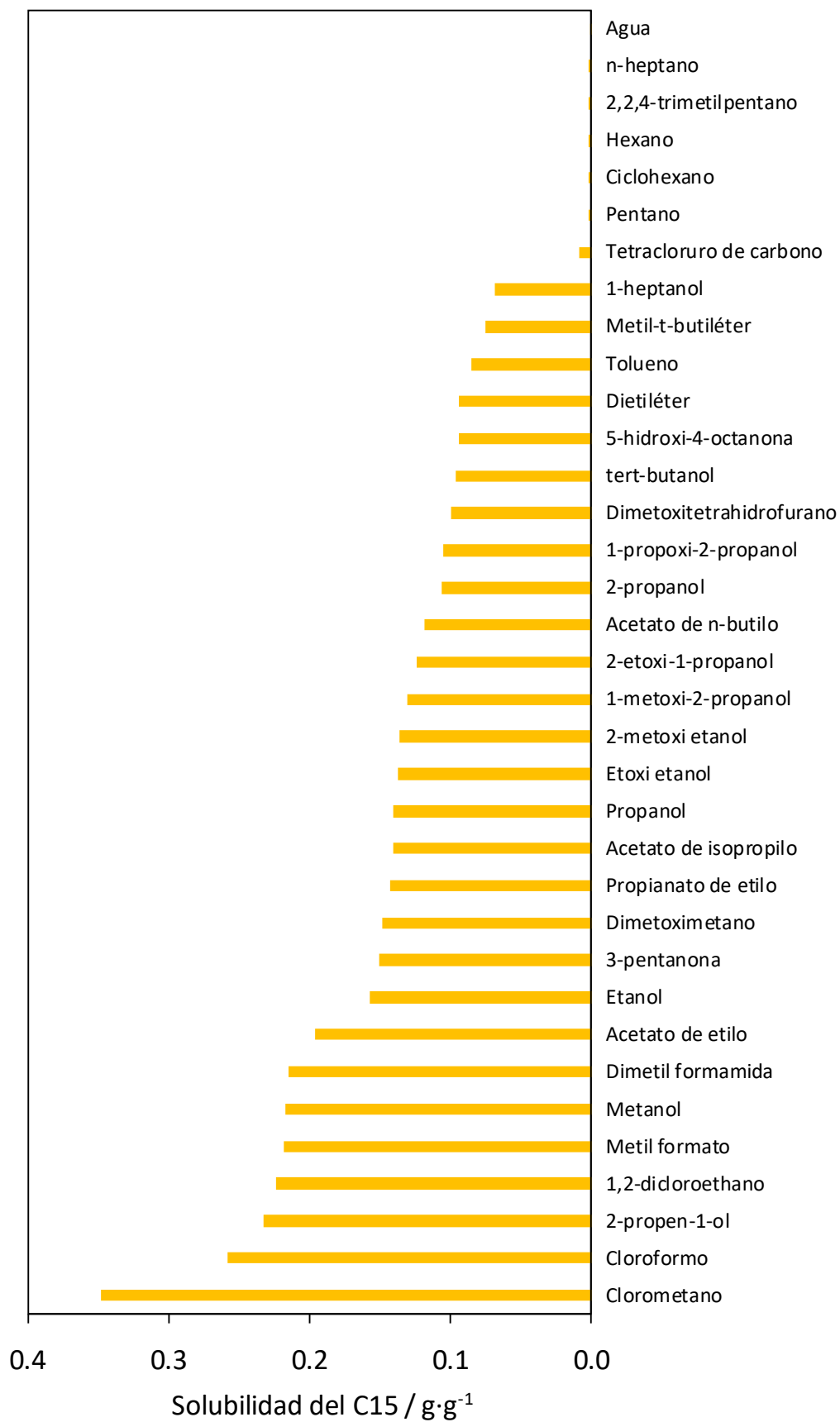


Figura 5.2. Solubilidad de C15 en distintos disolventes calculada con el software CosmoThermX.

Estudios del porcentaje de cada disolvente concluyen que, a medida que aumenta el porcentaje de etanol, la reacción se ralentiza, pero se mantiene siempre dentro de un elevado control en fase líquida (buenos balances al carbono). Por el contrario, un alto contenido de agua da lugar a precipitados, pero la reacción es mucho más rápida. Se llevó a cabo un amplio estudio de condiciones de reacción (temperatura, relaciones de disolventes, tiempo de reacción) concluyendo que los mejores resultados se han alcanzado tras 24 h de reacción con una relación 1:2 H₂O:etanol a 303 K.

Teniendo en cuenta los datos experimentales, se planteó un modelo cinético mediante el software Scientist®. El modelo propuesto es análogo al del sistema 5-HMF y acetona, sin tener en cuenta las constantes de adsorción ya que en este sistema dichos procesos se han minimizado o incluso eliminado. Los ajustes a diferentes temperaturas permiten definir un comportamiento tipo Arrhenius, observando una marcada correlación entre energías de activación y porcentaje de etanol utilizado en la reacción, de forma que estos valores disminuyen conforme la cantidad de agua utilizada asciende.

En una tercera aproximación a esta reacción, se aborda el estudio en continuo de la reacción. Así, las condiciones optimizadas anteriormente se han utilizado como punto de partida para realizar el primer ensayo en un reactor de lecho fijo. Este enfoque constituye el paso previo al escalado industrial de este proceso. El mayor tiempo de contacto entre reactivos, productos y catalizadores, así como el cambio en las condiciones hidrodinámicas justifican la elevada desactivación obtenida. Para minimizar esta desactivación, se propone disminuir el porcentaje de furfural alimentado, ya que análisis del catalizador usado revelan que los depósitos están compuestos principalmente por unidades de furfural y C₁₅. Por el contrario, no se observan depósitos de C₁₀, por lo que se intenta maximizar la producción de dicho compuesto. Tras estudios a diferentes relaciones de reactivos se concluye que la relación intermedia 10:1 CPO:FFL permite obtener una concentración estable de C₁₀ a tiempos largos (8 h), pero sin conseguir que los procesos de adsorción se eliminen.

Una vez eliminada una de las causas de desactivación (oligómeros de furfural y C₁₅), se aborda la minimización de los procesos de adsorción. Para ello, se estudia el efecto del pH, parámetro relevante en este tipo de procesos. Se trabaja en condiciones de basicidad creciente, comparando los resultados con los obtenidos a pH natural (4.75). Se descarta trabajar a pH superior a 8.5, debido a que se favorecen reacciones laterales no identificadas (descenso en el balance al carbono). Por otro lado, reacciones pH inferior a 7 no muestran una clara mejoría respecto a los valores iniciales. Por ello, se considera el pH 8 como el valor óptimo de trabajo. En estas condiciones se obtiene una conversión completa de furfural, lo que puede enmascarar la desactivación del catalizador. Para poder determinar

si la mejora se debe a un aumento de actividad o de estabilidad, se llevaron a cabo experimentos con menor masa de catalizador, observando una desactivación parcial al disminuir la cantidad de Mg-Zr.

Durante este estudio se comprobó que la sal utilizada para mantener el pH de la reacción juega un papel determinante en la actividad y en la selectividad. Se observa un efecto positivo al usar KHCO_3 , mientras que los hidróxidos o el NaHCO_3 no mostraron resultados satisfactorios. Para poder entender la causa de estos buenos resultados, se han realizado análisis ICP-MS de las muestras de reacción a distintos tiempos. Se observó la incorporación de K^+ a la superficie del catalizador, aumentando el número de centros activos disponibles para que la reacción transcurra. El efecto positivo de los bicarbonatos se explica en base a su capacidad de neutralizar protones. Al estudiar el efecto de incorporar el catión K^+ al proceso de preparación del catalizador, se pudo concluir que esta modificación no es suficiente, necesitando que el K^+ se encuentre en el medio de reacción, y no en la estructura catalítica.

La descripción de los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos, se incluyen en las publicaciones que se detallan (e incluyen) a continuación. El material complementario de las mismas se adjunta en los Anexos.

- Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Cyclopentanone as an alternative linking reactant for heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation*, ChemCatChem 9 (2017) 1765-1770.
- Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water-ethanol mixtures as solvent*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 93 (2017) 1563-1571.
- Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Optimization of the process conditions for minimizing the deactivation in the furfural-cyclopentanone aldol condensation in a continuous reactor*. Applied Catalysis B: Environmental 263 (2020) 118341.

El intervalo de páginas 121-146 se corresponden con los siguientes artículos:

- ✓ “Cyclopentanone as an Alternative Linking Reactant for Heterogeneously Catalyzed Furfural Aldol Condensation”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. ChemCatChem 9 (2017) 1765-1770; doi: 10.1002/cctc.201601655.
- ✓ “Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water-ethanol mixtures as solvent”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. Journal of Chemical and Biotechnology 93 (2018) 1563-1571; doi: 10.1002/jctb.5522.
- ✓ “Optimization of the process conditions for minimizing the deactivation in the furfural-cyclopentanone aldol condensation in a continuous reactor”, Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. Applied Catalysis B: Environmental 236 (2020), 118341; doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118341.

Las versiones de la editorial están disponibles, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace respectivamente:

- ✓ <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cctc.201601655>
- ✓ <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5522>
- ✓ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337319310872>



6. HIDROGENACIÓN DEL ADUCTO DE CONDENSACIÓN DEL FURFURAL Y DE LA CICLOPENTANONA (C₁₅)

En este capítulo se estudia la hidrogenación del producto C15 obtenido en la condensación aldólica de furfural y ciclopentanona. Esta reacción se plantea la como etapa final del proceso de valorización de biomasa, obteniendo compuestos de elevado valor, tales precursores de surfactantes o lubricantes. En este proceso sólo se eliminan las insaturaciones manteniendo los átomos de oxígeno. Por lo tanto, los productos obtenidos no podrían utilizarse como sustitutos directos de combustibles líquidos de origen mineral. Sin embargo, sus propiedades en términos de densidad energética y lubricidad son adecuadas para poderlos utilizar como posibles aditivos de combustible. No se considera la hidroxigenación total ya que es necesario romper los ciclos del anillo del THF, encareciendo el proceso debido a un aumento en el consumo de hidrógeno y la alta demanda energética requerida.

Los estudios experimentales se han llevado a cabo en un reactor discontinuo. Se han seleccionado dos soportes a estudiar, la Al_2O_3 por ser un material ácido utilizado ampliamente para este fin y el Nb_2O_5 por ser un soporte ácido novedoso que no se desactiva en presencia de agua y debido a los buenos resultados obtenidos en reacciones similares. También se analizó la influencia del metal (Pd, Pt y Ni) y de la carga catalítica, todo ello utilizando un sistema binario 1:2 agua y etanol, previamente optimizado en el capítulo anterior. El análisis mediante GC-MS reveló la gran variedad de isómeros y productos que se obtienen al hidrogenar el C15. Los catalizadores utilizados se analizaron mediante diversas técnicas de caracterización para poder relacionar los resultados obtenidos con las propiedades más determinantes en este tipo de reacciones: acidez o carga metálica efectiva.

Los resultados referentes al soporte muestran que la alúmina ofrece mejores rendimientos al producto totalmente hidrogenado (C) independientemente del metal utilizado. Además, la tendencia observada para ambos soportes respecto a la actividad de los metales sigue siempre el mismo orden: $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$. El Ni se ha descartado por su rendimiento nulo al producto final con los balances al carbono más bajos obtenidos para todos los materiales (70 %). Si bien el $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ muestra un mejor rendimiento que el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, este valor es 10 veces inferior al alcanzado con el $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, material considerado óptimo en este estudio preliminar.

El disolvente utilizado desempeña un papel crítico en la actividad, principalmente condicionando la interacción entre el reactivo y el disolvente. Se probaron diferentes disolventes orgánicos, tales como el hexano, heptano, etanol, 1-butanol o acetona. En todos los casos, se observó una mejora significativa tanto en los valores del balance al carbono como en los rendimientos al producto final. Este hecho sugiere que el agua tiene un efecto negativo en el medio de reacción, obteniendo una elevada actividad en hexano y 1-butanol (rendimientos superiores al 75 % a las 6 h de reacción).

Todos estos datos experimentales se ajustaron a un modelo cinético obteniendo las constantes cinéticas de cada etapa y relacionándolas con las propiedades físico-químicas de los disolventes.

Los resultados obtenidos se describen y discuten ampliamente en el artículo científico descrito a continuación, actualmente en estado de preparación.

- Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *From biomass to diesel additives: Hydrogenation of cyclopentanone and furfural aldol condensation adducts.*

Con el fin de determinar la estabilidad del 0.5 % Pd/Al₂O₃ (mejor catalizador), se han realizado experimentos en un reactor de lecho fijo. La **figura 6.1.** muestra los resultados más representativos de los mismos. Como se puede ver, durante las 8 h de reacción tanto la concentración de B y C (B es la suma de productos en los que se hidrogenan los dobles enlaces de los anillos de furano) se mantiene constante. Sin embargo, la concentración de A (suma de productos en el que se hidrogenan los dobles enlaces de las cadenas lineales) sufre un ligero descenso con el tiempo de un 20 %, por lo que se considera que se va adsorbiendo sobre la superficie del catalizador al ser la suma de los compuestos que tienen más insaturaciones. Se obtienen unos rendimientos medios de 40.8, 43 y 14.2 % a los productos A, B y C, respectivamente. Respecto a la conversión del C15 es del 100 % durante todo el proceso y los balances al carbono se mantienen por encima del 95 %, siendo más elevados al principio cuando no hay desaparición de A (entorno al 98 %).

Se puede concluir que este catalizador sufre una pérdida de actividad residual debido a la adsorción permanente de los productos más insaturados (A), mientras que el rendimiento final al producto deseado se mantiene totalmente constante. Este hecho sugiere que C se forma a partir de B. Estos experimentos son totalmente congruentes con el mecanismo de reacción planteado en los ensayos realizados en discontinuo.

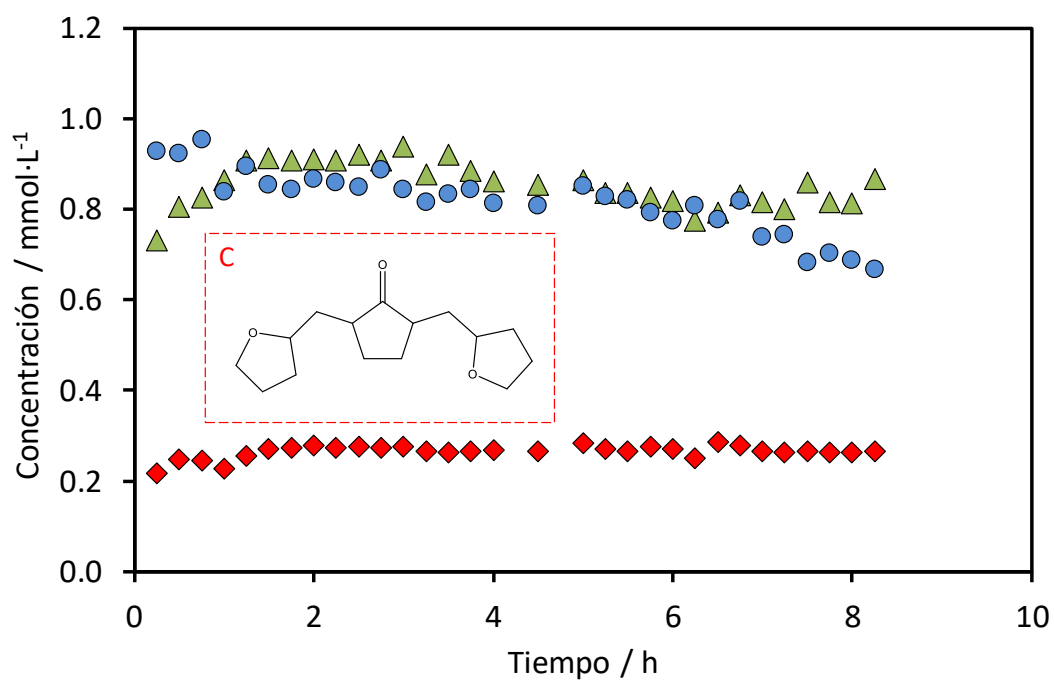


Figura 6.1. Evolución de los productos de hidrogenación del C15 en un reactor de lecho fijo (433 K, 15 bar de H₂, 2 mL·min⁻¹ de alimentación y 1 g de catalizador). Símbolos: (●) A; (▲) B; (◆) C.

From biomass to diesel additives: Hydrogenation of cyclopentanone and furfural aldol condensation adduct

Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez*

Catalysis, Reactors and Control Research Group (CRC), Dept. of Chemical and Environmental Engineering, University of
Oviedo, Oviedo 33006, Spain

*email: sordonez@uniovi.es; Tel.: +34 985 103 437; Fax: +34 985 103 434

ABSTRACT. The hydrogenation of furfural-cyclopentanone (C15) condensation adduct is studied in this work. Three different metals (Pt, Pd, Ni) supported on two materials (Al_2O_3 and Nb_2O_5) were compared, highlighting the good results obtained with Pd/ Al_2O_3 . The kinetic analysis proposes a parallel route in which the most active nanoparticles allow obtaining simultaneously the two families of intermediates. A key role of acidity is discarded. Different organic solvents have been tested, combining protic, polar and apolar ones. The negative role of water is clearly observed, with better results despite the organic solvent used. Best results are obtained with hexane and butanol, combining the absence of competitive adsorption and reactant solvation. At optimum conditions, promising results, with more than 75 % of final yield of the hydrogenated compound are obtained in less than two hours, obtaining a mixture with good properties as fuel additive.

KEYWORDS: saturated organics, palladium, hexane, 1-butanol, platinum

INTRODUCTION

The catalytic conversion of biomass to chemicals and liquid fuels is of the highest interest for the scientific community as a very promising route to replace the fossil resources [1]. Hemicellulose and cellulose hydrolysis allows obtaining several platform molecules with less oxygen atoms than the original sugar monomers [2]. These compounds (5-HMF, furfural, cyclopentanone, levulinic acid, etc.) are included in the list of the most relevant bioplatfrom molecules. They can be used as chemical intermediates and fuel precursors [3, 4]. In most of the cases, the upgrading of these compounds involves an intermediate step to create C-C bonds, increasing the carbon chain length, being the aldol condensation the most typical reaction proposed to this aim [5, 6].

The aldol condensation between cyclic aldehydes (furfural and 5-HMF) and cyclopentanone or acetone as linking molecules allows obtaining C8-C15 adducts, being the optimum range defined for gasoline and diesel fuels and additives [7, 8]. These reactions have been deeply studied, by both basic and acid catalysis, obtaining high activities and selectivities at mild conditions. Thus, base catalysts such as mixed oxides [7, 9, 10], zirconium carbonates [11] and functionalized zeolites [12], among others, have been proposed in the literature, as well as more complex materials, highlighting $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, reaching final yields higher than 90 % at mild conditions [13]. Concerning the acid mechanism, promising results are obtained with different modified zeolites, including metal exchanges (Sn, K, etc.) to enhance their acid properties [14-17].

Compounds obtained by aldol condensation (C8-C15 adducts) still contain unsaturations and oxygen atoms, functional groups that must be totally or partially removed to guarantee a high quality in the final product [18]. First approaches proposed the hydrodeoxygenation, with the aim of obtaining the corresponding alkanes from these adducts; therefore, producing the saturation of double bonds and the selective removal of oxygen from the molecule without cleaving the C-C bonds [19]. This reaction is catalysed by bifunctional catalysts involving metals nanoparticles (Pd, Pt, Ru, Ni, Cu) supported on different materials, such as activated carbon, alumina, zeolites, titania and niobium-based solid acids [20-23]. However, the high cost of this reaction (temperatures over 500 K and high hydrogen excess required) discourages this alternative. This fact is even more relevant when using furfural as precursor, since its hydrogenation produces the THF cycle, a very stable molecule which requires severe conditions to be broken.

Recent studies have demonstrated that high quality liquid fuels and additives can be obtained despite the presence of the THF cycle or when this cycle is broken but the acyclic ether is not removed, in other words, by hydrogenation [24, 25]. These compounds have an energy density and lubricity consistent with the requirements for diesel [24], without requiring the removal of oxygen (the highest energetic cost of the hydrodeoxygenation approach). Thus, the balance quality vs. economy of this alternative is considered as positive.

In the present paper the study of furfural-cyclopentanone adduct (C15, F₂C) hydrogenation is studied, analysing the

activity of different bifunctional catalysts, combining different metal nanoparticles (Pd, Pt, Ni) supported on two different materials (Al_2O_3 and Nb_2O_5). Alumina is a well-known support for these reactions, whereas niobium oxide is a promising material that highlights by its compatibility with water as solvent [18]. The activity as function of the catalytic weight is analysed. Considering the key role of the solvent in these processes [22], different solvents and solvent mixtures have been also tested. Results are compared in terms of reaction kinetics. Best results are considering for a preliminary approach to continuous configuration, in a fixed reactor.

EXPERIMENTAL SECTION

Catalysts preparation and characterization

The catalyst supports, Nb_2O_5 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, were kindly supplied by CBMM and BASF, respectively. An initial pretreatment under air flow has been done previous the metal impregnation with a ramping rate of $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. The final temperature reached as well as the time for holding it depend on the material: 723 K and 2 h for Nb_2O_5 and, 823 K and 4 h for Al_2O_3 . Incipient wetness impregnation was selected as technique to incorporate the metal into the catalyst surface. The precursors used were $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.99 %), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich, 99.995%) and $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich, 99.995%). The aqueous solution of the precursors to obtain the desired metal loading (0.5 wt.%) was added dropwise on 2 g of pretreated support. The resulting materials were dried at 383 K for 24 h before treating it, following the same procedure described for the supports. After this, the catalysts were exposed under 10 vol.% H_2/Ar and heated from room temperature to 473, 523, 693 and 723 K for Pd and Pt over Al_2O_3 [26], Pd and Pt over Nb_2O_5 [27], $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [28, 29] and $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ [30], respectively. Pd/ Al_2O_3 with 0.5 wt.% and 0.5 % Pt/ Al_2O_3 were provided by BASF and only the reducing treatment were performed to ensure that all the metals were in the reduced state.

Catalysts characterization

The acidity of these catalysts was measured by temperature programmed desorption of NH_3 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) using a Micromeritics TPD/TPR 2900. NH_3 signal evolution was measured with Pfeiffer Vacuum Omnistar Quadrupole Mass Spectrometer. Samples (20 mg) were pretreated before each analysis, being heated to 383 K in helium flow ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) during 1 h to eliminate any compound physisorbed on the surface. After, the catalytic surface was saturated in NH_3 flow (2.5 % NH_3/He , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) at room temperature for 15 min. An intermediate stage of stabilization under helium flow was required to prevent signals related to oversaturation. Then, desorption of NH_3 was monitored, being flushed with helium ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

from room temperature to the maximum preparation temperature with a ramp of $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Morphological-properties of these materials (surface area, pore diameter and total pore volumes) were determined by nitrogen physisorption at 77 K using an ASAP 2020 (Micromeritics) static volumetric apparatus after the corresponding degasification step.

The metal loading of the catalysts was determined by ICP-MS using an Agilent 7700x ICP-spectrometer. The samples were previously digested with HNO_3 , diluted with deionized water and analysed in the spectrometer.

Reaction studies

C15 hydrogenation was carried out in a stirred batch autoclave reactor (0.5 L, Autoclave Engineers Eze Seal) equipped with a backpressure regulator and proportional-integral-derivative temperature controller. The system was loaded with the catalyst (0.1 or 1 g, 50-80 μm) and 0.25 L of a solution that contains $3.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of C15 and the corresponding solvent (hexane, heptane, acetone, 1-butanol, ethanol or 1:2 v/v of water/ethanol mixture). The stirring was 1000 rpm and the temperature was fixed in 493 K. The air was removed by pressurizing the system with nitrogen for three times previously hydrogen pressurization (25 bar at room temperature and, approximately 55 bar at 443 K). Once the operation conditions were achieved, samples were taken directly from the sample port in order to follow the evolution of reactant and products concentration. They were analyzed directly in a Shimadzu GC-2010 equipped with a FID detector, using a 30 m long CP-Sil 8 CB capillary column. Peak assignment was performed by GC-MS in a Shimadzu GC/MS QP2010 Plus Instrument, using a TRB-5MS capillary column. The calibration of the products was carried out using the Response Factor Method since they are not available commercially. Once the concentration of each compound was achieved, the evolution of the reaction was studied considering the atomic yield concept and carbon balance, defined as follows:

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \cdot \frac{(\text{reactant}_{t=0} - \text{reactant}_t)}{\text{reactant}_{t=0}} \quad [1]$$

$$\Psi_{\text{Product}} (\%) = 100 \cdot \frac{15 \cdot [\text{Product}]_t}{15 \cdot [\text{C15}]_{t=0}} \quad [2]$$

$$\text{C.B. (\%)} = 100 \cdot \frac{15 \cdot [\text{Products}]_t + 15 \cdot [\text{C15}]_t}{15 \cdot [\text{C15}]_{t=0}} \quad [3]$$

RESULTS AND DISCUSSION

Metal and support influence

First experiments were carried out in a binary system water:ethanol (2:1) with $3.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of the C15 sample obtained in our previous work [9]. Despite the low solubility of this adduct in these type of solvents, the initial concentration is below the solubility limit published for

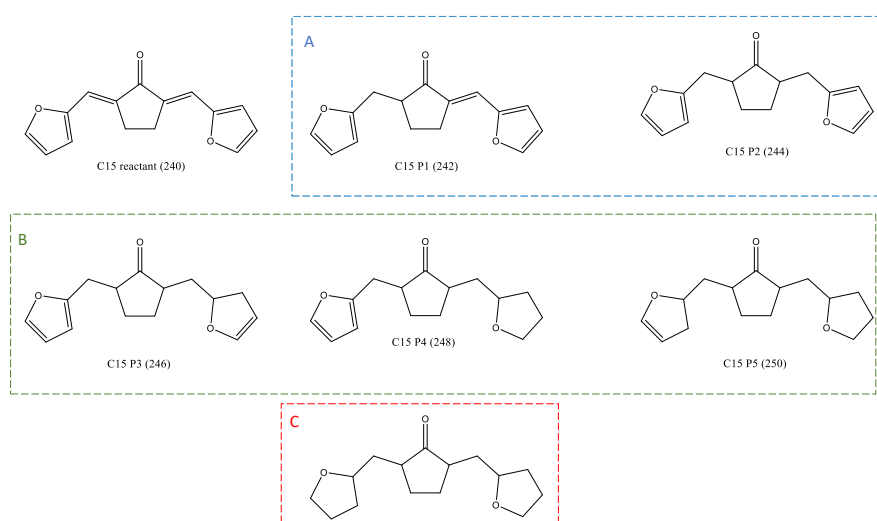
Table 1: Morphological, surface and physico-chemical properties of catalysts used in this work.

Catalyst	S BET (m ² /g)	d _p (nm)	V _p (cm ³ /g)	Acidity (μmol/g)			Total acidity	Metal loading (%)
				Weak (T<450 K)	Medium (T<600 K)	Strong (T>600 K)		
0.5 % Pt/Nb ₂ O ₅	73.3	7.2	0.09	2.63	2.67	0.00	5.30	0.56
0.5 % Pd/Nb ₂ O ₅	92.3	6.2	0.15	1.82	2.72	0.00	4.54	0.59
0.5 % Ni/Nb ₂ O ₅	112.2	5.4	0.17	0.72	0.40	0.00	1.12	0.57
0.5 % Pt/Al ₂ O ₃	95.0	17.5	0.48	0.56	0.50	0.33	1.39	0.51
0.5 % Pd/Al ₂ O ₃	100.5	16.5	0.49	0.63	0.91	0.55	2.09	0.43
0.5 % Ni/Al ₂ O ₃	257.9	6.4	0.57	4.43	2.61	0.00	7.04	0.43

alcohols [31]. The ratio ethanol to water was previously optimized, being the equilibrium between condensation activity (water) and products solubilisation (organic solvent). Thus, this configuration is chosen based on the possibility to implement a one-pot process, involving condensation and hydrogenation as one reaction. The screening of some bifunctional catalysts was studied, combining three different metals (Pd, Pt and Ni) with two supports (Al₂O₃ and Nb₂O₅). All these catalysts have a theoretical metal loading of 0.5 % and it was checked by ICP-OES. A very good correspondence between theoretical and real values was obtained, as it is shown in **Table 1**, as it was expected considering the preparation method. This low percentage was chosen considering previous bibliography, in which there is a general agreement about the oxygen removal as limiting steps [25, 32]. Thus, the saturation of the entire C=C bonds is expected to be fast, requiring a low catalytic loading. In addition, this low metal percentage guarantees a high dispersion, enhancing the activity of nanoparticles, and minimizing the blockage of acid sites (support surface) required for the other steps of the reaction.

All the reactions were carried out at 25 bar of hydrogen as initial pressure and 443 K (55 bar).

Six different compounds were detected, with a good correspondence between their m/z spectra and the sequential hydrogenation of the C15 adduct, as it is shown in **Scheme 1**. Despite most of the scarce bibliography about this reaction suggests the direct appearance of the THF derivate, without observing the intermediate that contains odd cyclic unsaturations [20, 25, 33], these intermediates have been previously proposed in the literature for similar reactions [22] and their precursors (furfural hydrogenation) [34]. The presence of these compounds was demonstrated by clearly different m/z spectra, observing the different molecular weights (from 240 to 252 increasing in two units between each intermediate). These m/z spectra are included as supporting information **Fig S1**. In these spectra, relevant differences are observed, with different signals at m/z 71 that appears in those intermediates with at least one THF cycle hydrogenated (namely compounds 248, 250 and 252), reaching the maximum intensity in the final compound, as it was expected by the presence of two THF cycles. On the

**Scheme 1:** Different compounds identified in the hydrogenation of cyclopentanone-furfural condensed product.

contrary, spectra corresponding to partially hydrogenated furan rings have singular peaks at $m/z = 146$, peaks not observed in the cases with THF or furan rings. This peak is associated to the fragment including the cyclopentanone and the partially hydrogenated furan ring.

Due to the instability of some of these intermediates as well as the isomerization among them, experimental results are grouped in four representative families of chemicals (Scheme 1). The first one (labelled as A) involves all the isomers with one or both exocyclic C=C bonds hydrogenation. The second one (labelled as B) includes the intermediates to obtain the complete reduction of both furan cycles. The third one (labelled as C) corresponds to the derivate with all the C=C bonds hydrogenated. The final distribution of all these compounds as function of the catalyst after 8 h is plotted in **Figure 1**. In this figure, data related to C15 conversion and carbon balance is added. In none of these tests, the deoxygenation was observed. Thus, activities are only related to the hydrogenation steps, with a final product with two THF rings and a ketone group (intermediate C in the scheme). These results indicate a high prevalence of metal activity over the acid sites at these conditions, suggesting the intrinsic catalytic properties of each metal as well as the metal dispersion as the key parameters of this reaction. The lowest activity is obtained with the bifunctional catalysts based on Ni, despite the bulk material. In the case of the Nb₂O₅ support, an almost total disappearance of the reactant is observed (conversion higher than 87 %) but total yields lower than 35 % were observed, with a main contribution of the first hydrogenated intermediate. Thus, two main reasons can justify these

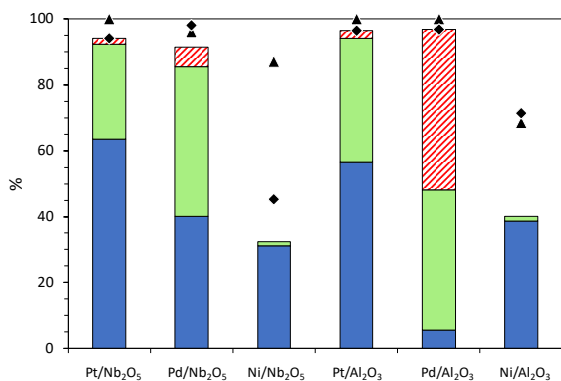


Figure 1: Comparison of main results obtained after 8 h of hydrogenation at 443 K as function of the catalyst used. All the materials contain 0.5 % of metal loading. Results correspond to: (▲) conversion; (◆) carbon balance; A (blue); B (green); and C product (red).

results: (1) this catalyst enhances side reactions of C-C cleavage obtaining low-molecular weight compounds, or (2) the catalyst-compounds affinity is so strong that desorption is not favoured. It could be assumed that low compounds would be detected by the GC-FID. As this is not the case, the first hypothesis is discarded. The second one is congruent with the lowest carbon balance closure obtained with this

material (45 %). As to the Ni/Al₂O₃, the carbon balance closure is significantly higher (71 %) but this value is conditioned by the decrease in the C15 conversion (68.6 %). Very similar yields are obtained 39 % of the first intermediate and less than 2 % of the second one. Analysing these results as function of the surface properties of these two materials, the high surface area can justify the promotion of adsorption processes. The lowest surface area of the noble metals (Pt and Pd), despite using Al₂O₃ or Nb₂O₅, as well as the good activity results discard any negative role of any of these supports. However, it must be highlighted that the first intermediate (242) is only clearly observed when using Nb₂O₅ as support, as a clear consequence of a slower kinetic in which first steps can be quantified.

Concerning Pd and Pt catalysts, in the four cases the complete hydrogenated adduct is observed (intermediate C) with a clear best behaviour of Pd/Al₂O₃. With this material, this compound represents almost 50 % of the total yield (48.3 %). Pd is the most active metal, despite the support used, but a key role of alumina is also observed, since the yield of product C is more than 8 times higher when this support is used. In the case of Pt, differences are less relevant, with less than 2.5 % of C in any case. In all these cases, the carbon balance closure is higher than 94 %, discarding relevant adsorption phenomena, and the C15 conversion is higher than 95 % (being 100 % in all the cases except Pd/Nb₂O₅).

All these results confirm that both catalytic phases (metal and acid support) are relevant in the activity. In fact, the presence of metal modifies the morphological and physicochemical properties of the original materials, as it is summarized in Table 1. Despite the bibliography demonstrate that, in general, acidity plays a positive role in hydrogenations [35, 36], experimental data suggest that the effect is not globally positive, since all the results with alumina are better than the corresponding ones with niobium oxide, despite the acidity order is the opposite. This unexpected behaviour has been previously observed in the hydrogenation of benzene, concluding that reaction is enhanced at low temperatures and with the less acid material, whereas side reactions grow progressively with the acid strength of the catalyst [37]. According to this statement, alumina is chosen as the best support, discarding the activity of Nb₂O₅ materials because of the too high acidity and surface area, two properties that result into a low activity.

Thus, the intrinsic metal activity is more relevant in the final results. In order to corroborate this hypothesis as well as to identify if there is any particular step promoted by this parameter, the kinetic analysis (temporal evolution) of these results is required. Despite the mass evolution of different compounds suggests a serial reaction [25, 33], with consecutive hydrogenations, the evolution of selectivity as function of the time predicts a more complex mechanism in which intermediates A and B can be also produced simultaneously (in the case of Pt/Al₂O₃), whereas compounds labelled with C (when observed) have a clear

final product progress, as it is shown in **Figure 2**. This general conclusion, however, must be disaggregated in particular analyses for each material, since the selectivity evolution as function of the reactant conversion indicates three different situations for the three metals analysed.

Thus, the first hydrogenation prevails in the case of catalyst containing Pt, with initial selectivities to A intermediate close to 80 %, whereas there is 20 % of the B intermediate. It can be concluded that both compounds could be detected

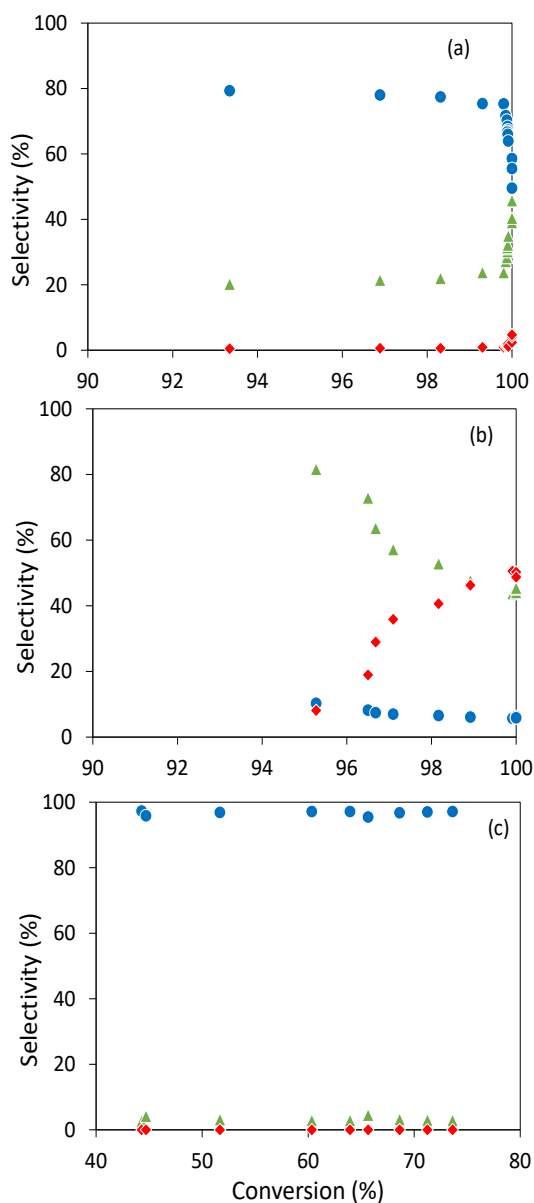


Figure 2: Evolution of selectivity to hydrogenation products as function of the catalyst used. Results correspond to (a) Pt/Al₂O₃; (b) Pd/Al₂O₃; (c) Ni/Al₂O₃. Symbols: (●) A; (▲) B; (◆) C.

at very low conversions, with a parallel behavior (and not the expected serial distribution). Concerning the C compounds, results are not conclusive enough. It could be expected to be obtained from B, but the profile of B has a continuous positive trend, even at 100 % conversion of the reactant,

without observing any decrease. This result can be explained since despite B is consumed to produce C, the global evolution is mainly affected by its formation from A.

An opposite situation is observed in the case of Pd, where the main compound detected at low conversions is the intermediate B, with selectivities close to 80 %. This result indicates that Pd is so active that the cyclic partial hydrogenation occurs at the same time as the hydrogenation of aliphatic unsaturations. With Pd, C is clearly obtained from B, observing an almost total correspondence between the decrease in the B selectivity and the increase in the C one. Similar results were reported by Hronec *et al.*, observing that palladium was significantly more active for ring saturation than platinum or ruthenium [33].

In the case of Ni catalysts, the intermediate A is the main compound detected despite the conversions, with almost negligible selectivity to B or C. These results suggest that Ni is not active enough to promote the subsequent steps of the hydrogenation.

All these data can be fitted to the reaction mechanism illustrated in **Scheme 2**, corresponding to equations 4 to 7.

$$\frac{d[C15]}{dt} = -k_1 \cdot [C15] - k_2 \cdot [C15] - k_{ads} \cdot [C15] \quad [4]$$

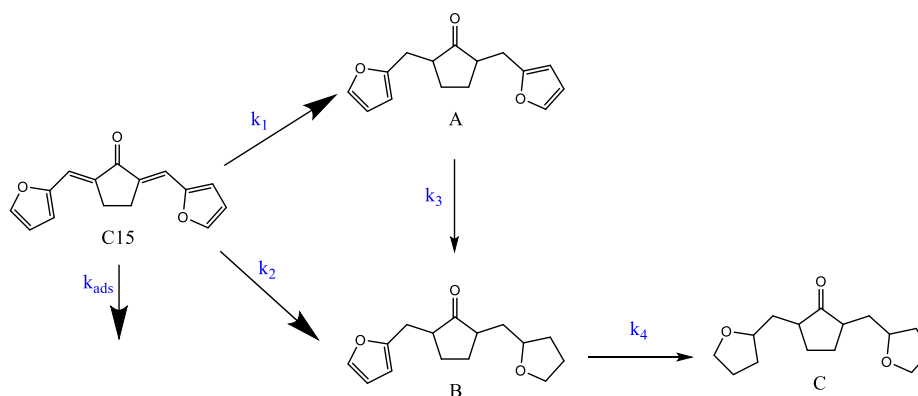
$$\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [C15] - k_3 \cdot [A] \quad [5]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 \cdot [C15] + k_3 \cdot [A] - k_4 \cdot [B] \quad [6]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4 \cdot [B] \quad [7]$$

Experimental results were fitted considering this kinetic model. The proposed model was solved using MATLAB code, performing all the calculations and solving the set of ordinary differential equations (“ode45”). The fitting of the unknown parameters from the model is accomplished by the least-square method. The MATLAB function “lsqcurvefit” using Levenberg-Marquardt algorithm was used. The coefficient of determination was calculated with MATLAB function “rsquare”. The kinetic constants values are summarized in **Table 2**, whereas the good adjustment among experimental and fitted values is observed in **Figure 3**.

As it was expected, the differences observed in the evolution of selectivities are clearly observed in the relative weight of each step as function of the catalyst used. Thus, values corresponding to Ni catalysts are the lowest obtained for almost all the steps. In good agreement with experimental results, the kinetic constants for the first step (k_1) reach the maximum value with Pt catalysts, whereas the good activity results of Pd ones is mainly justified by higher values of k_2 and k_3 . Thus, this metal promotes the hydrogenation of the



Scheme 2: Reaction mechanism proposed for the C15 hydrogenation.

cyclic hydrogenations, whereas Pt is active mainly for the exocyclic ones.

The positive role of Al_2O_3 is mainly observed in the case of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, with specific effect in the first step of the reaction (from C15 to A intermediate) reaching kinetic values almost three times higher with this support than with the Nb_2O_5 (analysis corresponding to the k_1). This statement is not so evident with the other metals, suggesting a specific synergetic effect between Pd and alumina, reaching the best behavior.

The lack of correspondence between these constants and the acidity of these materials corroborate that hydrogenation of aromatic compounds does not depend on this property, but on the intrinsic activity of each noble metal.

According to these results, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ is chosen as the optimum catalyst for this reaction. The relative low carbon balance observed with this material at intermediate times suggests that, despite the good results, adsorption is more relevant than in the previous cases. However, it is assumed that this adsorption is not permanent, and plays a positive

role in the reaction, enhancing the interaction between reactant and the dissociated hydrogen. These assumptions are because the amount of C obtained does not correspond to the disappearance of A or B, the A concentration does not show the expected decreasing trend and the carbon balance increases as the reaction advances. In order to check this hypothesis, the reaction has been carried out using 1 g of this catalyst (10 times higher than in the previous experiments). Final results obtained after 8 h are compared in **Figure 4**.

The previous hypothesis is corroborated since the carbon balances increase, observing a relevant improvement in the final yield of product C (the complete hydrogenated one, 67.7 %), being this value more than 1.7 times higher than the previous one obtained with 0.1 g.

Results were fitted considering the previous kinetic model proposed. The kinetic constants are summarized in **Table 2**, being the goodness of this adjustment shown in **Figure 5**, in which the temporal evolution of results obtained with 1 g are shown, comparing experimental points (dots) with the fitted ones (lines).

Table 2: Summary of kinetic constants obtained fitting the experimental results obtained with different materials and the reaction mechanism proposed.

Catalyst	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_3 (min^{-1})	k_4 (min^{-1})	k_{ads} (min^{-1})
0.5 % Pt/ Nb_2O_5	0.0671	0.0195	< 0.0001	0.0003	0.0036
0.5 % Pd/ Nb_2O_5	0.0101	0.0207	0.0017	0.0126	0.0070
0.5 % Ni/ Nb_2O_5	0.0027	0.0005	0.0012	<0.0001	0.0057
0.5 %Pt/ Al_2O_3	0.0830	0.0206	0.0013	0.0010	0.0084
0.5 %Pd/ Al_2O_3	0.0292	0.0312	0.0034	0.0024	0.0072
0.5 %Pd/ Al_2O_3^*	0.0480	0.0246	0.0186	0.0337	0.0163
0.5 % Ni/ Al_2O_3	0.0126	0.0011	< 0.0001	0.0057	0.0019

*reaction using 1 g of catalyst.

6. Hidrogenación del aducto de condensación del furfural y de la ciclopentanona (C15)

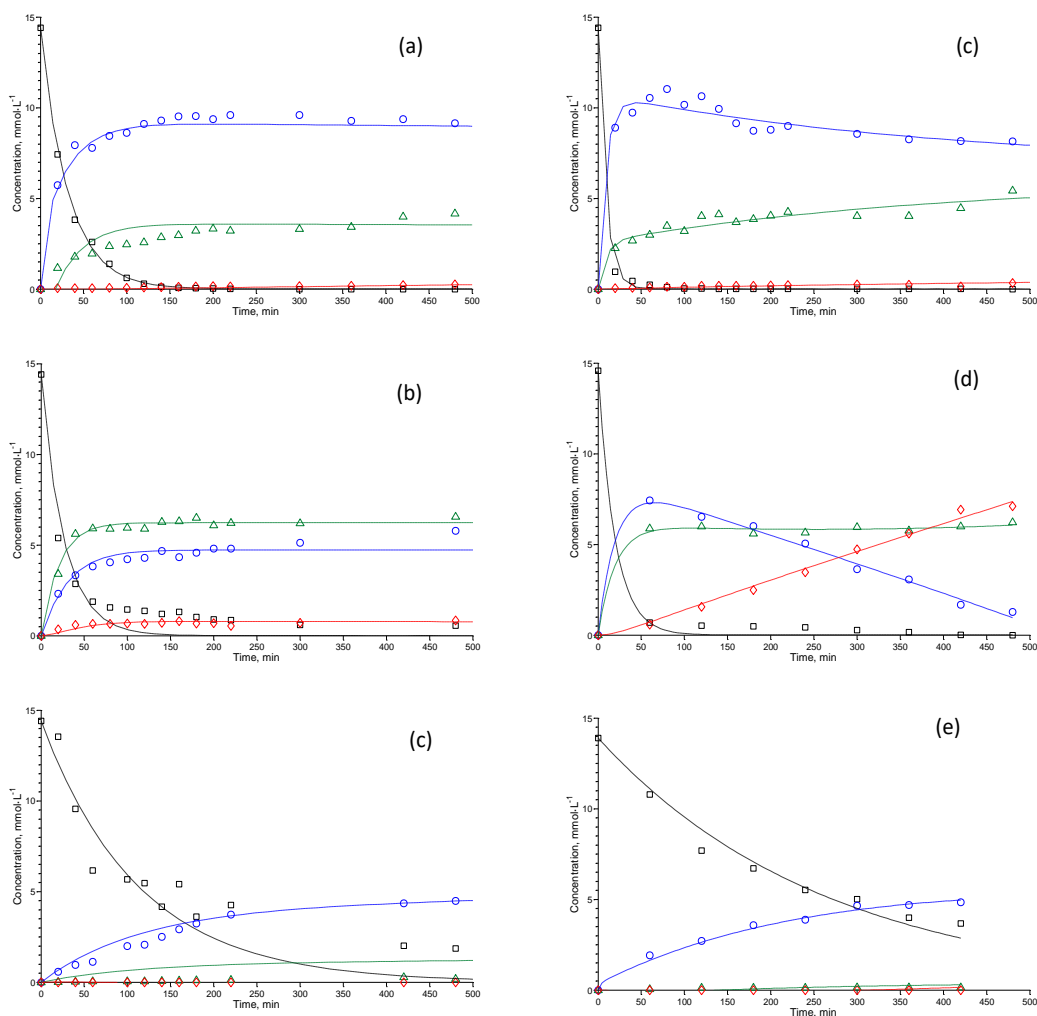


Figure 3: Comparison between experimental points (dots) and fitted values (broken lines). Results correspond to (a) Pt/Nb₂O₅; (b) Pd/Nb₂O₅; (c) Ni/Nb₂O₅; (d) Pt/Al₂O₃; (e) Pd/Al₂O₃; (f) Ni/Al₂O₃. Symbols: (●) A; (▲) B; (◆) C.

The expected improvement because of having ten times higher amount of catalyst is observed in the reactions involving the cyclic C=C bonds (mainly k₃ and k₄) whereas the influence in the first steps (k₁ and k₂) is less marked. In

good agreement with the proportionality between the adsorption kinetic constant and the surface area, this value increases 2.3 times when using 1 g.

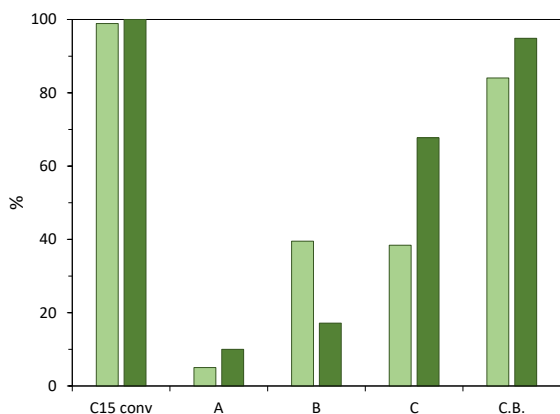


Figure 4: Comparison of results obtained after 8 h when using (light green) 0.1 g and (dark green) 1 g of 0.5 % Pd/Al₂O₃.

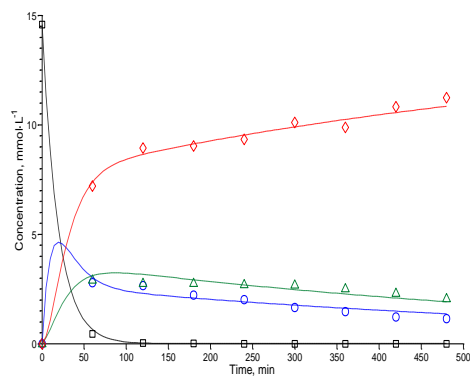


Figure 5: Comparison between experimental (dots) and fitted results (broken lines) in the hydrogenation of C15 adduct at 377 K with 1 g of 0.5 % Pd/Al₂O₃. Results correspond to (□) C15; (○) A; (▲) B; and (◆) C.

Effect of the solvent

It is already probed that organic solvents play an important role in the activity and selectivity of this type of reactions [25]. Solvent can produce a fast solvation of the surface compounds, preventing its interaction with the catalytic surface [38, 39]. On the other hand, the solvent can also influence the activation barrier, promoting interactions with the catalyst that can compete for the active sites [40, 41]. Despite these general considerations, the influence of the reaction media (solvent) on the activity and selectivity in the hydrogenation of furfural-cyclopentanone condensation products has been scarcely discussed. The limited information available about the hydrogen solubility in different solvents is highlighted as the main cause of the absence of a clear discussion about that [22].

Previous experiments have been carried out in the mixture water:ethanol (1:2) in order to keep constant the solvent used for the previous condensation [9], reducing the costs of purification. In addition, this configuration would be the starting point for a one-pot approach to do the condensation and hydrogenation as one-step. However, the negative role of water in hydrogenations and the low solubility of these compounds in this solvent can hinder the reaction performance. Other solvents have been tested, showing in **Figure 6** the main comparison when using ethanol and butanol (protic polar solvents), acetone (aprotic polar solvent), and hexane and heptane (aprotic apolar solvents).

A clear improvement is observed when water is removed from the system. Results are not only relevant in terms of activity and product distribution, but also in terms of carbon balance evolution during all the reaction. Thus, any adsorption or undesired reaction disappears when using only organic solvents. This result suggests that main problems are related to the low solubility of these compounds in water, and not to the presence of undesired products. This conclusion is congruent with the hydrogenation since oligomerization is typically promoted by unsaturated compounds.

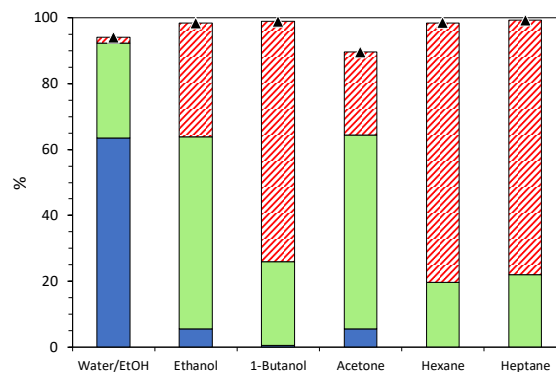


Figure 6: Comparison of main results obtained after 6 h of C15 hydrogenation at 443 K as function of the solvent used and catalysed by 0.5 % Pd/Al₂O₃. Results correspond to total conversion of C15: (◆) carbon balance; A (blue); B (green); and C product (red).

First hydrogenated adduct almost disappears when using only organic solvents, being only detected in the final mixture when using ethanol and acetone (yields of 5.4 and 5.5 %, respectively). With these solvents, the second intermediate (B) is the main product with 59 and 58.4 % yields, respectively. These results suggest that ethanol and acetone have a similar behavior, different from the one obtained when using apolar solvents or a heavier alcohol. In these three cases, results after 6 h are very similar, with more than 70 % of final yield of the total hydrogenated adduct (labelled as C). In particular, best activity is observed with hexane, with 79 % of this compound with a final carbon balance of 98.7 %.

Despite these similar results, a deeper study requires the analysis of selectivity distribution under iso-conversion conditions. This comparison is shown in **Figure 7**, plotting the results at 60 and 80 % of C15 conversion. As it was previously mentioned, the carbon balance is always higher than 93 % during all the reaction, in contrast with the values close to 70 % obtained with the mixture water:ethanol. According to these results, butanol is the most selective solvent, since the C component is obtained with yields

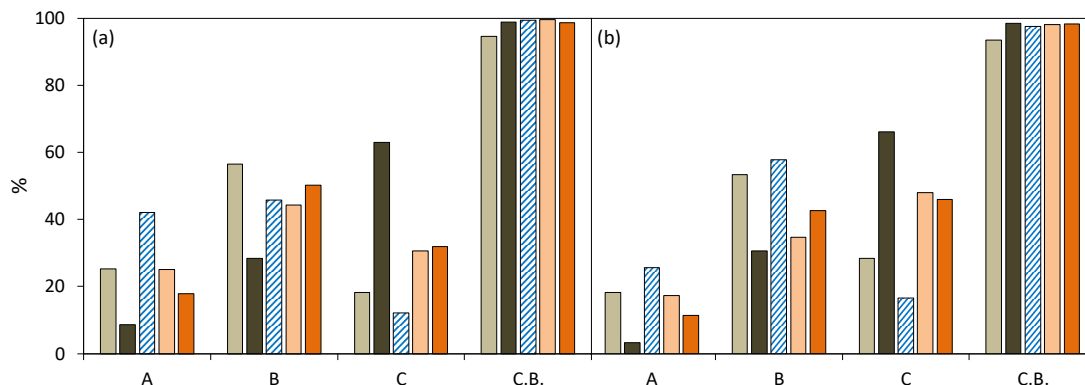


Figure 7: Comparison of main results of C15 hydrogenation (443 K) at the same conversion values (a) 60 % and (b) 80 % catalysed by 0.5 % Pd/Al₂O₃ as function of the solvent: ethanol (light grey); 1-butanol (dark grey); acetone (blue lines); hexane (light orange) and heptane (dark orange). Results correspond to products yields and carbon balance closures.

higher than 60 % even when the C15 conversion is only 60 % (results corresponding to 36 min of reaction).

All the solvents show a significant increase in the selectivity to C except the acetone, solvent that has a very light increase from results at 60 to 80 %. This fact suggests a higher difficulty to promote the last step of the reaction, being B the main product detected. This effect, but less accused, is also observed with ethanol. There is not a clear correspondence between the molecular weight of the solvent and the activity, since trends obtained with ethanol and butanol are opposite to those obtained with hexane and heptane.

The temporal evolution of all the compounds involved in these reactions was analyzed as function of the reaction mechanism previously proposed, obtaining a very good fitting ($R^2 > 0.95$ in all the cases), as shown in **Figure 8**, with the kinetic values summarized in **Table 3**. As it was expected, kinetic constants are in almost all the cases, higher than those obtained with the binary mixture. This fact is more evident in the last steps of the reaction (k_3 and k_4).

Differences observed among the solvents used can be explained by different phenomena, highlighting: the interaction of the solvent with the reactant (solvation); the competitive adsorption (reactant vs. solvent) on the catalyst surface; and the solubility of hydrogen and reactants involved [22]. Hydrogen is more soluble in alkanes than in alcohols [42]. However, most of the authors agree that a clear correlation between hydrogenation activity and hydrogenation solubility cannot be established [43, 44]. The effects related to the solubility of the reactants can be theoretically discarded, due to the high temperature and the excess of solvent used, and it was experimentally checked.

The poor results found with acetone can be explained by the formation of a strong complex between the aprotic polar solvent (electron pair donor) and the metal phase (electron pair acceptor) [45]. This interaction produces a competitive solvent-reactant adsorption, since the solvent adsorbed is partially blocking the active sites, hindering the reaction. This is opposite to what happens with protic solvents, which promotes the interaction with the reactant (solvation), with also makes difficult the interaction reactant-metal site

required for the hydrogenation [44, 46]. This effect increases with the polarity, explaining why butanol results are much better than the ethanol ones, according to the dielectric constant values. In addition, this effect is more evident in the kinetic constants of the advanced steps, since compounds including THF cycles are more polar than those including furan rings, enhancing the interaction with the solvent.

The good results obtained with hexane and heptane are explained because both negative effects, solvation and competitive adsorption, are prevented when using apolar solvents, enhancing the required interaction between the reactant and the metal sites.

Globally, best results are reached with butanol and hexane. At these conditions, the final mixture obtained has a cetane index of 26 (25.9 and 26.3, respectively). This value is calculated using the correlation proposed by Danaher and Jhonston [47]. This result implies 21 % more than the value obtained for the initial sample (condensated adduct). Considering that cetane indices for a commercial B20 are 45.3 and 46.7 [48], this mixture could be considering as a good fuel additive that could be blended up to 42 % (w/w) with a pure pentadecane (the corresponding alkane in case of complete hydrodeoxygenation of the initial reactant).

CONCLUSIONS

The hydrogenation of C15 has been studied considering different metals and supports. It was concluded that the requirement of both, cyclic and acyclic C=C bonds hydrogenation discard the activity of Ni, mainly obtaining the first adduct. The great activity of 0.5 %Pd/Al₂O₃ suggests a synergetic effect of this metal and the support, combined with an optimum distribution of acidity.

This yield is strongly increased (up to 75 %) when removing water for the reaction system, using hexane or butanol as solvents. Results obtained with different solvents are discussed as function of the kinetic and their physical properties, concluding that a good solvent must prevent the competitive adsorption reactant vs. solvent on the catalytic

Table 3: Summary of kinetic constants obtained fitting the experimental results with different solvents and the reaction mechanism proposed. Dielectric constant (ϵ_r) and nucleophilic donon number (DN) of the different solvent are also included.

	ϵ_r	DN (kcal·mol ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_3 (min ⁻¹)	k_4 (min ⁻¹)	k_{ads} (min ⁻¹)
Ethanol	24.6	32	0.0638	0.0193	0.0843	0.0038	0.0074
Butanol	17.8	29	0.0331	0.0085	0.1437	0.1415	0.0005
Acetone	21.01	17	0.0689	0.0099	0.0986	0.0027	0.0080
Hexane	1.89	0	0.0136	0.0216	0.0548	0.0050	0.0029
Heptane	1.92	0	0.0408	0.0833	0.0318	0.0083	0.0026

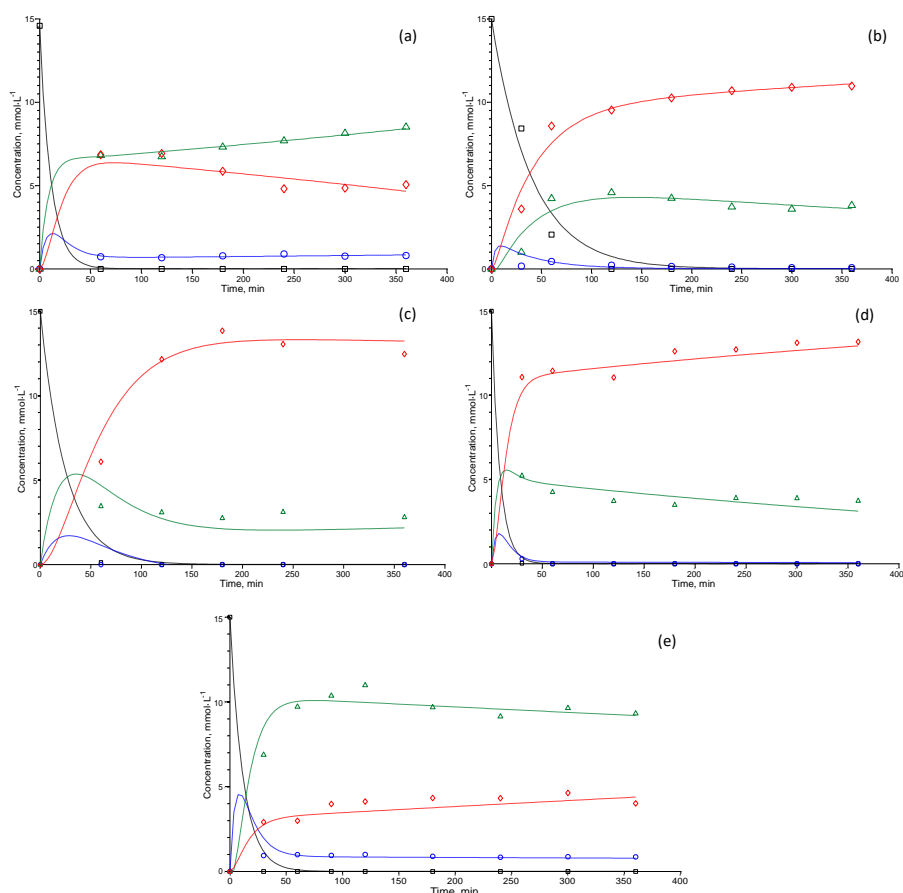


Figure 8: Comparison between experimental points (dots) and fitted values (broken lines). Results correspond to (a) ethanol; (b) 1-butanol; (c) hexane; (d) heptane; (e) acetone. Symbols: (●) A; (▲) B; (◆) C.

sur face (discarding the use of acetone) and reduce the solvation by using solvents with low dielectric constants. The goodness of these results are tested as function of the cetane index, obtaining a final mixture that could be blended up to 48 % with pure alkane to obtain an optimum diesel fuel.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been financed by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (CTQ2017-89443-C3-2-R) and the Regional Government of Asturias (Project reference IDI72018/000116).

REFERENCES

- [1] Y.C. Lin, G.W. Huber, *The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion*, *Energy & Environmental Science* 2 (2009) 68-80.
- [2] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes*, *Applied Catalysis A: General* 385 (2010) 1-13.
- [3] J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepúlveda-Escribano, *Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing*, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 5266-5281.
- [4] J. Ma, S. Shi, X. Jia, F. Xia, H. Ma, J. Gao, J. Xu, *Advances in catalytic conversion of lignocellulose to chemicals and liquid fuels*, *Journal of Energy Chemistry* 36 (2019) 74-86.
- [5] L. Wu, T. Moteki, Amit A. Gokhale, David W. Flaherty, F.D. Toste, *Production of fuels and chemicals from biomass: condensation reactions and beyond*, *Chem* 1 (2016) 32-58.
- [6] U. Addepally, C. Thulluri, *Recent progress in production of fuel range liquid hydrocarbons from biomass-derived furanics via strategic catalytic routes*, *Fuel* 159 (2015) 935-942.
- [7] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Cyclopentanone as an alternative linking reactant for*

heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation, ChemCatChem 9 (2017) 1765-1770.

[8] S. Dutta, B. Saha, *Hydrodeoxygenation of furfural-methane oxygenates to jet and diesel range fuels: probing the reaction network with supported palladium catalyst and hafnium triflate promoter*, ACS Catalysis 7 (2017) 5491-5499.

[9] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water-ethanol mixtures as solvent*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 93 (2018) 1563-1571.

[10] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides*, Applied Catalysis B: Environmental 113 (2012) 201-211.

[11] A. Bohre, B. Saha, M.M. Abu Omar, *Catalytic upgrading of 5-hydroxymethylfurfural to drop-in biofuels by solid base and bifunctional metal-acid catalysts*, ChemSusChem 8 (2015) 4022-4029.

[12] O. Kikhtyanin, R. Bulánek, K. Frolich, J. Čejka, D. Kubička, *Aldol condensation of furfural with acetone over ion-exchanged and impregnated potassium BEA zeolites*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 424 (2016) 358-368.

[13] L. Ao, W. Zhao, Y.S. Guan, D.K. Wang, K.S. Liu, T.T. Guo, X. Fan, X.Y. Wei, *Efficient synthesis of C15 fuel precursor by heterogeneously catalyzed aldol-condensation of furfural with cyclopentanone*, RSC Advances 9 (2019) 3661-3668.

[14] R.S. Malkar, H. Daly, C. Hardacre, G.D. Yadav, *Aldol condensation of 5-hydroxymethylfurfural to fuel precursor over novel aluminum exchanged-DTP@ ZIF-8*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 7 (2019) 16215-16224.

[15] W. Li, M. Su, T. Zhang, Q. Ma, W. Fan, *Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over potassium-promoted Sn-MFI catalyst*, Fuel 237 (2019) 1281-1290.

[16] O. Kikhtyanin, Y. Ganjkhanlou, D. Kubička, R. Bulánek, J. Čejka, *Characterization of potassium-modified FAU zeolites and their performance in aldol condensation of furfural and acetone*, Applied Catalysis A: General 549 (2018) 8-18.

[17] M. Su, W. Li, T. Zhang, H. Xin, S. Li, W. Fan, L. Ma, *Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over Lewis acid zeolite catalysts*, Catalysis Science & Technology 7 (2017) 3555-3561.

[18] Y. Nakagawa, S. Liu, M. Tamura, K. Tomishige, *Catalytic total hydrodeoxygenation of biomass-derived polyfunctionalized substrates to alkanes*, ChemSusChem 8 (2015) 1114-1132.

[19] A.D. Sutton, F.D. Waldie, R. Wu, M. Schlaf, A. Louis III, J.C. Gordon, *The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes*, Nature Chemistry 5 (2013) 428.

[20] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Hydrodeoxygenation of acetone-furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental 160-161 (2014) 436-444.

[21] R. Ramos, J.M. Hidalgo, M. Göpel, Z. Tišler, F. Bertella, A. Martínez, O. Kikhtyanin, D. Kubička, *Catalytic conversion of furfural-acetone condensation products into bio-derived C8 linear alcohols over NiCu/Al-SBA-15*, Catalysis Communications 114 (2018) 42-45.

[22] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin, D. Kubička, *Solvent effects in hydrodeoxygenation of furfural-acetone aldol condensation products over Pt/TiO₂ catalyst*, Applied Catalysis A: General 530 (2017) 174-183.

[23] Y. Shao, Q. Xia, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *Pd/Nb₂O₅/SiO₂ catalyst for the direct hydrodeoxygenation of biomass-related compounds to liquid alkanes under mild conditions*, ChemSusChem 8 (2015) 1761-1767.

[24] M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell, *Selective hydrogenation of furan-containing condensation products as a source of biomass-derived diesel additives*, ChemSusChem 7 (2014) 2796-2800.

[25] M. Hronec, K. Fulajtárová, T. Liptaj, T. Soták, N. Prónayová, *Nickel catalysed hydrogenation of aldol condensation product of furfural with cyclopentanone to C15 cyclic ethers*, Chemistry Select 1 (2016) 331-336.

[26] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Hydrodeoxygenation of acetone-furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental 160 (2014) 436-444.

[27] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, *Catalytic processing of lactic acid over Pt/Nb₂O₅*, ChemSusChem 2 (2009) 581-586.

[28] S. Chen, G. Zhou, H. Xie, Z. Jiao, X. Zhang, *Hydrodeoxygenation of methyl laurate over the sulfur-free Ni/γ-Al₂O₃ catalysts*, Applied Catalysis A: General 569 (2019) 35-44.

[29] X. Kong, W. Lai, J. Tian, Y. Li, X. Yan, L. Chen, *Efficient hydrodeoxygenation of aliphatic ketones over an alkali-treated Ni/HZSM-5 catalyst*, ChemCatChem 5 (2013) 2009-2014.

[30] L.F.d. Sousa, F.S. Toniolo, S.M. Landi, M. Schmal, *Investigation of structures and metallic environment of the Ni/Nb₂O₅ by different in situ treatments – Effect on the partial oxidation of methane*, Applied Catalysis A: General 537 (2017) 100-110.

[31] T. Prapasawat, M. Hronec, M. Štolcová, A.W. Lothongkum, U. Pancharoen, S. Phatanasri, *Thermodynamic models for determination of the solubility of 2,5-bis(2-furylmethylidene)cyclopentan-1-one in different solvents at*

temperatures ranging from 308.15 to 403.15K, *Fluid Phase Equilibria* 367 (2014) 57-62.

[32] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Role of the support on the performance and stability of Pt-based catalysts for furfural-acetone adduct hydrodeoxygenation*, *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 1473-1484.

[33] M. Hronec, K. Fulajtárova, T. Liptaj, N. Prónayová, T. Soták, *Bio-derived fuel additives from furfural and cyclopentanone*, *Fuel Processing Technology* 138 (2015) 564-569.

[34] M. Hronec, K. Fulajtárova, I. Vávra, T. Soták, E. Dobročka, M. Mičušík, *Carbon supported Pd-Cu catalysts for highly selective rearrangement of furfural to cyclopentanone*, *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 210-219.

[35] S.G.A. Ferraz, B.M. Santos, F.M.Z. Zotin, L.R.R. Araujo, J.L. Zotin, *Influence of support acidity of NiMo sulfide catalysts for hydrogenation and hydrocracking of tetralin and its reaction intermediates*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 2646-2656.

[36] S. Handjani, E. Marceau, J. Blanchard, J.-M. Krafft, M. Che, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, J. Wärnå, D.Y. Murzin, *Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15, Al-SBA-15, and Al₂O₃-supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation*, *Journal of Catalysis* 282 (2011) 228-236.

[37] O. Cairon, K. Thomas, A. Chambellan, T. Chevreau, *Acid-catalysed benzene hydroconversion using various zeolites: Brønsted acidity, hydrogenation and side-reactions*, *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 167-183.

[38] S.H. Mushrif, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, *Understanding solvent effects in the selective conversion of fructose to 5-hydroxymethyl-furfural: a molecular dynamics investigation*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 2637-2644.

[39] V. Vasudevan, S.H. Mushrif, *Insights into the solvation of glucose in water, dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF) and N, N-dimethylformamide (DMF) and its possible implications on the conversion of glucose to platform chemicals*, *Rsc Advances* 5 (2015) 20756-20763.

[40] S.H. Mushrif, J.J. Varghese, C.B. Krishnamurthy, *Solvation dynamics and energetics of intramolecular hydride transfer reactions in biomass conversion*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 4961-4969.

[41] M.A. Mellmer, C. Sener, J.M.R. Gallo, J.S. Luterbacher, D.M. Alonso, J.A. Dumesic, *Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions*, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 11872-11875.

[42] T.K.H. Trinh, J.C. de Hemptinne, R. Lugo, N. Ferrando, J.P. Passarello, *Hydrogen solubility in hydrocarbon and oxygenated organic compounds*, *Journal of Chemical & Engineering Data* 61 (2016) 19-34.

[43] E. Toukoniitty, P. Mäki-Arvela, J. Kuusisto, V. Nieminen, J. Pääväranta, M. Hotokka, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Solvent effects in enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1,2-propanedione*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 192 (2003) 135-151.

[44] N.M. Bertero, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi, *Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon*, *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 228-238.

[45] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, John Wiley & Sons, Germany, 2011.

[46] J. He, C. Zhao, J.A. Lercher, *Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalysts*, *Journal of Catalysis* 309 (2014) 362-375.

[47] W.J. Danaher, P.A. Johnston, *The dependence on chemical composition of the cetane quality of hydrotreated light cycle oil*, *Fuel Science & Technology International* 5 (1987) 499-511.

[48] N. Bezaire, K. Wadumesthrige, K.Y. Simon Ng, S.O. Salley, *Limitations of the use of cetane index for alternative compression ignition engine fuels*, *Fuel* 89 (2010) 3807-3813.



7. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y ÁCIDO LEVULÍNICO

En este capítulo se estudia la condensación aldólica de furfural y ácido levulínico en fase acuosa utilizando catalizadores ácidos microporosos. Todos los ensayos se realizaron en un reactor discontinuo. Tras realizar unas pruebas iniciales se ha comprobado la necesidad de pasivar el grupo carboxilo del ácido levulínico, obteniendo resultados positivos únicamente al formar una sal iónica, utilizando Na_2CO_3 . Así, se obtiene el levulinato de sodio que se utiliza como reactivo en esta reacción.

Se ha considerado la zeolita H-ZSM-5 (23) como material inicial para la optimización de parámetros de reacción, tales como carga de catalizador, temperatura de reacción o relación inicial de reactivos. Se obtuvieron dos productos de igual longitud de cadena (C10) pero con estructuras claramente diferenciadas. Esto es debido a los dos α -hidrógeno del levulinato. Este resultado permite proponer dos mecanismos de reacción en paralelo.

Todos los datos obtenidos se ajustaron a los mecanismos propuestos, dando lugar a un modelo cinético en el cual se consideraron como incógnitas tanto los órdenes de reacción respecto al furfural como los de las reacciones laterales que involucraban a reactivos y/o productos (adsorción y oligomerización), además de las constantes tanto cinéticas como de adsorción.

Se estudiaron otros catalizadores microporosos, zeolitas con diferente acidez y estructura, con el fin de determinar la influencia de estos parámetros en la actividad final. En concreto, se determinó la influencia de la acidez en la reacción mediante la comparación de los resultados anteriores con los análogos obtenidos con la zeolita H-ZSM-5 (80). Por otro lado, se analizaron tres estructuras zeolíticas diferentes con similar acidez (similares relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$): la anteriormente citada H-ZSM5 (23), junto con la H-MOR (20) y H-Beta (25). Como principal conclusión se observa que la estructura zeolítica no es un parámetro determinante, presuponiendo que la reacción ocurre principalmente en la superficie (a pesar de que el diámetro cinético de las moléculas involucradas, en la orientación adecuada, llega a ser menor que el de los canales, los efectos de confinamiento y estabilización de las zeolitas limitan la actividad en los poros). En todos los resultados obtenidos, indistintamente de la estructura utilizada, se ha alcanzado una relación directa entre el porcentaje de centros ácidos de fuerza media y la obtención del compuesto más estable (β -C10). Se necesita una elevada selectividad

a este compuesto para disminuir la presencia de procesos no deseados como adsorciones y oligomerizaciones.

Este estudio se trata del primer trabajo aplicado a esta reacción en el que se propone un modelo cinético detallado. Además, supone un avance en la condensación aldólica catalizada por materiales ácidos ya que existen escasos estudios en fase líquida en la que se describa el mecanismo de reacción o la influencia de las condiciones de operación.

Los resultados se exponen y discuten ampliamente en el artículo científico descrito a continuación. Asimismo, la información complementaria se incluye en los Anexos.

- Jennifer Cueto, Valeria Korobka, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites*. Enviado a la revista científica ACS Sustainable Chemistry & Engineering.

Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites

Jennifer Cueto¹, Valeria Korobka², Laura Faba¹, Eva Díaz¹, Salvador Ordóñez^{1*}

¹Catalysis, Reactors and Control Research Group (CRC), Dept. of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Oviedo 33006, Spain

²Department of Chemical and Process Engineering, University of Strathclyde, 75 Montrose Street, Glasgow G11XJ, Scotland, UK

* email: sordonez@uniovi.es; Tel.: +34 985 103 437; Fax: +34 985 103 434

ABSTRACT. Acid-catalyzed cross condensation between furfural and levulinic acid derivatives is presented in this work as an alternative for manufacturing C10 chemicals from renewable platform molecules. First experiments conclude that the neutralization of carboxylic group of levulinic acid is required to prevent side reactions such as cyclization. Two C10 products are obtained, suggesting two parallel reaction mechanisms. Different reaction conditions (temperatures and initial reactants ratios) have been tested, and results were used to propose a kinetic model. The role of different catalytic properties is also studied, analyzing the activity and selectivity of different zeolites structures (ZSM-5, MOR, BETA) and acidities, observing a clear correspondence between medium-strength acidity and the production of the most stable product. A high selectivity to this compound is required to reduce the permanent adsorption and oligomerization, the main deactivation cause identified in this process. Thus, the best results were obtained with ZSM-5 (23) at 423 K and a LA:FFL ratio 2:1, with 50 % of products yield and almost negligible relevance of side reactions (carbon balance after 24 h: 91 %), observing a good behaviour after three reusability cycles without any regeneration.

KEYWORDS: Biomass upgrading, sodium levulinate, acid catalysis, ZSM-5, C-C coupling, biorefinery

INTRODUCTION

In the new strategies for replacing petrochemicals by renewable carbon-based chemicals, the difficult for selectively preparing chemicals with carbon chains of more than six carbon atoms is still a huge challenge, since most of the bio-based platform molecules have six or less carbon atoms.^{1,2} Aldol condensation reactions are considered among the most interesting reactions to produce C-C bonds between these bio-platform molecules.^{3,4} Despite the existence of other alternatives (such as Claisen, Knoevenagel, Guerbet condensations, among others),⁵⁻⁷ aldolization highlights because of the mild reaction conditions used (typically room pressure and temperatures below 450 K); the huge amount of potential raw materials directly obtained from biomass (furfural -FFL-, 5-HMF, acetone, cyclopentanone, etc.); and, the two alternative mechanisms known (via enol or enolate intermediate, as function of using acid or basic catalysts, respectively).⁸⁻¹⁰

Levulinic acid (LA) is a very interesting bio-platform molecule.^{11,12} Several alternative production routes are reported in the literature, being the Biofine process and its production via furfuryl alcohol the most promising ones, with

final yields higher than 70 % using commercial zeolites.^{13,14} LA is proposed as starting compound of many different processes, most of them involving its internal cyclization and the subsequent hydrogenation to γ -valerolactone.^{15,16} Typically, the carboxylic group of LA plays a key role in the mechanism, being scarcely investigated other routes concerning the activity of the carbonyl one, as is the case of aldol condensation. This reaction would allow obtaining a family of C10 compounds with promising uses as fuel additives, surfactants, lubricants or pharmaceutical precursors.^{17,18}

LA self-condensation has been proposed considering basic and acid materials (mixed oxides, Amberlyst-15, etc.), concluding that results are strongly conditioned by the competence between the activity of the carbonyl group and the carboxyl one.¹⁷⁻¹⁹ Thus, more than 30 % of angelica lactone (C5) is produced at 323 K, with only 40 % LA conversion. The yield of this compound increases with the temperature, being the main limitation of this procedure.¹

The predominance of cyclization suggests that LA self-condensation is not fast enough to prevail over this undesired side reaction. The cross-condensation approach, involving a more active molecule, is the natural way to continue these studies, being FFL or 5 HMF good alternatives, successfully tested in similar reactions.^{8,20,21} Both cyclic aldehydes are obtained by the hydrolysis and dehydration of sugar polymers.^{22,23} Thus, the co-production of both reactants is an additional advantage, reducing the purification steps required. However, LA is obtained by the rehydration of 5-HMF in acid conditions, so the use of this molecule is not suggested, to avoid interactions related to the decomposition of 5 HMF into LA.^{24,25} FFL has been previously proposed as a co-reactant in most of the aldol condensation processes used, obtaining very promising results with different platform molecules.²⁶⁻²⁸ Despite its well-known activity, there are only two papers considering LA and FFL condensation. In the first one, NaOH is proposed as catalyst, obtaining 95 % yield after 48 h reaction time at 273 K.²⁹ Despite the undoubted relevance of this study as a first approach to the reaction mechanism, the use of homogeneous catalysis is against of the main Principles of the Green Chemistry. Concerning the heterogeneous catalysis, different materials were tested as a preliminary screening in a second study.³⁰ In general, FFL conversions lower than 40 % were reported, except in the cases where global selectivities are far from 100 %, suggesting the presence of undesired reactions. In this context, a deep study is required, since the reaction conditions were not optimized, and no references to side reactions, carbon balances or deactivation were included.

The aim of this work is to present the results obtained in the study of FFL and LA cross-condensation using different acid zeolites (widely available acid catalysts). Reaction conditions were optimized in terms of temperature and initial reactants ratio. The role of acidity as well as structural properties of zeolitic catalysts was also studied. All the experimental data were used to propose a kinetic model. Reusability tests were also carried out with reaction conditions previously optimized.

EXPERIMENTAL SECTION

Catalysts and characterization

NH₄-ZSM-5 (CBV 2314), NH₄-ZSM-5 (CBV 8014), NH₄-MOR (CBV 21A) and NH₄-BETA (CP 814E) were provided by Zeolyst International. The framework SiO₂/Al₂O₃ ratios were 23, 80, 20 and 25, respectively. These materials have been activated at 823 K for 12 h to transform NH₄ functional groups into H-forms.

Acidic properties of these catalysts have been evaluated by two different techniques: titration with NaOH and temperature programmed desorption of NH₃ (NH₃-TPD) using a Micromeritics TPD/TPR 2900. With respect to the first one, 25 mg of each catalyst were introduced into 50 ml

of 0.1 M solution of NaCl, acidifying the mixture previously with 0.5 ml of 0.1 M HCl. After 3 h of stirring at room temperature, different volumes of 0.1 M NaOH were added by measuring with each addition the pH until neutral pH was obtained. Besides, a titration of a blank was performed in order to calculate the global acidity subtracting the volume of NaOH consumed with each catalyst to the corresponding one of the blank. Here, the meq H⁺/g were obtained for each material analysed. Concerning the TPD analyses, NH₃ signal evolution was measured with Pfeiffer Vacuum Omnistar Quadrupole Mass Spectrometer. 20 mg of sample were required in each analysis. In order to remove any compound physisorbed on the surface, samples were pretreated before each analysis, being heated to 383 K in helium flow (20 ml·min⁻¹) during 1 h. After, the catalytic surface was saturated in NH₃ flow (2.5 % NH₃/He, 20 ml·min⁻¹) at room temperature for 15 min. An intermediate stage of stabilization under helium flow was required to prevent signals related to oversaturation. Then, the desorption of physisorbed NH₃ was monitored, being flushed with helium (20 ml·min⁻¹) from room temperature to 823 K with a temperature rate of 5 K·min⁻¹.

Morphological-properties of the zeolites (surface area, pore diameter and micro- and total pore volumes) were determined by nitrogen physisorption at 77 K using an ASAP 2020 (Micromeritics) static volumetric apparatus after the corresponding degasification step at 383 K during 6 h.

Catalytic performance

LA and FFL aldol condensation was carried out in a 0.5 L stirred batch autoclave reactor equipped with a PID temperature controller and a back-pressure regulator (Autoclave Engineers EZE Seal). Firstly, 100 ml of an aqueous solution of LA (2 M, Sigma Aldrich, 99%) was neutralized with a 0.1 mol of Na₂CO₃ (Panreac, 99 %) obtaining the corresponding salt (sodium levulinate, labelled as NaLe). The reactor was loaded with 0.25 L of an aqueous solution of FFL (Sigma Aldrich, 99%) and NaLe solution (5 % wt. of reactants) and 1.8 g of zeolite (50-80 μm). Different reactants ratios were considered, being the specific values detailed in each corresponding reaction. Considering that a blank experiment allows discarding the self-catalytic reaction, the feed was pre-heated to 343 K before the catalyst was introduced. Thus, the starting point is better defined, minimizing mistakes related to reaction evolution before reaching the desired temperature. A particular analysis of reaction mixture at initial time discards any decomposition or undesired reaction of any reactants. Before starting the reaction, the air is purged with nitrogen, and reaction is carried out under 15 bar of N₂ with a stirring of 1000 rpm for 24 h. Different reaction temperatures were studied, from 323 to 448 K, being the particular value indicated in each analysis. Samples were taken from the reactor to obtain the evolution of reactants and products concentration during the reaction. A filter was placed in the sample port in order to prevent the extraction of catalyst and possible solids which had formed during the reaction. The samples were extracted in ethyl

acetate (volume ratio of 1:1) and acidified with HCl (2:1 volume ratio aqueous phase: solution 1 M of HCl). The organic phase was analysed by GC in a Shimadzu GC-2010 equipped with a FID detector, using a 30 m long CP-Sil 8 CB capillary column. Peak assignment was carried out by GC-MS in a Shimadzu GC/MS QP 2010 Plus Instrument, using a 30 m long TRB-5MS capillary column. The calibrations of LA and FFL were performed using commercial samples, whereas the calibration of the products (labelled as δ -C10 and β -C10) was done using the relative carbon concept proposed by Scanlon and Willis³¹ since they are not commercially available. Catalytic results were described in terms of conversion, atomic yield and carbon balance closure, being calculated as follows (Equations 1-3):

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \cdot \frac{(\text{reactant}_{t=0} - \text{reactant}_t)}{\text{reactant}_{t=0}} \quad (1)$$

$$\Psi_{C10} (\%) = 100 \cdot \frac{10 \cdot ([\delta - C10] + [\beta - C10])_t}{(5 \cdot [LA] + 5 [FFL])_{t=0}} \quad (2)$$

C. B. (%)

$$= 100 \cdot \frac{10 \cdot ([\delta - C10] + [\beta - C10])_t + 5 \cdot ([LA] + [FFL])_t}{(5 \cdot [LA] + 5 \cdot [FFL])_{t=0}} \quad (3)$$

The spent catalysts were recovered by filtration, washed and dried overnight at 373 K before their analysis by different techniques. TPD analyses were performed to determine possible adsorption of different compounds on the catalytic surface. These experiments were carried out using a Micromeritics TPD/TPR 2900 with a helium flow of 20 ml·min⁻¹ increasing the temperature up to 1273 K with a 5 K·min⁻¹ rate. Initial TPDs of fresh catalysts were done to ensure that materials were stable to the maximum temperature analyzed. The evolution of different signals was measured with a Pfeiffer Vacuum Omnistar Quadrupole Mass Spectrometer. Experimental results were compared to the m/z spectra of all the compounds involved, according to data compiled by NIST Mass Spec Data Centre for reactants and the experimental spectrums obtained by GC-MS technique for products (δ -C10 and β -C10): FFL (m/z = 29, 38, 39, 67, 95, 96); LA (m/z = 43, 56, 73, 101, 116); δ -C10 (65, 93, 121, 148, 177, 194); and β -C10 (77, 78, 79, 105, 108, 150, 194). Considering that the mass spectrometer is more sensitive for small m/z values, 39, 43, 65 and 77 were chosen as the signals for the analyses for FFL, LA, δ -C10 and β -C10, respectively. Using the same equipment and procedure, but introducing an oxidizing atmosphere (20 ml·min⁻¹ of 2 % O₂ in He), TPO (temperature-programmed oxidation) tests were carried out to compare different carbonaceous deposits on catalyst surfaces by monitoring the CO₂ release.

RESULTS AND DISCUSSION

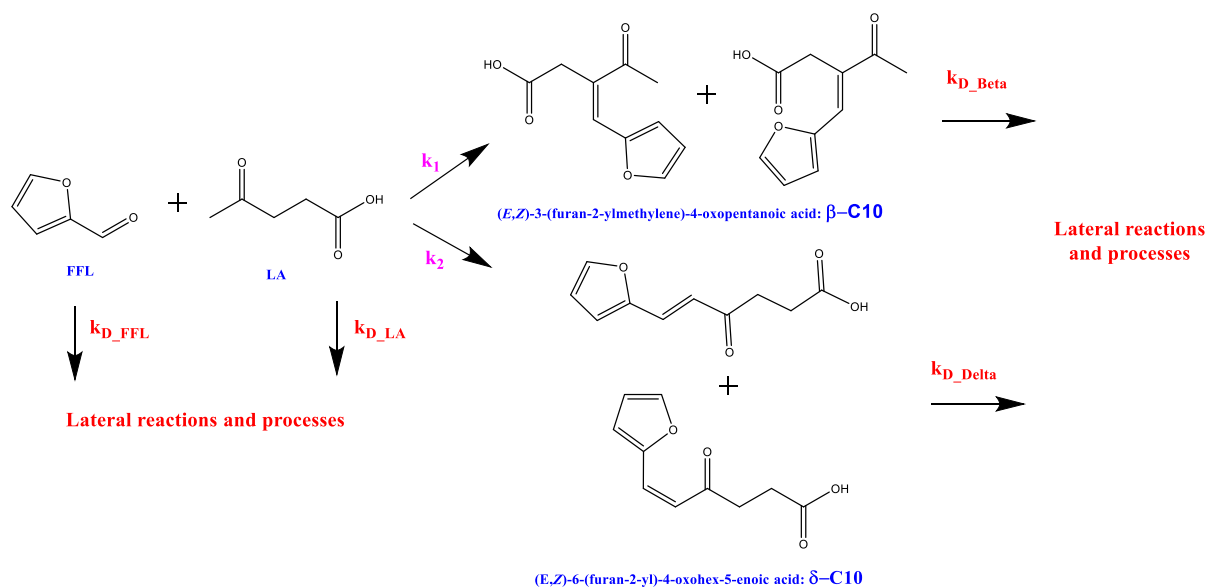
Reaction mechanism and kinetic model

Considering our previous results in LA self-condensation,¹⁷ Mg-Zr mixed oxide catalyst was proposed as a first approach to LA and FFL cross-condensation. Reaction was carried out at 323 K, with equimolar initial reactants ratio and a catalytic loading of 0.5 g. No C10 compounds were detected but a high presence of angelica lactone (final yield of 12 % with LA conversion of 21 % after 24 h). This reaction has been previously reported in the literature.³² This result suggests that internal LA cyclization prevails over cross-condensation, namely the homogeneous catalysis by the low pH of a levulinic acid solution prevails over the activity of the solid catalyst. According to this, the carboxylic acid functional group must be passivated to prevent this undesired process. In addition, the carbon balance strongly decreases (54 %) being explained by the strong interaction between FFL (and LA at a lesser extent) and medium strength basic-acid pairs of Mg-Zr mixed oxide. This interaction enhances the permanent adsorption, producing its oligomerization (solids blocking the active sites).

Based on these conclusions, the basic catalysis is discarded, focusing the study on the activity of acid catalysts, such as ZSM-5 zeolite. This material has been largely proposed as catalyst for different reactions of biomass upgrading,^{33,34} highlighting its activity in reactions requiring strong acidity.^{35,36} To prevent the interference of the carboxylic group of LA, a previous esterification with ethanol was considered, studying the reaction between ethyl levulinate (EL) and FFL. No conversions are observed when working at 323 K and 0.5 g of ZSM 5. Reaction temperature was increased up to 373 K, but no C10 compounds are detected even at these conditions. By contrast, LA is obtained (7 % as yield after 24 h), suggesting that esterification is partially reversible at these conditions. This equilibrium has been previously proposed in the literature.³⁷ The negligible formation of angelica lactone is congruent with the previous result (higher concentrations of LA are required to obtain a quantifiable cyclization), and the more neutral pH of this configuration (3.5 vs. 2.5 when working with LA). To sum up, using EL as reactant, there is not good equilibrium between severity required for this reaction, and the stability of the resulting ester. Thus, this configuration was discarded for further analyses.

In a third approach, the neutralization with an inorganic salt (Na₂CO₃) is proposed, obtaining the desired reaction between NaLe and FFL, being summarized in **Scheme 1**. The evolution of reactants conversion and products yields, as well as the carbon balance closure is shown in **Figure 1**. The reaction is carried out at 373 K and using 1.8 g of ZSM 5 (23) and equimolar ratio of both reactants. Negligible reactant conversions were observed at lower temperatures. The highest FFL conversion observed (29.2 % after 24 h) in comparison to the LA one (14.9 %) as well as the lack of

7. Condensación aldólica de furfural y ácido levulínico



Scheme 1. Proposed reaction network for FFL-LA aldol condensation.

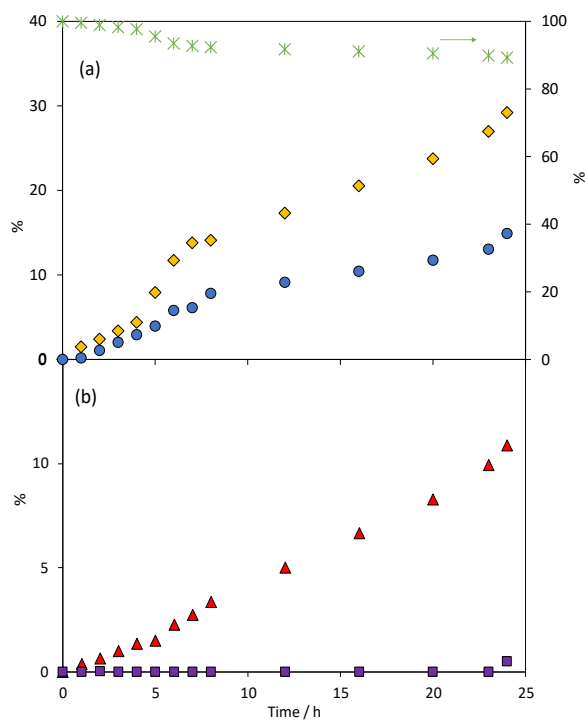


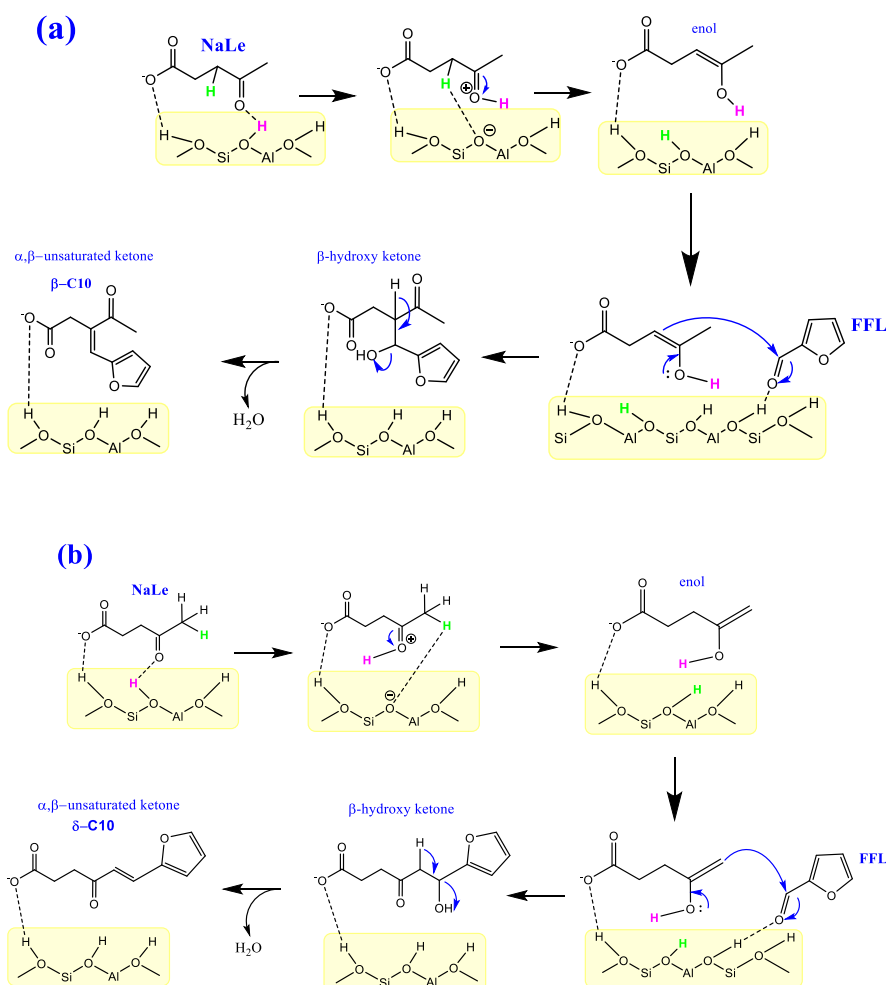
Figure 1. Temporal evolution of (a) reactants conversions and (b) product yields. Results corresponding to FFL-LA aldol condensation at 373 K, using 1.8 g of ZSM-5 (23) and equimolar reactant ratio. Symbols: (\blacklozenge) LA; (\bullet) FFL; ($*$) carbon balance; (\blacktriangle) β -C10; (\blacksquare) δ -C10.

correspondence with the products global yield (11.3 %) suggests the FFL permanent adsorption or even oligomerization. This hypothesis is congruent with the carbon balance, observing a progressive decrease up to 89.2 % after 24 h. As to the products analysis, four main peaks were detected. According to the m/z spectra obtained by GC-MS (shown in **Figure S1**), they can be grouped in two different

C10: a branched compound labelled as β -C10 (main product, with a final yield of 10.8 %); and a linear one, δ -C10 (0.5 % final yield). Each compound has two isomers (cis and trans), considered together in the analysis.

According to these results, the general acid aldolization mechanism is divided into two reaction pathways, as function of if the proton abstraction takes place on the tertiary carbon (producing the branched compound, β -C10), or on the terminal carbon. In this last case, the linear product is obtained. This double route is detailed in **Scheme 2**. The first step of this mechanism is the protonation of the carbonyl group of NaLe, by the interaction with the proton of the hydroxyl group present on the catalyst surface.³⁸ The molecule obtained is strongly instable, suffering tautomerization and producing the subsequent enol. Two different compounds can be obtained, since the nucleophilic attack can concern two different α proton of the levulinate. Successively, these enols attack the carbonyl group of FFL, producing a β -hydroxy ketone (C10-OH). This intermediate is not observed because it undergoes fast dehydration, yielding the α - β -unsaturated ketones (β - and δ -C10). Since terminal enols are less stable, selectivity to the β -isomer is largely higher than the corresponding to δ -isomer.

None of these steps directly involve the carboxylic group. Therefore, it is not evident to justify why reaction takes place when working with the NaLe but not with LA or EL. In aqueous medium, NaLe is totally dissociated into Na^+ and levulinate. As the reaction pH (6) is higher than the pKa of the LA, anion prevails over the protonated form, when the NaLe is used as reactant. In the case of LA, the situation is the opposite: as the pH of the reaction (pH=2.57) is lower than the pKa, so most of the levulinate is presented in its protonated form.



Scheme 2. Reaction mechanism of FFL-LA aldol condensation catalysed by acid zeolites to obtain (a) β -C10 and (b) δ -C10.

Based on these facts, it is supposed that the adsorption of LA on the catalytic surface is so weak that requires the presence of the anion to be stable. Without this adsorption, the protonation cannot occur, preventing the reaction. In good agreement with this hypothesis, the reaction with EL does not take place, since most of the levulinic acid is directly protonated ($\text{pH} = 3.5$). This hypothesis was tested by comparing the amount of LA and NaLe adsorbed on the ZSM-5. Working with common initial concentration ($0.236 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), the amount of levulinic acid adsorbed on the zeolite is more than 7 times higher than the amount of LA adsorbed (0.9 and 5.7 %, respectively).

Considering the different distribution of both compounds, a predominant production of β -C10 is suggested, in good agreement with the higher stability of anions involving high substituted carbons. This fact is better analyzed by comparing the evolution of β -C10/ δ -C10 ratio with the time. This magnitude decreases from infinity at the initial moments (no δ -C10 is quantitative detected during the first 20 h of reaction) to 21.5 after 24 h. This evolution could be explained by two different or synergetic reasons. On the one hand, if both compounds are obtained on the same acid sites, longer times are required to promote the linear adduct (slow kinetic). On

the other hand, if both products require different acidity strengths, first active sites are partially blocked during the reaction, enhancing the proportion of free acid sites involved in the formation of the linear compound. In order to check the first hypothesis, a kinetic analysis must be done, requiring studying the reaction at different temperatures. The influence of reaction temperature was studied analyzing the experimental results obtained at 393, 423 and 448 K in comparison to the previous results at 373 K, being the main results compared in **Figure 2**. As it could be expected, a higher LA conversion is obtained as the temperature increases, reaching 69.2 % after 24 h at 448 K. As to the products, increasing global yields are obtained from 373 to 423 K, despite the reaction time considered (from 10.9 % to 37.3 % in the case of β -C10, and from 0.5 % to 13.2 % for δ -C10). However, this trend is broken at the highest temperature tested (448 K). At this temperature, a maximum of 45.5 % global yield is obtained after 7 h, whereas this magnitude decreases up to 16.6 % when reaction time is extended to 24 h.

There is an increasing discrepancy between FFL conversion and the total yield obtained. Thus, almost total disappearance is observed at 448 K (99.6 % conversion after 24 h), whereas more than 80 % of this conversion is not explained by the

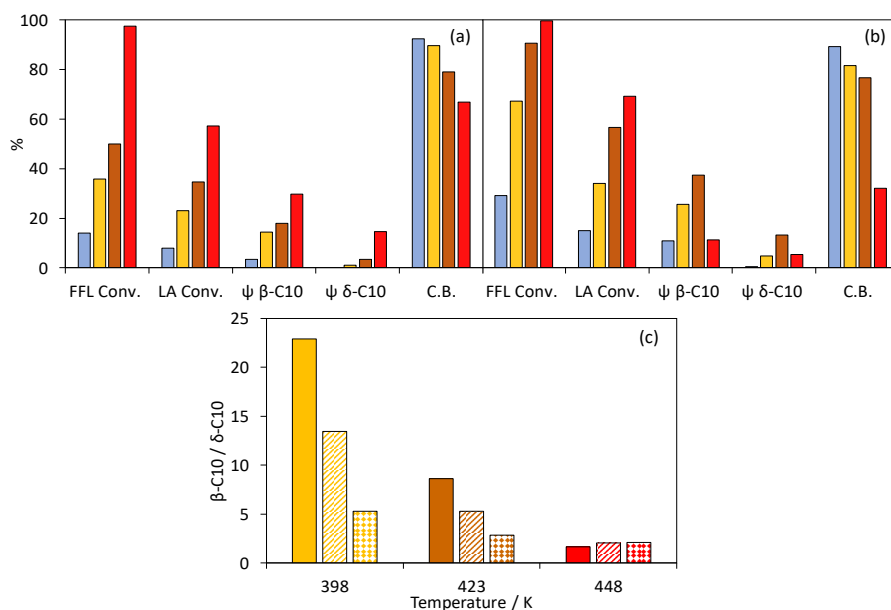


Figure 2. Summary of results obtained of FFL-LA aldol condensation catalysed by 1.8 g of ZSM-5 (23) as a function of the temperature and the reaction time (equimolar reactants ratio). Legend: (a) 8 h, (b) 24h and (c) products ratio at different times: 4 h (solid columns), 8 h (dashed columns) and 24 h (diamond columns); 373 K (blue); 398 K (yellow); 423 K (brown) and 448 K (red).

product yields. In the same way, 17.8, 36.7 and 40.1 % of FFL conversions at 373, 393 and 423 K are not transformed into compounds. These results discard the permanent adsorption without reaction (endothermic character of adsorption but positive role of temperature in oligomerization reactions), suggesting side reactions involving FFL and condensation products. A high relevance of LA oligomerization is almost discarded since the difference between LA conversion and global yield is less than 6 % except at the highest temperature.

In order to corroborate the presence of different side reactions as function of the temperature, the spent catalysts were analyzed by TPD, monitoring the evolution of individual signals of FFL, LA, δ -C10 and β -C10 units (details in the *Experimental Section*). These results were compared with individual saturation of fresh catalysts with NaLe and FFL. All the spectra are plotted in the Supplementary Information (**Figure S2**), whereas the evolution of each adsorption is analyzed in **Table 1** considering the values obtained at 373 K as reference. Spectra obtained at temperatures below 450 K mainly correspond to reactants signals, with a relative weight of products adsorption lower than 5 %. In the case of FFL, the increase of the signal intensity observed as temperature increases corroborates the chemisorption, involving not only the adsorption but also oligomerization (promoted by the temperature). In the case of LA signal, a decrease in the adsorption is observed at low temperatures (congruent with physical adsorption), whereas there is an increase at the highest ones, suggesting oligomerizations. Results at 448 K clearly indicate a high relevance of product signals, being the relative weight of δ -C10 more than 6 times higher than those obtained at softer conditions are. These results support the initial hypothesis of side reactions

involving products at temperatures of 448 K, so this temperature is discarded for future studies.

The influence of reaction temperature is also relevant in terms of reaction selectivity (**Figure 2c**), observing how ratio β/δ decreases as the temperature increases, from 21.5 at 373 K to 2.1 at 448 K. In the TPD analyses, δ -C10 signals are always higher than β -C10 ones (**Figure S2**), opposite order than in liquid phase, suggesting that this isomer is preferentially adsorbed on the ZSM-5 surface.

All these data were used to propose, by the first time in the literature, a kinetic model for FFL and LA aldol condensation. According to the temporal evolution of all the compounds involved, and in good agreement with the previous literature, a first kinetic order for the compound that suffers the enolization (LA) is proposed.^{8,20,26,39} Previous studies of base catalyzed aldol condensations suggest that FFL is completely

Table 1. TPD ratios as function of the reaction temperature considering as reference values the corresponding to the lowest temperature (373 K).

T (K)	FFL (%)	LA (%)	β -C10 (%)	δ -C10 (%)
373	1.0	1.0	1.0	1.0
398	2.7	0.6	1.2	1.9
423	3.0	1.7	3.4	4.7
448	3.5	2.6	3.8	6.0

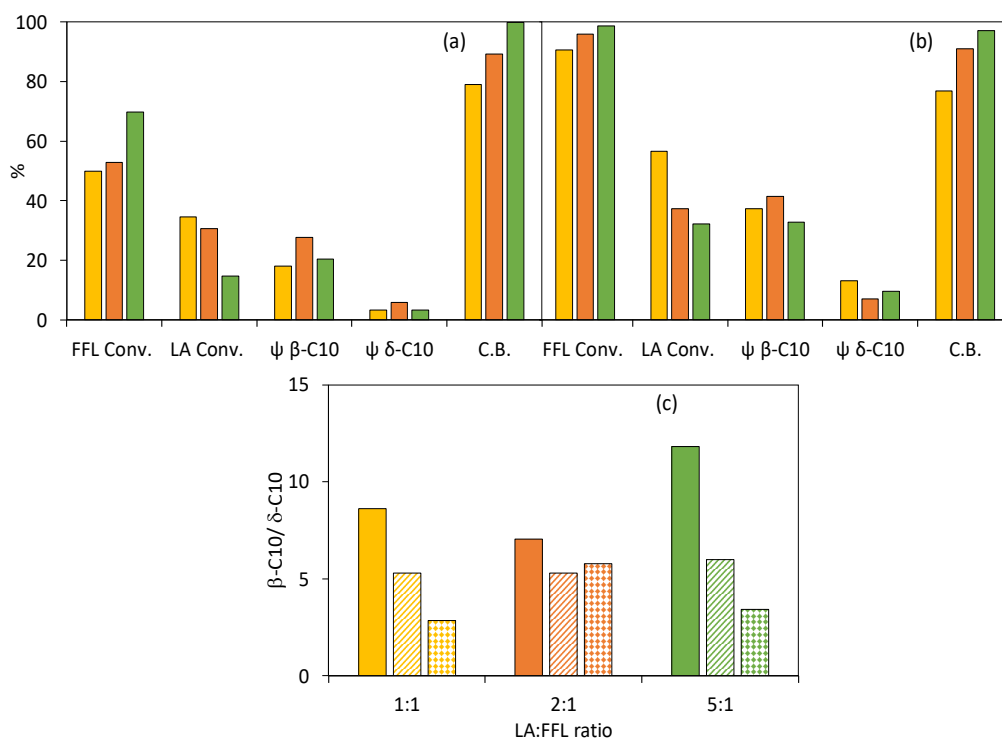


Figure 3. Summary of results obtained of FFL-LA aldol condensation catalysed by 1.8 g of ZSM-5 (23) as a function of the reactants ratio and the reaction time (423 K). Legend: (a) 8 h, (b) 24h and (c) products ratio at different times: 4 h (solid columns), 8 h (dashed columns) and 24 h (diamond columns); 373 K (blue); 1:1 (yellow); 2:1 (orange) and 5:1 (green).

adsorbed on the surface, without any real influence on the kinetic (pseudo-zero order).^{8,20} This assumption cannot be done in this case, since interactions between FFL and zeolites can be different, being its kinetic order introduced also as variable. The kinetic model is included in Scheme 1. To sum up, two parallel reactions are considered, being k_1 and k_2 the kinetic constants for the formation of β - and δ - adducts, respectively. Other four constants (k_{D_LA} for LA, k_{D_FFL} for FFL, $k_{D_β}$, and $k_{D_δ}$ for C10s) represent the effects of the adsorption and oligomerization of reactants and products on catalyst surface. The kinetic orders for these lateral processes are also included in the model. A differential equations system is proposed, considering ideal batch reactor behavior.

$$\frac{d(LA_{1:1})}{dt} = -k_1 \cdot C_{LA_{1:1}} \cdot C_{FFL_{1:1}}^m - k_2 \cdot C_{LA_{1:1}} \cdot C_{FFL_{1:1}}^m - k_{D_{LA}} \cdot C_{LA_{1:1}}^n \quad (4)$$

$$\frac{d(FFL_{1:1})}{dt} = -k_1 \cdot C_{LA_{1:1}} \cdot C_{FFL_{1:1}}^m - k_2 \cdot C_{LA_{1:1}} \cdot C_{FFL_{1:1}}^m - k_{D_{FFL}} \cdot C_{FFL_{1:1}}^p \quad (5)$$

$$\frac{d(\beta - C10_{1:1})}{dt} = k_1 \cdot C_{LA_{1:1}} \cdot C_{FFL_{1:1}}^m - k_{D_\beta} \cdot C_{\beta - C10_{1:1}}^q \quad (6)$$

$$\frac{d(\delta - C10_{1:1})}{dt} = k_2 \cdot C_{LA_{1:1}} \cdot C_{FFL_{1:1}}^m - k_{D_\delta} \cdot C_{\delta - C10_{1:1}}^r \quad (7)$$

As some of variables are related to kinetic orders, experiments with different initial reactant ratio must be carried out. Assuming that most of the side reactions involve FFL, different excesses of LA were studied (2:1, 5:1), being the main results compared to those obtained with 1:1 in **Figure 3**. For these studies, temperature was fixed at 423 K, considering this value as the optimum one obtained in the previous screening. The increase in final FFL conversion and the decrease in the LA one were expected, according to their conditions of limiting and excess reactant, respectively. The most relevant aspect is the evolution of carbon balance, with a constant increase as LA excess increases (76.8, 91 and 97.1 %, at 1:1, 2:1, and 5:1, respectively). Thus, more than 40 % of FFL converted at 1:1 is not transformed into products. This percentage is reduced to 25 and 0 % when working at 2:1 and 5:1, respectively. However, at 5:1, 8 % of LA converted is not observed in the reaction products, suggesting that high excess is also negative since they promote side reactions involving this acid. As to the products, branched adduct is the main one all the conditions tested, reaching the maximum selectivity at 2:1. At these conditions, the ratio β/δ increases from 2.8 (1:1) to 5.8 (2:1), decreasing to 3.4 working at 5:1. In global terms, working at 5:1 also implies a decrease in the total yield, reaching a maximum of 42.5 %, whereas 50 % is obtained at 1:1 and 2:1. These results were considered, together with the temperature influence, in the kinetic model. The proposed model was solved using MATLAB code, performing all the calculations and solving the set of ordinary differential equations (“ode45”). The

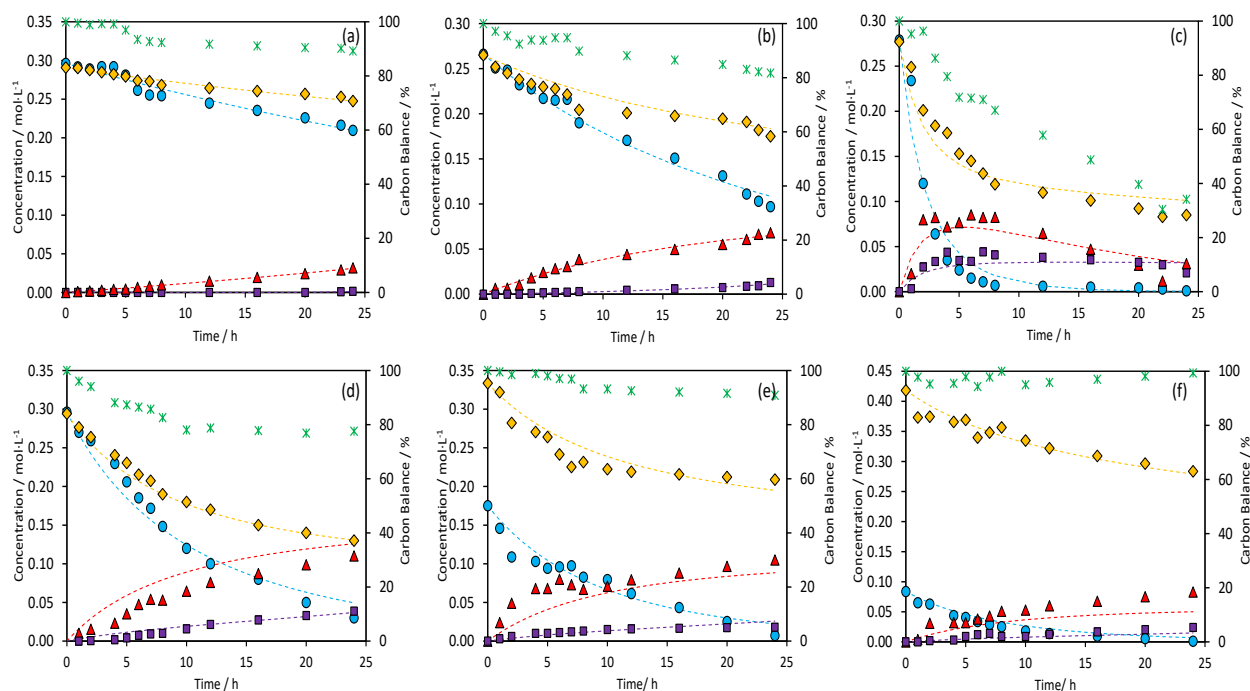


Figure 4. Kinetic fitting for different conditions studied in terms of temperature and LA:FFL ratio. Results correspond to: (a) 398 K, 1:1; (b) 403 K, 1:1; (c) 448 K, 1:1; (d) 423 K, 1:1; (e) 423 K, 2:1; (f) 423 K, 5:1. Legend: (a) 398 K; (b) 423 K, and (c) 448 K. Experimental points plotted with different symbols, whereas broken lines corresponds to kinetic model predictions. Symbols: (♦) LA; (●) FFL; (▲) β -C10; (■) δ -C10 and (*) carbon balance.

fitting of the unknown parameters from the model is accomplished by the least-square method. The MATLAB function “lsqcurvefit” using Levenberg-Marquardt algorithm was used. The coefficient of determination was calculated with MATLAB function “rsquare”. **Figure 4** shows the good fit of the proposed model, whereas **Table 2** summarizes the values of the kinetic and adsorption constants for all the conditions studied, as well as the activation energy obtained by applying the Arrhenius model.

In general terms, proposed model adequately fits the experiments performed at different reactant ratios and temperatures, obtaining a global determination coefficient of 0.982. A first kinetic order of FFL was obtained for both direct reactions (experimental value of 0.94). This result indicates a weaker interaction between FFL and the zeolitic surface than when working with basic catalysts (zero-th order^{8,20}). In good agreement with this hypothesis, side reactions involving this product disappear when increasing the LA:FFL ratio, whereas they were always relevant when working with basic conditions.^{8,20} In the same way, a first order was obtained for the lateral reactions involving FFL and both products, suggesting side processes concerning permanent adsorption with a controlled oligomerization. Lateral reactions of both products are only relevant at the highest temperature tested (448 K). On the contrary, the side reaction of LA has a 2.5 order and a relevant kinetic constant. The high kinetic order obtained as well as the almost absence of real effects of this undesired reaction, except in the case of

the highest levulinic excess (5:1), suggests that side reaction involving LA is a complex step not only determined by the concentration of LA but also by some intermediates not quantified in the liquid phase. This hypothesis requires more experiments to be corroborated (see *Catalyst performance* section).

Kinetic values obtained follow a perfect Arrhenius dependence with the temperature, obtaining an activation energy for the branched product (C10) almost fifty percent lower than the one obtained for the linear adduct. This result explains the increasing differences observed in both profiles as the temperature decreases, with an almost total disappearance of C10 at temperatures lower than 393 K.

Catalyst performance of different zeolites

Two main parameters are analysed in this section: the influence of acidity, by comparing the activity of two different ZSM-5 zeolites with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio; and the influence of catalytic structure, by comparing the activity of the ZSM-5 zeolite with BETA and Mordenite. In both cases, the study is focused on the activity, but also selectivity to the main reaction products. All the reactions are carried out at 398 K with a LA:FFL initial ratio of 1:1.

Table 2. Kinetic and adsorption constants for the fitting of the experimental results to the proposed kinetic model at different temperatures and 1.8 g of ZSM-5 (23). $K_{D,\beta}$ and $k_{D,\delta}$ are only reported at the highest temperature, in other cases, this value is less than 0.001. Activation energy for $k_{D,LA}$, $k_{D,FFL}$, $k_{D,\beta}$ and $k_{D,\delta}$ has not been calculated as these constants are not intrinsic kinetic parameters.

	k_1 ($L \cdot h^{-1} \cdot mol^{-1}$)	k_2 ($L \cdot h^{-1} \cdot mol^{-1}$)	$k_{D,LA}$ ($L^{1.5} \cdot h^{-1} \cdot mol^{-1.5}$)	$k_{D,FFL}$ (h^{-1})	$k_{D,\beta}$ (h^{-1})	$k_{D,\delta}$ (h^{-1})	r^2
373 K	0.013	0.000	0.026	0.013	-	-	0.999
398 K	0.076	0.003	0.038	0.026	-	-	0.992
423 K	0.198	0.036	0.056	0.043	-	-	0.985
448 K	0.725	0.249	0.273	0.271	0.054	0.003	0.958
Ea ($kJ \cdot mol^{-1}$)	72.7	128.0	-	-	-	-	-
r^2	0.992	0.999	-	-	-	-	-

Influence of surface acidity

The role of surface acidity was studied comparing the activity of two ZSM-5 zeolites with different SiO_2/Al_2O_3 ratio: 23 and 80. Experimental results are analysed in **Figure 5**. Main differences are related to FFL disappearance at low reaction times (4 h) being more than three times higher in the case of the ZSM-5 (23). This fact is congruent with the existence of a higher concentration of acid sites, as it is reported in **Table 3**, and its promotion of adsorption processes. As it was expected, the different acidity is the main morphological difference between both materials, since both zeolites have the same framework structure (intersecting straight and sinusoidal channels by 10-membered oxygen ring). However, the different Si/Al distribution on the surface also affect to the external surface, being 25 % higher in the case of the less acid material.

Reaction is more selective for the condensation products at short times with the ZSM-5 (80) with better correspondence between FFL and products evolutions. β -C10 is the main compound obtained with both materials (7.2 and 9.2 %),

whereas the yield of δ -C10 is almost negligible after only 4 h (0.3 and 0.4 %, for ZSM-5 (23) and ZSM-5 (80), respectively). All these experimental results are in good agreement with kinetic values depicted on **Table 4**. Opposite behaviors are observed at increasing times. Thus, the global products yield after 8 h is slightly higher in the case of the most acid zeolite (15.6 % vs. 14.2 %), reaching 17 % more yield after 24 h (30.5 % vs. 26 %). The selectivity between both adducts is also different, being the final mixture obtained with the ZSM-5 (80) enriched in the linear one (β/δ final ratios of 5.2 and 4.4, respectively). Similar evolutions of FFL conversion are obtained in both cases, with final conversions of 67 and 64 %. On the contrary, significant differences are observed with the levulinate: whereas there is almost a complete correspondence between its conversion and the product yields with ZSM-5 (23), there is more than 15 % of discrepancy in the case of the ZSM-5 (80). All these experimental results are in good agreement with kinetic values obtained. Thus, the production of linear adduct is enhanced when decreasing the acidity (k_2 is 2.7 times higher), whereas the branched one, identified with the k_1 , slightly decreases (10 %). Moreover, FFL side reactions are promoted

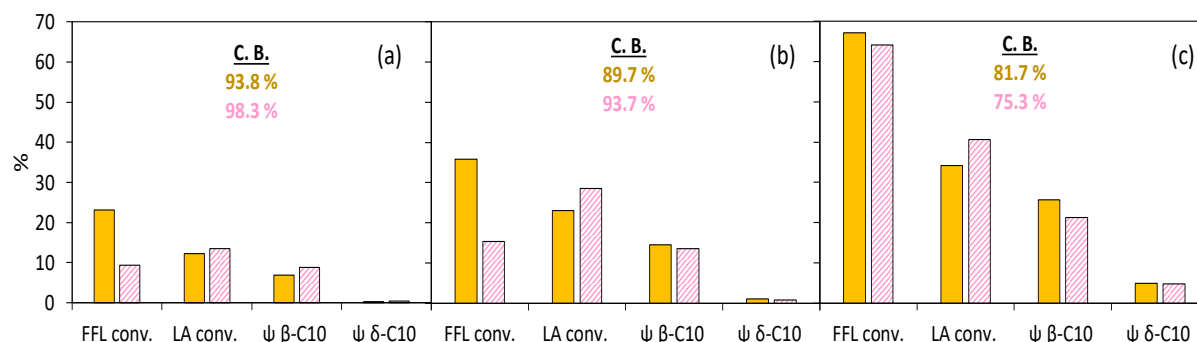


Figure 5. Summary of results obtained of FFL-LA aldol condensation using equimolar reactants ratio at 398 K and catalysed by 1.8 g of ZSM-5 with different SiO_2/Al_2O_3 ratio: 23 (solid columns) and 80 (dashed columns). Symbols: (a) 4 h; (b) 8 h and (c) 24 h.

7. Condensación aldólica de furfural y ácido levulínico

Table 3. Textural and acidic properties of zeolite materials. BET, surface area from BET method; V_{micro} , micropore volume from t-plot method; V_{meso} , mesopore volume (from BJH method); D_{Howartz} , average pore diameter for microporous materials.

Catalyst	BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	D_{Howartz} (Å)	Global acidity ($\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$)	% of weak acidity ($T_{\text{des}} < 560$ K)	Global acidity ($\text{meqH}^+\cdot\text{g}^{-1}$)
ZSM-5 (23)	353	109	0.12	0.07	8.0	350.3	65.5	2.49
ZSM-5 (80)	440	199	0.12	0.06	8.2	17.31	85.4	0.26
MOR (20)	440	59	0.18	0.08	8.8	139.5	65.5	1.35
BEA (25)	620	243	0.18	0.73	10.2	210.0	72.6	1.69

with the acidity, but this increase is negligible in comparison with the promotion of side reactions involving LA in the case of the ZSM-5 (80), as it is observed with a k_{D_LA} 7.4 times higher than with the ZSM-5 (23).

Carbon balance closures obtained follow the expected evolution according to data previously discussed. At short reaction times (4 h), almost 100 % is obtained with the ZSM-5 (80), whereas with the ZSM-5 (23) this parameter is close to 90 % (93.8%). On the contrary, opposite behaviors are observed at long reaction times. A continuous and soft decrease to 82 % is observed with the most acid material. However, the carbon balance decreases to 75 % with the ZSM-5 (80), being this decrease promoted only at large reaction times (it keeps almost constant over 94 % during the first 8 h). This behavior is congruent with the previous hypothesis that deactivation due to LA is not directly related to this compound but to a non-identified product involving this molecule (or other derivative obtained by a non-catalytic process) and the linear product (δ -C10). This assumption is based on two evidences: on the one hand, the low difference between δ -C10 with both materials does not correspond with the relevance difference in the kinetic constants, which is congruent with the existence of other steps involving δ -C10 as reactant. On the second hand, TPO analyses of spent catalyst suggests the presence of a totally different type of solids deposited on the catalytic surface of the ZSM-5 (80), as

it is observed in **Figure S3**. Spectra obtained during the oxidation of ZSM-5 (23) have two main peaks, at 587 and 625 K. The first one is also observed with the ZSM-5 (80), being assigned to FFL oligomers (common side reaction observed in both cases with higher relevance in the case of the zeolite). However, the second peak does not appear in the TPO of ZSM-5 (80), being substituted by a main peak at 710 K. This peak demonstrates the existence of a different reaction, not observed with the ZSM-5 (23).

This undesired reaction observed with the less acidic material suggests that the key parameter is not the total amount but the strength distribution of these sites. NH_3 -TPD analyses of fresh materials (**Figure S4**) indicate the existence of two types of acid sites: weak and medium strength ones (desorption temperatures from 298 to 560 K for the weak acids, and from 560 to 820 K for medium sites). ZSM-5 (23) has a total concentration of acid sites 20 times higher than the one of ZSM-5 (80). In addition, 34.5 % of these sites are medium strength sites, whereas this percentage decrease to less than 14 % in the case of ZSM-5 (80). The electronegativity of C3 and C5 carbons of LA was calculated with ChemBioDraw® software using the Huckel model, obtaining that C5 is more than two times more electronegative than the C3 (-0.093 and -0.1975, for C3 and C5, respectively). This result indicates that the α -hydrogen of C5 is more positive than the corresponding one situated at C3. This

Table 4. Kinetic and adsorption constants for the fitting of the experimental results to the proposed kinetic model using different zeolites at 398 K and the values for MOR at different temperatures. k_{D_beta} and k_{D_delta} are only reported at the highest temperature, in other cases, this value is less than 0.001. Activation energy for k_{D_LA} , k_{D_FFL} and k_{D_beta} and k_{D_delta} has not been calculated as these constants are not intrinsic kinetic parameters.

Catalyst	T (K)	k_1 ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	k_2 ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	k_{D_LA} ($\text{L}^{1.5}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1.5}$)	k_{D_FFL} (h^{-1})	k_{D_beta} (h^{-1})	k_{D_delta} (h^{-1})	r^2
ZSM-5 (23)		0.076	0.003	0.038	0.026	-	-	0.992
ZSM-5 (80)	398	0.067	0.008	0.125	0.022	-	-	0.992
BEA (25)		0.053	0.006	0.107	0.027	-	-	0.995
	398	0.064	0.009	0.184	0.026	-	-	0.991
MOR (20)	423	0.285	0.068	0.202	0.114	-	-	0.970
	448	0.637	0.101	0.257	0.188	0.049	0.013	0.941
	Ea (KJ·mol ⁻¹)	68.3	72.1	-	-	-	-	-
	r^2	0.981	0.892	-	-	-	-	-

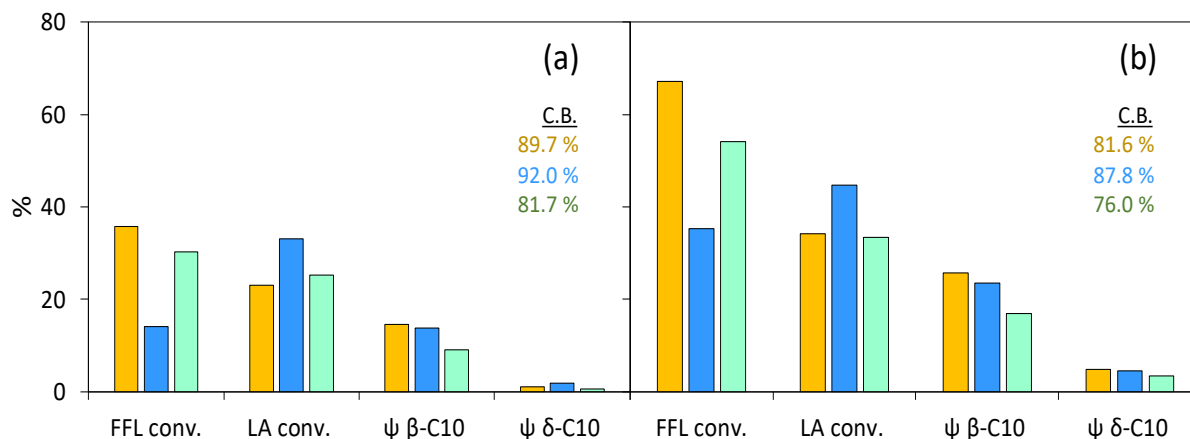


Figure 6. Summary of results obtained of FFL-LA aldol condensation at 398 K and catalysed by 1.8 g of different zeolites as function of the reaction time (equimolar reactants ratio). Legend: (a) 8 h and (b) 24h; ZSM-5 (23) (yellow); MOR (blue) and BEA (green).

proton plays a key role once the enol is protonated, since it must be abstracted from the levulinate to restore the chemical neutrality of the zeolitic material. According to these values, the strength of acid sites required to produce this abstraction is higher for the C3 than for the C5. In good agreement with this analysis, the β/δ ratio is higher with the most acid zeolite, mainly at low times (286 vs. 51.7).

Structure influence

Figure 6 shows the results after (a) 8 h, and (b) 24 h of performing the aldol condensation at 398 K with three different zeolites: ZSM-5 (23); mordenite, labelled as MOR (20); and beta zeolite, identified as BETA (25). In this case, conclusions obtained after 8 h can be directly considered for the analysis at 24 h (opposite situation than what happened with the acidity comparison). The lowest FFL conversion (35.2%) is obtained with MOR, while the values for BETA and ZSM-5 are 54.2, 63.5 %, respectively. As to LA, the highest conversion is values where quantified for BETA and ZSM-5 (34.1 and 33.4 %, respectively). The maximum C10

global yield is obtained with ZSM-5 (30.5 %), being very similar yield than the corresponding value with MOR (27.9 %). On the contrary, the global yield obtained with BETA is significantly lower (20.3 %). This value is 33 % lower than the obtained with ZSM-5, despite having similar conversions of both reactants. In all the cases, the branched adduct (β -C10) is obtained in higher amount than the linear one (δ -C10), being these differences more marked at low reaction times. Thus, initial β/δ ratios of 286, 249 and 21 for ZSM-5, MOR and BETA during the first two hours, decreases to 5.2, 5.1 and 5.4 after 24 h, respectively. According to these results, the best selectivity for desired compounds seems to be observed with the MOR, side reactions taking place at lower extent. Considering the calculated kinetic constants (see **Table 4**), this material almost prevents FFL side reactions reached with MOR (44.8 %), whereas similar (k_{D_FFL} 13 times lower than the ones obtained with ZSM-5 and BETA). This value is in good agreement with the low FFL disappearance not explained by the C10 formation (more than 5 times lower than values with the other materials). These kinetic constant values are obtained applying the same mechanism proposed for the ZSM-5, supporting the hypothesis of same reaction pathway

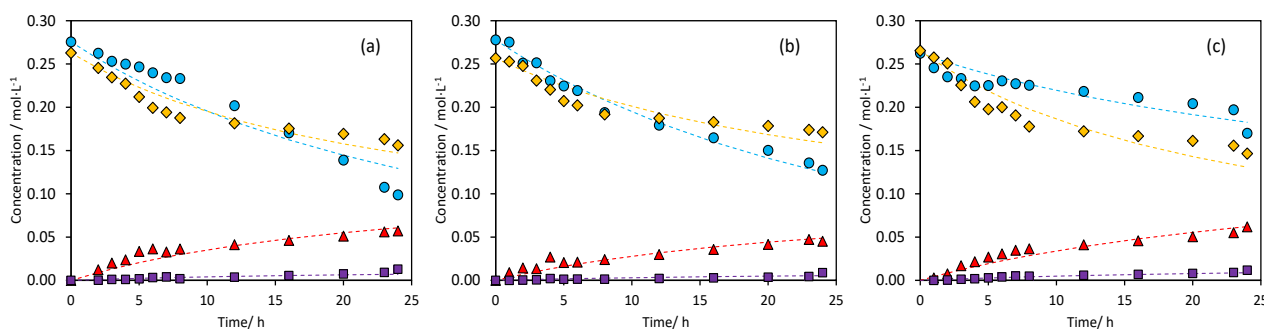


Figure 7. Kinetic fitting for LA:FFL (1:1) condensation at 423 K as function of the catalyst. Results correspond to: (a) ZSM-5 (80); (b) BETA; (c) MOR. Experimental points plotted with different symbols, whereas broken lines corresponds to kinetic model predictions.

Symbols: (♦) LA; (●) FFL; (▲) β -C10; (■) δ -C10.

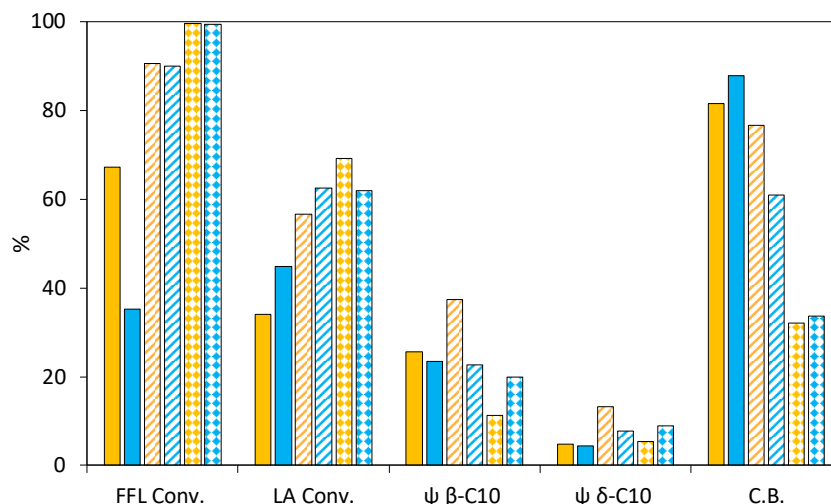


Figure 8. Comparison of results obtained of FFL-LA aldol condensation at 398 K and catalysed by 1.8 g of different zeolites as function of the reaction time (equimolar reactants ratio, 24 h). Legend: ZSM-5 (23) (yellow) and MOR (20) (blue); 398 K (solid bars), 423 K (dashed bars) and 448 K (diamond bars).

despite the catalytic structure used. The goodness of this adjustments is observed in **Figure 7**.

BETA zeolite is discarded because of the low final yields, but the goodness of MOR is not so clear, according to the high $k_{D,LA}$ obtained (almost 11 times higher than with the ZSM-5). In good agreement with this value, the LA not converted into C10s is almost 5 times higher than the one with ZSM-5.

In order to check if the negative consequences of these side reactions, previously suggested in the acidity study, prevail over the positive effect of almost preventing FFL oligomerization, reactions at different temperatures with MOR have been carried out. Main results after 24 h are compared in **Figure 8**, whereas the temporal evolution, as well as the kinetic prediction is included in the Supplementary Information (**Figure S5**). Results at 448 K are discarded according to the low carbon balance closure (33.6 %). However, values obtained at 423 K are significantly worse than those obtained with ZSM-5 (23), obtaining a carbon balance of 61 % (77.5 %, with the ZSM-5). This carbon balance is explained by the lateral reactions involved LA (high increase in the disappearance of this reactant despite the decrease in the C10 yields) and the higher selectivity to δ -C10 adduct (β/δ ratio of 14, whereas a value of 25 was obtained with the ZSM-5). To sum up, ZSM-5 is considered as the best material since its higher activation energy for the linear adduct production (128 vs. 72.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) prevents a fast production of the linear isomer and the side reactions involving it (considered in $k_{D,LA}$).

The different behaviours of these three zeolites cannot be explained as function of their morphological properties since there is not any clear correlation between external surface, global one, or pore volume with the activity results (Table 3). Therefore, it can be concluded that this reaction is not sensitive to the zeolite structure, being the distribution of the

acid sites the key parameter. Thus, an increase in the percentage of weak acid sites has a negative effect in global results. There is a linear correlation between k_1 and k_2 and this type of acid sites with opposite trends (they promote the production of linear adduct, preventing the branched one). In good agreement, a clear decrease in the β/δ ratio with this acidity is obtained. On the contrary, the lateral reactions involving LA, whereas there is not any clear trend concerning the lateral reactions involving FFL. **Figure 9** illustrate these evolutions.

As summary of the previous analysis, best conditions require working with ZSM-5 (23) at 423 K. Despite side reactions involving LA are minimized, these conditions also favoured FFL oligomerization because of the high amount of medium-strength acid sites. Consequently, a low excess of LA is required to obtain the optimum activity (2:1) as it was previously demonstrated.

Catalyst stability

Stability tests were carried out considering the optimum conditions previously optimized (24 h, 423 K, 2:1 LA:FFL reactant ratio and ZSM-5 (23) catalyst). Catalyst after each cycle was recovered by filtration, washed with water and dried overnight at 373 K, without applying any further regeneration procedure between cycles. **Figure 10** shows the main results after four cycles.

A decrease lower than 10 % in FFL conversion is observed (95 vs. 89 %, after the first and fourth cycle, respectively). Almost 60% of the total C10 obtained in the first cycle are still produced in the fourth one, being β -C10 the adduct suffering a more relevant decrease in its productivity. A soft but continuous decrease in the carbon balance closure (87.5 % after the fourth cycle) as well as the increasing discrepancy between reactant conversions and products yields in

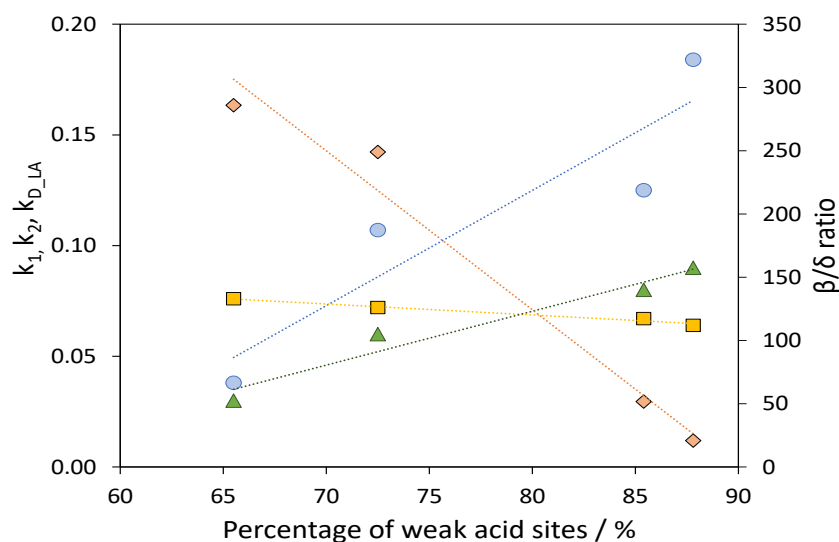


Figure 9. Evolution of different parameters with the relative percentage of weak acid sites presents in each material. Symbols: (■) k_1 ; (▲) k_2 (x10); (●) k_{D_LA} ; (◆) β/δ ratio at initial times.

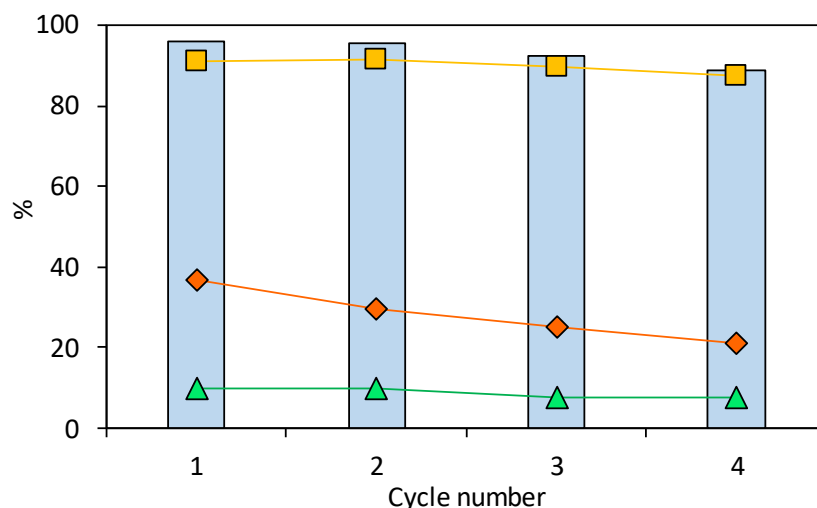


Figure 10. Reusability results after 24 h of each cycle at 423 K, using ZSM-5 (23) and 2:1 as LA:FFL ratio. Legend: (blue bars) FFL conversion; (■) Carbon Balance; (◆) β -C10 yield; (▲) δ -C10 yield.

congruent with the deposition of these adducts as the main deactivation cause. At this point, it should be noted that both deactivation is markedly lower than in other condensation reaction, and deactivated catalyst can be fully regenerated by air treatment, since TPO results show that carbonaceous can be burned below 800 K, being considered the structure of the ZSM-5 stable at this temperature.

CONCLUSIONS

Promising results are obtained in the furfural and levulinic acid aldol condensation catalysed with acid zeolites. A previous neutralization of the carboxylic group of LA is required to prevent the cyclization. A deep study of reaction conditions was carried out, concluding that optimum values

correspond to 423 K, and an initial LA:FFL ratio 2:1. ZSM-5 (23) is identified as the best material tested, reaching more than 50 % of global yield (two C10 products obtained) with a good carbon balance closure (92 %). A kinetic model is proposed, suggesting the furfural oligomerization as the main deactivation cause, as well as a negative interaction between LA excess and a high production of the linear adduct (δ -C10). The acidity strength is identified as the key parameter to prevent this side reaction, being directly related to the prevalence of weak acid sites.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting information includes m/z spectra of each compound involved in the reaction; TPD and TPO analyses of spent catalysts; NH₃-TPD of different zeolites; and the temporal evolution and kinetic prediction of results obtained with MOR at different temperatures.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*e-mail: sordonez@uniovi.es, Tel: +34 985 103 437; Fax: +34 985 103 434

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding Sources

This work has been financed by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (CTQ2017-89443-C3-2-R) and the Regional Government of Asturias (project reference IDI/2018/000116).

REFERENCES

- (1) Hilali, S.; Fabiano-Tixier, A.S.; Ruiz, Z.; Hejjaj, Al.; Nouh, F.A.; Idlimam, A.; Bily, A.; Mandi, L.; Chemat, F., Green extraction of essential oils, polyphenols and pectins from orange peel employing solar energy: toward a zero-waste biorefinery. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11815-11822. Doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02281.
- (2) Han, X.; Guo, Y.; Liu, X.; Xia, Q.; Wang, Y., Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. *Catal. Today* **2019**, *319*, 2-13. Doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.013.
- (3) Malkar, R.S.; Daly, H.; Hardacre, C.; Yadav, G.D., Aldol condensation of 5-hydroxymethylfurfural to fuel precursors over novel aluminum exchanged-DTP@ZIF-8. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 16215-16224. Doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02939.
- (4) Yutthalekha, T.; Suttipat, D.; Salakhum, S.; Thivasasith, A.; Nokbin, S.; Limtrakul, J.; Wattankit, C., Aldol condensation of biomass-derived platform molecules over amine-grafted hierarchical FAU-type zeolite nanosheets (Zeolean) featuring basic sites. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12185-12188. Doi: 10.1039/c7cc06375j.
- (5) Yadav, G.D.; Yadav, A.R., Novelty of Claisen-Schmidt condensation of biomass derived furfural with acetophenone over solid super base catalyst. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 63772-63778. Doi: 10.1039/c4ra09194a.
- (6) Rapeyko, A.; Arias, K.S.; Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S., Polymers from biomass: one pot two-step synthesis of furilydenepropanenitrile derivatives with MIL-100(Fe) catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3008-3016. Doi: 10.1039/c7cy00463j.
- (7) Siewert, R.; Zaitsau, D.H.; Emel'yanenko, V.N.; Verevkin, S.P., Biomass valorization: thermodynamics of the Guerbet condensation reaction. *J. Chem. Eng. Data* **2019** (in press). Doi: 10.1021/acs.jced.9b00419.
- (8) Cueto, J.; Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation. *Appl. Catal. B* **2017**, *201*, 221-231. Doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.013.
- (9) Xu, J.; Li, L.; Li, G.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Li, N., Synthesis of renewable C8-C10 alkanes with angelica lactone and furfural from carbohydrates. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 6126-6134. Doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04797.
- (10) Kikhtyanin, O.; Kubicka, D.; Cejka, J., Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalyst. *Catal. Today* **2015**, *243*, 158-162. Doi: 10.1016/j.cattod.2014.08.016.
- (11) Xiang, M.; Liu, J.; Fu, W.; Tang, T.; Wu, D., Improved activity for cellulose conversion to levulinic acid through hierarchization of ETS-10 zeolite. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5800-5809. Doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00529.
- (12) Yan, K.; Jarvis, C.; Gu, J.; Yan, Y., Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for specialty chemicals and fuels. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *51*, 986-997. Doi: 10.1016/j.rser.2015.07.021.
- (13) Pileidis, F.D.; Titirici, M.M., Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 562-582. Doi: 10.1002/cssc.201501405.
- (14) Mellmer, M.A.; Gallo, J.M.R.; Martín Alonso, D.; Dumesic, J.A., Selective production of levulinic acid from furfuryl alcohol in THF solvent systems over H-ZSM-5. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3354-3359. Doi: 10.1021/acscatal.5b00274.

- (15) Orłowski, I.; Douthwaite, M.; Iqbal, S.; Hayward, J.S.; Davies, T.E.; Bartley, J.K.; Miedziak, P.J.; Hirayama, J., The hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Cu-ZrO₂ catalysts prepared by a pH-gradient methodology. *J. Energ. Chem.* **2019**, *36*, 15-24. Doi: 10.1016/j.jechem.2019.01.015.
- (16) Murugesan, K.; Aslhammari, A. S.; Sohail, M.; Jagadeesh, R. V., Levulinic acid derived reusable cobalt-nanoparticles-catalyzed sustainable synthesis of γ -valerolactone. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 14756-14764. Doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02692.
- (17) Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Base-catalyzed condensation of levulinic acid: a new biorefinery upgrading approach. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1490-1494. Doi: 10.1002/cctc/201600064.
- (18) Amarasekara, A.S.; Ha, U.; Fonari, M.S.; Bejagam, S.N.; Margetic, D., Sulfuric acid and amberlyst-H⁺ catalyzed condensation reactions of renewable keto acids with paraformaldehyde: synthesis of a new dispiro bis-lactone ring system 2,9,13-trioxadispiro[4.1.4.3]tetradecane-3,6,10-trione. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 23917-23923. Doi: 10.1039/c7ra02303k.
- (19) Li, Z.; Zhang, J.; Nielsen, M.M.; Wang, H.; Chen, C.; Xu, J.; Wang, Y.; Deng, T.; Hou, X., Efficient C-C bond formation between two levulinic acid molecules to produce C-10 compounds with the cooperation effect of Lewis and Bronsted acids. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5708-5711. Doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04621.
- (20) Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Appl. Catal. B* **2012**, 113-114, 201-211. Doi: 10.1016/j.apcatb.2011.11.039.
- (21) Wang, W.; Li, N.; Li, G.; Li, S.; Wang, W.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Zhang, T., Synthesis of renewable high-density fuel with cyclopentanone derived from hemicellulose. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 1812-1817. Doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02554.
- (22) Pagán-Torres, Y. J.; Wang, T.; Gallo, J. M. R.; Shanks, B. H.; Dumesic, J. A., Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of Lewis and Brønsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with an alkylphenol solvent. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 930-934. Doi: doi.org/10.1021/cs300192z.
- (23) Bhanja, P.; Modak, A.; Chatterjee, S.; Bhaumik, A., Bifunctionalized mesoporous SBA-15: a new heterogeneous catalyst for the facile synthesis of 5-hydroxymethylfurfural. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2763-2773. Doi: 10.1021/acssuschemeng.6b03100.
- (24) Garcés, D.; Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Aqueous-phase transformation of glucose into hydroxymethylfurfural and levulinic acid by combining homogeneous and heterogeneous catalysis. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 924-934. Doi: 10.1002/cssc.201802315.
- (25) Huang, X.; Kudo, S.; Sperry, J.; Hayashi, J., Clean synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid by aqueous phase conversion of levoglucosenone over solid acid catalysts. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 5892-5899. Doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05873.
- (26) Cueto, J.; Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water-ethanol mixtures as solvent. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2018**, *93*, 1563-1571. Doi: 10.1002/jctb.5522.
- (27) Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Improvement on the catalytic performance of Mg-Zr mixed oxides for furfural-acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 463-473. Doi: 10.1002/cssc.201200710.
- (28) Desai, D. S.; Yadav, G. D., Green synthesis of furfural acetone by solvent-free aldol condensation of furfural with acetone over La₂O₃-MgO mixed oxide catalyst. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2019**, *58*, 16096-16105. Doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05873.
- (29) Amarasekara, A.S.; Singh, T.B.; Larkin, E.; Hasan, M.A.; Fan, H.-J., NaOH catalyzed condensation reactions between levulinic acid and biomass derived furan-aldehydes in water. *Ind. Crops. Prod.* **2015**, *65*, 546-549. Doi: 10.1016/j.indcrop.2014.10.005.
- (30) Liang, G.; Wang, A.; Zhao, X.; Lei, N.; Zhang, T., Selective aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO. *Green. Chem.* **2016**, *18*, 3430-3438.
- (31) Scanlon, J.T.; Willis, D.E., Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. *J. Chromatogr. Sci.* **1985**, *23*, 333-340. Doi: 10.1093/chromsci/23.8.333.
- (32) De Melo Lima, T.; Weber Paixao, M.; Correa, A.G., Angelica lactones: from biomass-derived platform chemicals to value-added products. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 24-47. Doi: 10.1002/cssc.2017.01469.

- (33) Che, Q.; Yang, M.; Wang, X.; Yang, Q.; Chen, Y.; Chen, X.; Chen, W.; Hu, J.; Zeng, K.; Yang, H.; Chen, H., Preparation of mesoporous ZSM-5 catalysts using green templates and their performance in biomass catalytic pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2019**, 289, 121729. Doi: 10.1016/j.biortech.2019.121729.
- (34) Lok, C.M.; Van Doorn, J.; Almansa, G.A., Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2019**, 113, 109248. Doi: 10.1016/j.rser.2019.109248.
- (35) Kikhtyanin, O.; Kelbichová, V.; Vitvarová, D.; Kubu, M.; Kubicka, D., Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catal. Today* **2014**, 227, 154-162. Doi: 10.1016/j.cattod.2013.10.059.
- (36) Dumitriu, E.; Hulea, V.; Fechet, I.; Auroux, A.; Lacaze, J.-F.; Guimon, C., The aldol condensation of lower aldehydes over MFI zeolites with different acidic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 43, 341-359. Doi: 10.1016/S1387-1811(01)00265-7.
- (37) Russo, V.; Hrobar, V.; Mäki-Arvela, P.; Eränen, K.; Sandelin, F.; Di Serio, M.; Salmi, T., Kinetics and modelling of levulinic acid esterification in batch and continuous reactors. *Top. Catal.* **2018**, 61, 1856-1865. Doi: 10.1007/s11244-018-0998-y.
- (38) Jacobs, P.A.; Von Ballmoos, R., Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3050-3052. Doi: 10.1021/j100212a046.
- (39) Díez, V.K.; Apesteguía, C.R.; Di Cosimo J.I., Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. *J. Catal.* **2006**, 240, 235-244. Doi: 10.1016/j.cat.2006.04.003.



8. CONCLUSIONES

El objetivo principal de este Tesis fue estudiar diversas moléculas derivadas de biomasa como reactivos en la condensación aldólica. De esta manera la eficacia global de la transformación en fase acuosa de biomasa residual se mejora considerablemente. Las principales conclusiones de cada capítulo se detallan a continuación.

Condensación aldólica de 5-HMF y acetona (Capítulo 4)

- ✓ Se han obtenido dos productos (C9 y C15) en la condensación aldólica de 5-HMF y acetona caracterizados por su baja solubilidad en medio acuoso, adsorbiéndose sobre la superficie del catalizador y promoviendo reacciones de oligomerización. El Mg-Zr muestra una mayor actividad catalítica que el Mg-Al debido a una mejor distribución de pares ácido/base de fuerza media, principalmente.
- ✓ Se consigue el máximo rendimiento a productos (37 %) trabajando a una temperatura intermedia (323 K). Las temperaturas más bajas (303 K) no son suficientes para activar los catalizadores, mientras que las temperaturas más altas (343 K) favorecen la aparición de reacciones secundarias no deseadas (balance al carbono del 55.2 %).
- ✓ Los estudios sobre la influencia de la relación inicial de reactivos indican dos comportamientos diferentes: las condiciones equimolares mejoran el rendimiento general, sin embargo, para conseguir un rendimiento de C15 más alto (16.1 %) se debe trabajar con exceso de 5-HMF (2: 1).
- ✓ Los datos experimentales se han ajustado adecuadamente a un modelo cinético que considera dos etapas en serie reversibles, presentando una dependencia de primer orden respecto a las especies donadoras de protones (acetona y C9), mientras que el 5-HMF se considera adsorbido en la superficie del catalizador.
- ✓ Tras tres ciclos de reacción, se obtiene una pérdida completa de la actividad en el caso de Mg-Al y una disminución en las conversiones inferior al 20 % cuando se utilizó Mg-Zr. Se ha

descartado la lixiviación de los metales del catalizador como causa de desactivación. Sin embargo, se ha observado la presencia de depósitos carbonosos sobre la superficie catalítica debidos a la adsorción de los productos de condensación que bloquean los centros activos del material.

Condensación aldólica de furfural y ciclopentanona (Capítulo 5)

- ✓ Los productos de condensación se obtienen tanto en fase líquida como sólida (balances al carbono del 20 y 67 %, respectivamente), siendo mayoritaria su producción en esta última fase. Este hecho indica que la solubilidad de los productos es extremadamente baja en agua.
- ✓ En cuanto a la optimización de la temperatura de reacción, el rendimiento máximo a los productos se logra a la temperatura intermedia (303 K) con un buen valor de balance al carbono (83.3%). El balance al carbono obtenido a 293 K (68.1%) indica un cambio en los equilibrios de adsorción, mientras que a temperaturas elevadas (323 y 343 K) predomina la presencia de reacciones de oligomerización.
- ✓ El aumento de la relación inicial FFL: CPO implica una disminución de la selectividad del dímero, observándose solo un 1 % de este producto con la relación 10:1. Sin embargo, estas condiciones limitan la reacción ya que el rendimiento a C15 es la mitad que el obtenido con un exceso moderado de FFL (3: 1 y 5: 1). El mejor rendimiento global (60%) se obtiene con la relación 3: 1.

- ✓ Las simulaciones llevadas a cabo con el software CosmoThermX han mostrado buenos valores de solubilidad del C15 tanto para el etanol como para el acetato de etilo. Sin embargo, solo se ha conseguido una considerable actividad catalítica con la mezcla binaria agua y etanol. Este sistema muestra un doble efecto, el etanol es necesario para mejorar la solubilidad y el agua para promover la reacción de condensación. El rendimiento global máximo (36 %) se logra a una relación 1:2 agua/etanol a 303 K y 24 h.
- ✓ Se ha incrementado la temperatura y el tiempo de reacción a 323 K y 48 h, sin observar mejores resultados que los obtenidos a 303 K y 24 h. Se necesita un equilibrio entre el tiempo y la temperatura para optimizar el rendimiento a los productos deseados en fase líquida al mismo tiempo que se obtienen valores aceptables de balance al carbono.

-
- ✓ Se ha propuesto un modelo cinético de primer orden respecto a la ciclopentanona. En todos los casos, el modelo propuesto se ajusta perfectamente a los datos experimentales, obteniendo una correlación entre las energías de activación y la concentración de etanol (energías de activación más bajas al aumentar la concentración de agua).

-
- ✓ Experimentos con una relación equimolar de reactivos muestran una elevada desactivación debido a la presencia de oligómeros derivados del furfural que se encuentran depositados sobre la superficie catalítica.
 - ✓ Se ha seleccionado 10:1 CPO:FLL como relación óptima de reactivos ya que se reduce considerablemente la desactivación del catalizador obteniendo un rendimiento de C10 del 15 % a las 8 h de reacción.
 - ✓ El pH es un parámetro determinante en la desactivación del catalizador, de manera que se consigue un rendimiento a C10 constante (75 %) durante 8 h trabajando a pH 8. Este pH está muy cerca del punto isoeléctrico del Mg-Zr (7.9).
 - ✓ Se observa un papel clave del anión bicarbonato, consiguiendo un equilibrio entre el Na⁺ (material) y el K⁺ (medio de reacción) en la superficie catalítica lo que estabiliza los centros activos necesarios para obtener los productos deseados.

Hidrogenación del aducto de condensación de furfural y ciclopentanona (C15) (Capítulo 6)

- ✓ El Pd es el metal más activo, obteniendo los mejores resultados cuando se soporta sobre Al₂O₃. La actividad del Pt/Al₂O₃ también es relevante mientras que el Ni se descarta totalmente independientemente del soporte utilizado.
- ✓ Se ha observado un efecto negativo al aumentar la acidez de los materiales en la actividad catalítica. Sin embargo, el tipo de nanopartículas metálicas se ha identificado como un parámetro determinante.
- ✓ El aumento de la masa del catalizador mejora los valores del balance al carbono al producirse una menor proporción de compuestos insaturados que se adsorben con mayor facilidad sobre la superficie del catalizador. Con una masa 10 veces superior se consigue incrementar un 30 % el rendimiento al producto hidrogenado.

- ✓ Se ha observado un efecto negativo del agua, mejorando los resultados catalíticos en presencia de disolventes orgánicos. Los mejores resultados (rendimientos superiores al 75 % al producto totalmente hidrogenado en menos de 2 h) se han obtenido con 1-butanol y hexano al reducir la adsorción competitiva entre los compuestos y el disolvente con la superficie catalítica y una disminución considerable de la solvatación de los compuestos.
- ✓ Considerando los datos experimentales se ha propuesto un modelo cinético a través del cual se pueden relacionar las constantes del mismo con las propiedades morfológicas y físico-químicas del catalizador y de los disolventes utilizados.

Condensación aldólica de furfural y ácido levulínico (Capítulo 7)

- ✓ Se requiere una neutralización previa del grupo carboxílico del ácido levulínico para evitar reacciones laterales como la ciclación.
- ✓ En cuanto a la temperatura óptima, se ha seleccionado 423 K debido a la obtención de un rendimiento elevado al producto deseado (β -C10, 37.2%) y a la reducción de las reacciones laterales.
- ✓ ZSM-5 (23) se selecciona como el mejor material microporoso utilizado, alcanzando más de un 50% de rendimiento global (β y δ -C10) con un buen valor del balance al carbono (92%) a las 24 h y 2:1 como relación de reactivos (LA:FFL).
- ✓ Se ha propuesto un modelo cinético, que muestra la oligomerización del furfural y la interacción entre el ácido levulínico y el δ -C10 como principales causas de desactivación. La distribución de centros ácidos en el catalizador se identifica como factor clave para reducir este fenómeno, ya que está totalmente relacionado con una mayor presencia de centros ácidos débiles.



9. CONCLUSIONS

The main scope of this PhD Thesis was to study the feasibility of different biomass-derived reactants in aldol condensation. Thereby, the global efficiency of the aqueous-phase transformation of residual biomass can be improved considerably. The main conclusions associated with each chapter are detailed below.

Aldol condensation of 5-HMF and acetone (Chapter 4)

- ✓ 5-HMF and acetone aldol condensation allows obtaining two condensed products (C₉ and C₁₅) characterized by their low water solubility, producing adsorption and undesired oligomerization side reactions. Mg-Zr material exhibits higher catalytic activity than Mg-Al due to the optimal distribution of acid/basic sites ratio, mainly medium-strength.
- ✓ Concerning the optimization of the reaction temperature, the maximum products yield (37 %) is achieved at the intermediate temperature (323 K). Lower temperatures (303 K) are not sufficient to activate the catalysts, while higher temperatures (343 K) favor the appearance of undesired side reactions (carbon balance of 55.2 %).
- ✓ Studies concerning the influence of the initial reactants ratio indicate the presence of two optimum conditions: equimolar ratio improves the overall performance, but a higher value of C₁₅ (16.1 %) yield is obtained by working in excess of 5-HMF (2: 1).
- ✓ A kinetic model considering two reversible series steps, with first-order dependence on proton donor species (acetone and C₉), and zero-th order in 5-HMF concentration (congruent with the strong adsorption of this compound), has been proposed and experimentally validated.
- ✓ After three reaction cycles, a complete loss of activity in the case of Mg-Al is obtained. In the case of Mg-Zr, a decrease in conversion below 20 % is detected. Metal leaching is discarded as a relevant cause of deactivation, being the permanent adsorption of condensation products and the subsequent blockage of active sites identified as the main reason for the decrease in the activity.

Aldol condensation of furfural and cyclopentanone (Chapter 5)

- ✓ Condensation adducts are obtained both in liquid and solid phase, being more pronounced in the last one (20 and 67 % carbon balance values, respectively). This fact suggests that their solubility is extremely low in water.
- ✓ As to the optimization of the reaction temperature, the maximum products yield is achieved at the intermediate temperature (303 K) with the highest carbon balance (83.3 %). The carbon balance at the lowest temperature (68.1 %, 293 K) can be a consequence of a shift of the adsorption equilibria, whereas oligomerization is promoted at higher temperatures (323 and 343 K).
- ✓ In reference to the initial reactants ratio influence, the increase in the FFL:CPO ratio implies a decrease in the relative selectivity to the dimer, in such a way that at 10:1 less than 1 % of the C₁₀ product was observed. However, these conditions strongly limit the reaction, obtaining less than 50 % of the C₁₅ yield at moderate excess of FFL (3:1 and 5:1). The best global yield (60 %) is obtained at 3:1 reactant ratio.

-
- ✓ Simulation tests (CosmoThermX) suggest ethyl acetate and ethanol as optimum solvents in terms of C₁₅ solubility, but only the binary mixture of ethanol and water present a good behavior, combining condensation activity and solubility. The maximum global yield (36 %) is achieved at 1:2 water/ethanol ratio at 303 K and 24 h.
 - ✓ Temperature and time were increased to 323 K and 48 h, without observing better results than the obtained at 303 K and 24 h. An equilibrium between time and temperature is required to optimize products yield in liquid phase and maintain acceptable values of carbon balance without the presence of lateral processes.
 - ✓ First-order kinetic model on cyclopentanone was proposed. In all the cases, the model fit perfectly the experimental data, achieving a correlation between activation energies and ethanol concentration. Lower values are obtained with increasing water content in the reaction medium.

-
- ✓ Experiments at equimolar reactants ratio exhibit a marked catalyst deactivation due to the presence of furfural oligomers deposited on the catalyst surface.

- ✓ As to reactants ratio influence, 10:1 CPO:FLL is selected as the optimum one due to the reduction of catalyst deactivation and the C10 yield obtained at 8 h TOS (15 %).
- ✓ pH plays a key role in catalyst deactivation, obtaining a constant C10 yield (75 %) during 8 h working at pH 8. This pH is very close to the isoelectric point of Mg-Zr (7.9).
- ✓ A key role of bicarbonate is observed, suggesting the equilibrium between the Na⁺ (material) and K⁺ (reaction media) on the catalytic surface as the responsible of the stabilization of the active sites needed for obtaining the desired products.

Hydrogenation of furfural-cyclopentanone adduct (C15) (Chapter 6)

- ✓ The most active metal is Pd, obtaining the most selective hydrogenation when supporting it on Al₂O₃. The activity of Pt/Al₂O₃ is also relevant, whereas Ni is discarded despite the support.
- ✓ A negative effect by increasing the acidity of the materials in the catalytic activity is observed. However, the nature of the metal nanoparticles has been identified as a determining parameter.
- ✓ The increase in the catalyst mass improves the values of the carbon balance by producing a smaller proportion of unsaturated compounds that are more easily adsorbed on the catalyst surface. With a mass 10 times higher, the yield to the hydrogenated product is increased by 30 %.
- ✓ A negative effect of water has been observed, obtaining a higher catalyst performance in the presence of organic solvents. The best results (yields higher than 75 % to the fully hydrogenated product in less than 2 h) have been obtained with 1-butanol and hexane. These solvents reduce the competitive adsorption between the compounds and the solvent with the catalytic surface and they decrease the solvation of the reactant and products.
- ✓ A kinetic model is proposed based on the experimental data and the values of the kinetic constants can be related to the morphological, physic-chemical properties of catalysts used.

Aldol condensation of furfural and levulinic acid (Chapter 7)

- ✓ A previous neutralization of the carboxylic group of levulinic acid is required to prevent lateral reactions such as cyclization.

- ✓ As to the optimum temperature, 423 K is selected because of the combination of considerable β -C₁₀ yield (37.2 %) and the reduction of lateral reactions.
- ✓ ZSM-5 (23) is identified as the best material, reaching more than 50 % of global yield (two C₁₀ products) with a good carbon balance closure (92 %) at 24 h.
- ✓ A kinetic model is proposed, suggesting furfural oligomerization as the main deactivation cause, as well as a negative interaction between LA excess and a high production of δ -C₁₀. The acidity strength is identified as the key parameter to prevent this side reaction, being directly related to the prevalence of weak acid sites.



10. ANEXOS

10.1. Lista de símbolos y abreviaturas

1G: Biorrefinerías de primera generación

2G: Biorrefinerías de segunda generación

2 α : Factor estequiométrico de quimisorción

3G: Biorrefinerías de tercera generación

4G: Biorrefinerías de cuarta generación

5-HMF: 5-hidroximetilfurfural

A: Familia de productos en los que se hidrogenan los dobles enlaces de la cadena lineal del C15

ABE: Acetona-butanol-etanol

a_{eff}: Área de contacto efectiva

AFEX: Explosión de fibra de amoníaco

A_{sm}: Área activa por gramo de metal puro

B: Familia de productos en los que se hidrogenan los dobles enlaces de los anillos de furano, además de los de la cadena lineal del C15

B.E.T.: Brunauer, Emmett y Teller

B.J.H.: Barret, Joyner y Halenda

BR: Reactor discontinuo

BSE: Electrones retro-dispersados

BTU: British Thermal Unit

C: Producto totalmente hidrogenado derivado del C15

C. B.: Balance al carbono

C8, C9, C10, C13 y C15: Aductos de condensación, el subíndice indica el número de carbonos.

CEI: Comunidad de Estados Independientes

Conv.: Conversión

COP21: Conferencia de París sobre el Clima

CPO: Ciclopentanona

D: Dispersión

d: Espaciado de la celda unitaria

d_{cristalita}: Tamaño de cristalita

d_p: Diámetro de poro

DP: Grado de polimerización

DRX: Difracción de rayos-X

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

DTA: Análisis térmico diferencial

- EDS o EDX:** Espectrometría de energía dispersiva de rayos X
- EGA:** Análisis de gases a la salida
- EIA:** Administración de Información Energética de Estados Unidos
- E_{int}:** Energía de interacción
- EK:** Energía cinética del fotoelectrón saliente
- EL:** Energía de ligadura característica de cada átomo
- FFL:** Furfural
- FID:** Detector de ionización de llama
- FT:** Fischer Tropsch
- FWHM:** Altura de máxima intensidad
- GC:** Cromatografía de gases
- Gt:** Gigatoneladas de CO₂
- GMW:** peso molecular del metal en quimisorción en g·g·mol⁻¹
- H/M:** Número de átomos de hidrógeno quimisorbidos por átomo de metal total
- HD:** Hidrogenación
- HPLC:** Cromatografía de líquidos
- h_v:** Energía del haz incidente
- ICP-MS:** Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
- K:** Factor de forma adimensional, ecuación de Scherrer
- k_x:** constante cinética
- LA:** Ácido levulínico
- MIBK:** Metil isobutil cetona
- MS:** Detector de espectrometría de masas
- Ms:** Superficie metálica
- n:** Número entero
- NaLe:** Levulinato de sodio
- NTP:** Temperatura y presión normales
- OCDE:** Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos
- ONU:** Organización de las Naciones Unidas
- OPEP:** Organización de Países Exportadores de Petróleo
- p (σ):** Perfil σ
- p_s (σ'):** Perfil σ del disolvente
- R/P:** Relación entre reservas/producción
- RMN:** Resonancia magnética nuclear
- S_{BET}:** Superficie B. E. T.

SE: Electrones secundarios

SEM: Microscopía electrónica de barrido

sen θ : Seno del ángulo de dispersión

S_G: Superficie del catalizador

SNG: Gas natural sintético

Stp: temperatura y presión estándar

T: Temperatura

t: Tiempo

TCM: Billones de metros cúbicos

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

TG: Termogravimetría

TG-EM: Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas

TOS: Time on stream

TP: Temperatura programada

TPD: Desorción a temperatura programada

TPO: Oxidación a temperatura programada

TPR: Reducción a temperatura programada

V: volumen de hidrógeno quimisorbido

V_{meso}: Volumen de mesoporos

V_{micro}: Volumen de microporos

V_p: Volumen de poro

W: Masa de catalizador

W_s: es la masa de la muestra en los análisis de quimisorción.

X: Conversión del reactivo limitante

XPS: Espectroscopía electrónica de rayos X

β : Anchura del pico a la mitad de la altura de máxima

δ y β -C₁₀: Aduetos de condensación de ácido levulínico y furfural con 10 átomos de carbono

ρ : densidad del metal

θ : Ángulo de Bragg

ξ : Potencial zeta

τ : Tamaño medio de las cristalitas

Ψ : Rendimiento

λ : Longitud de onda

μ_s : Potencial químico

10.2. Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation (Supplementary Information)

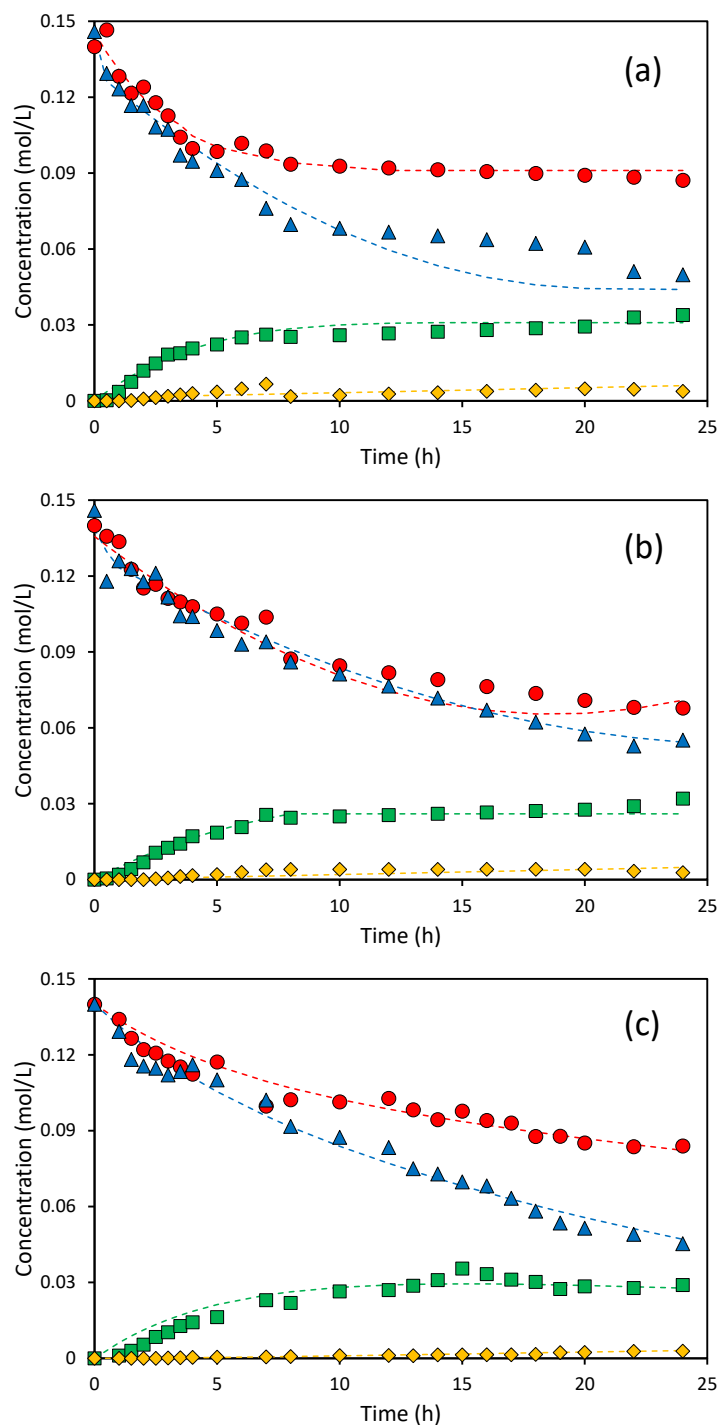


Figure S1. Comparison between experimental results (symbols) obtained in experiments with different catalyst loading and the corresponding fitted data (dashed lines). (a) 0.1 g; (b) 0.25 g; (c) 0.5 g. Symbols: (●) acetone; (▲) 5-HMF; (■) C9; (◆) C15.

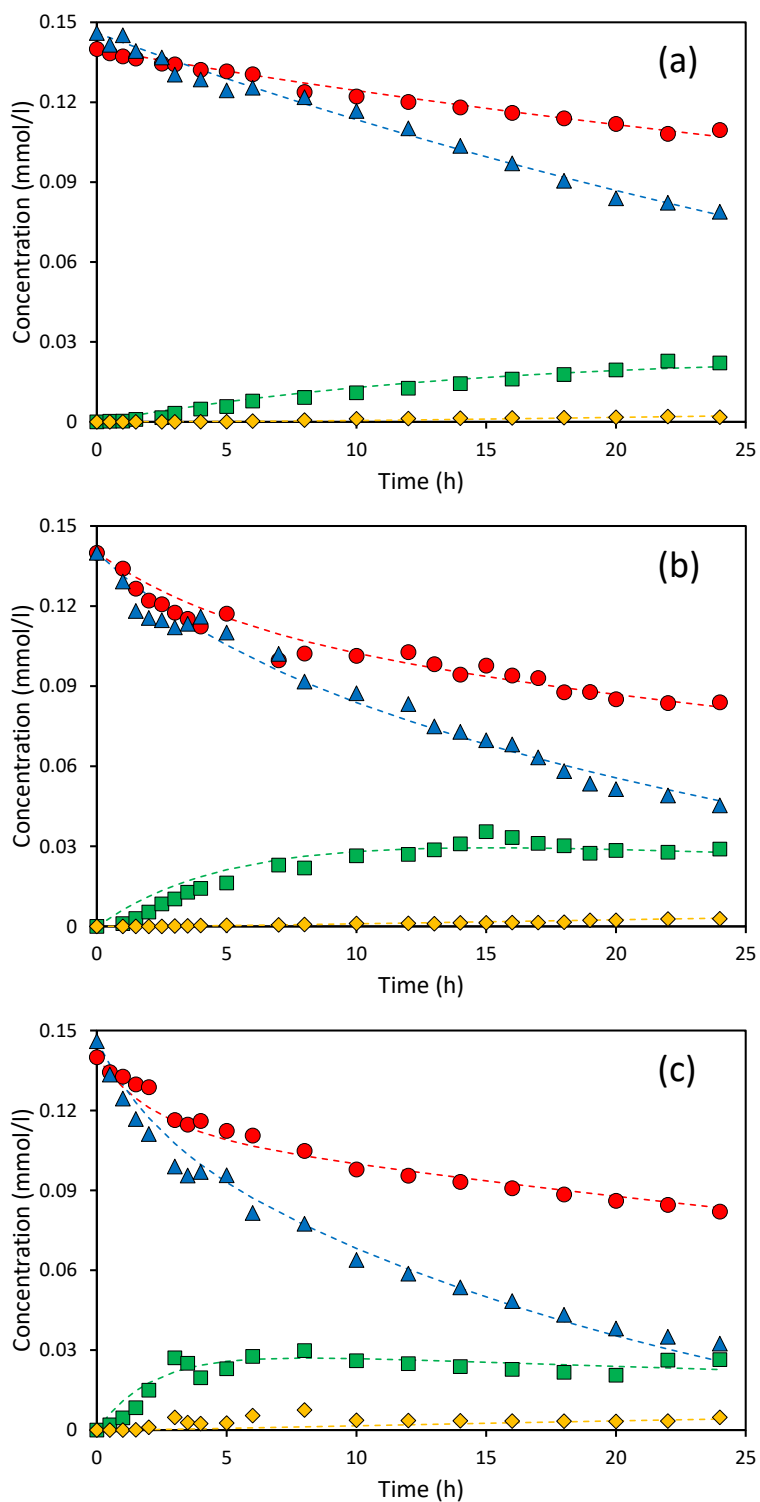


Figure S2. Comparison between experimental results (symbols) obtained in experiments at different temperature and the corresponding fitted data (dashed lines). (a) 303 K; (b) 323 K; (c) 343 K. Symbols: (●) acetone; (▲) 5-HMF; (■) C9; (◆) C15.

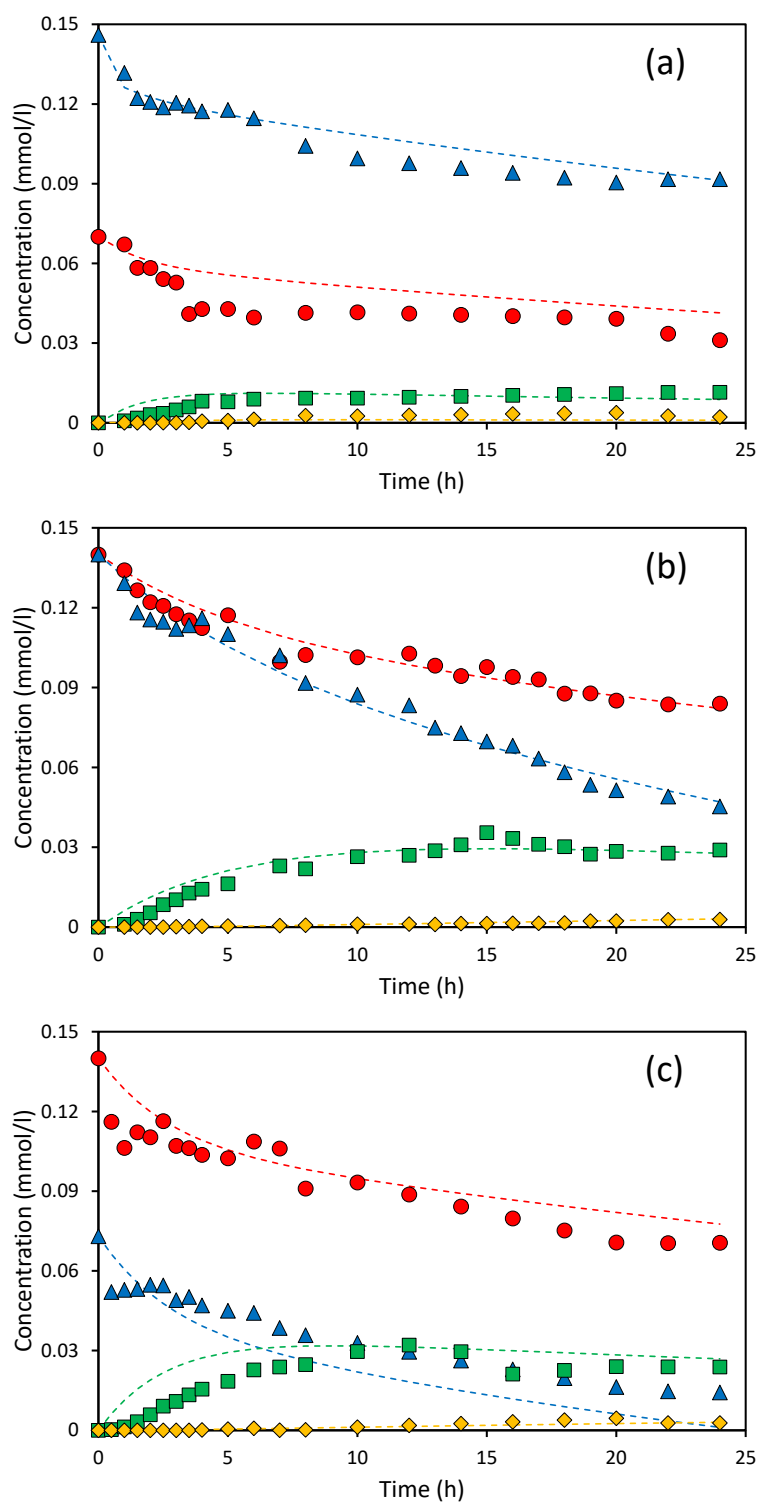


Figure S3. Comparison between experimental results (symbols) obtained in experiments at different initial reagents rate and the corresponding fitted data (dashed lines). (a) 2:1; (b) 1:1; (c) 1:2. Symbols: (●) acetone; (▲) 5-HMF; (■) C9; (◆) C15.

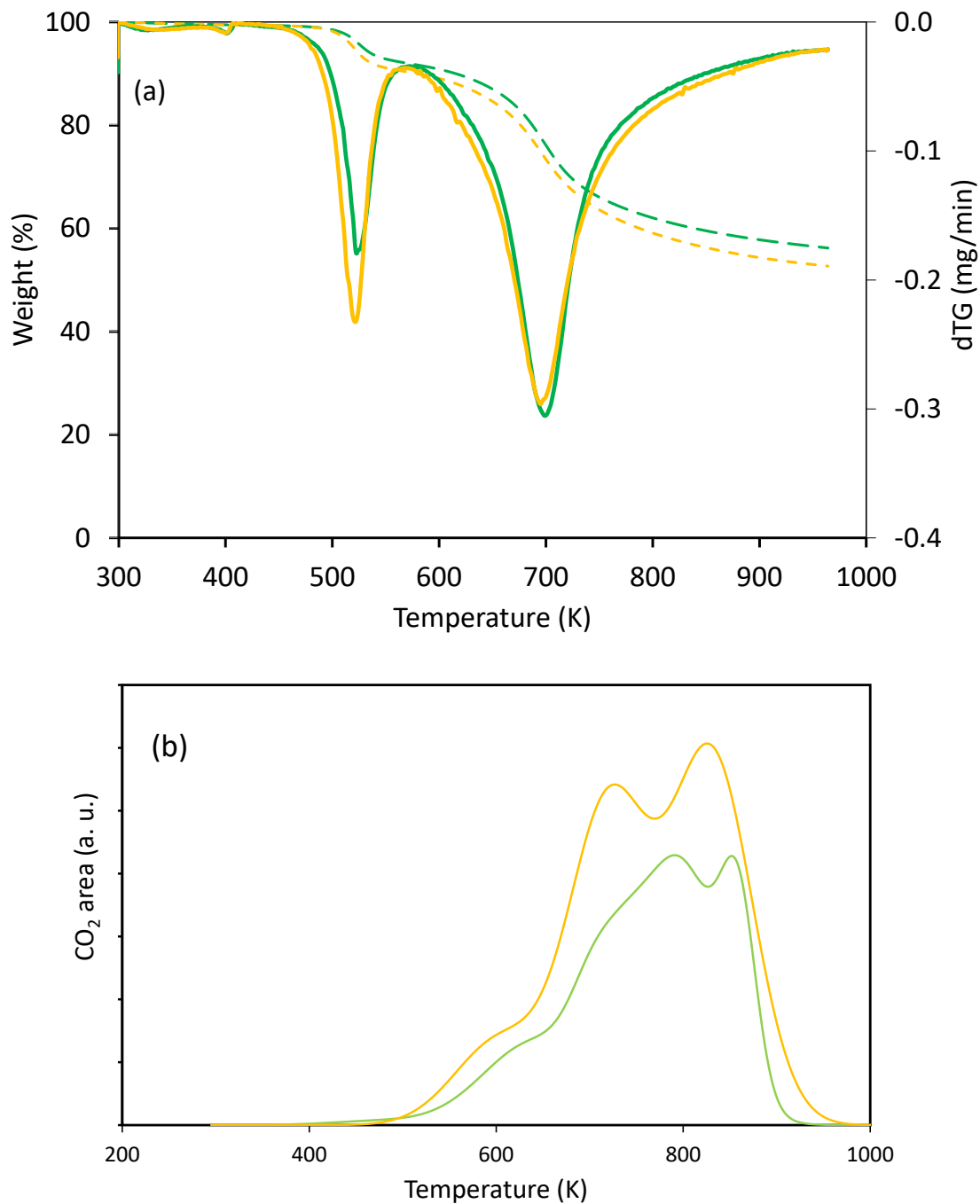


Figure S4. Analyses of solid phase obtained in the study of deactivation of MgZr by comparison between 1st and 3rd cycle, green and yellow line, respectively: (a) Thermogram for the permanent adsorption of condensation adducts on the catalytic surface; (b) TPO profiles normalized by solid mass analyzed.

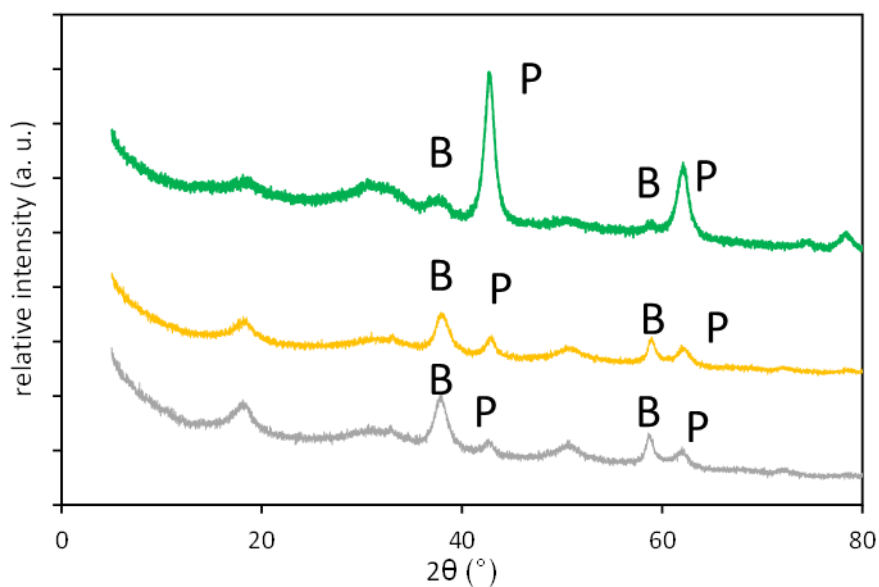


Figure S5. X-ray diffraction patterns for: fresh MgZr (green line); MgZr after 2 hours in water (yellow line); MgZr after 24 hours in water (grey line). B: Brucite; P: Periclase

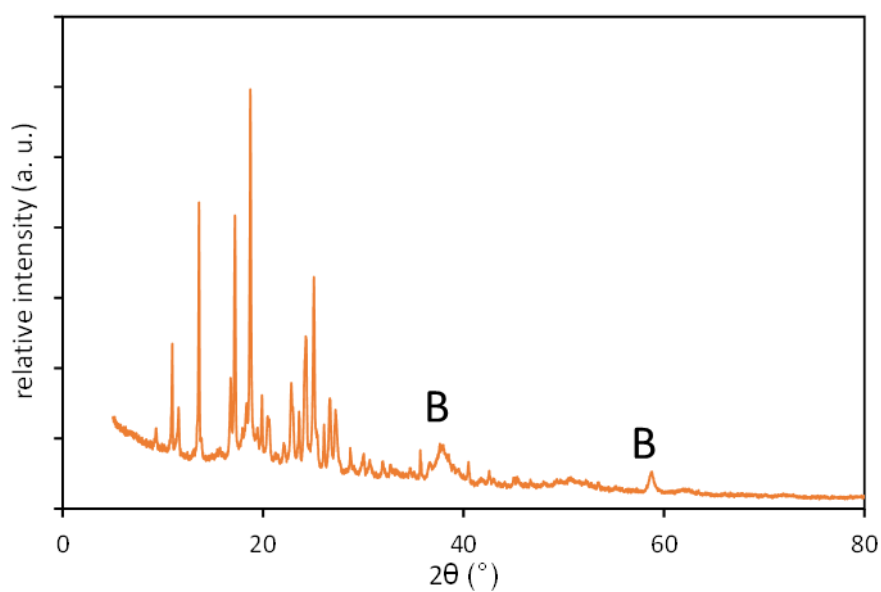


Figure S6. X-ray diffraction patterns for the final solid obtained at 323 K using 0.5 g of MgZr with an initial ratio (5- HMF:Acetone) of 1:1.

10.3. Cyclopentanone as an alternative linking reactant for heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation (Supplementary Information)

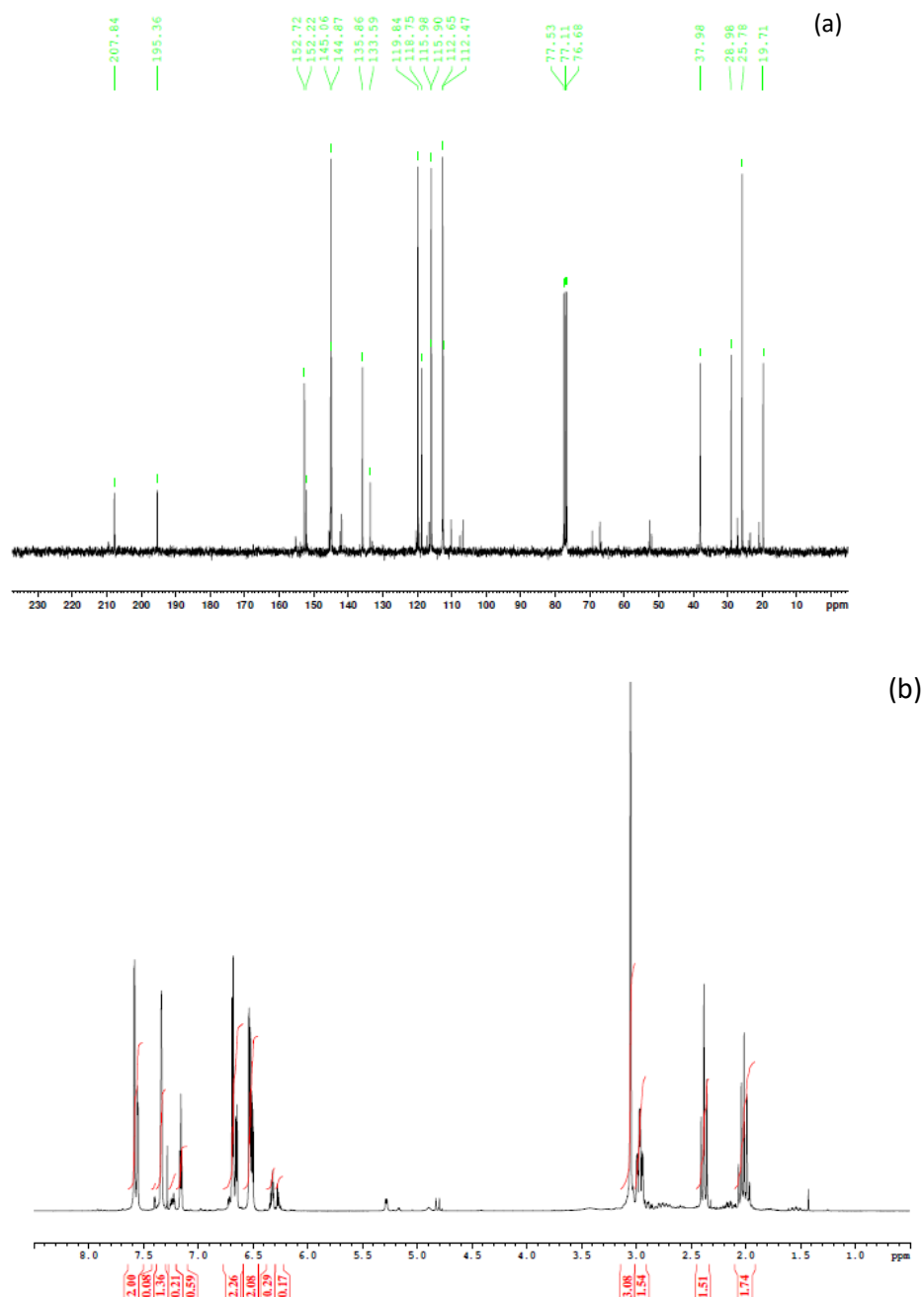


Figure S1. (a) ¹³C-NMR spectra of the solid phase obtained in the reaction of the cyclopentanone-furfural condensation (5 % org, 1:1) catalyzed by 0.1 g of Mg-Zr at 303 K using deuterated chloroform as solvent; (b) ¹H-NMR spectra of the solid phase obtained in the reaction of the cyclopentanone-furfural condensation (5 % org, 1:1) catalyzed by 0.1 g of Mg-Zr at 303 K using deuterated chloroform as solvent.

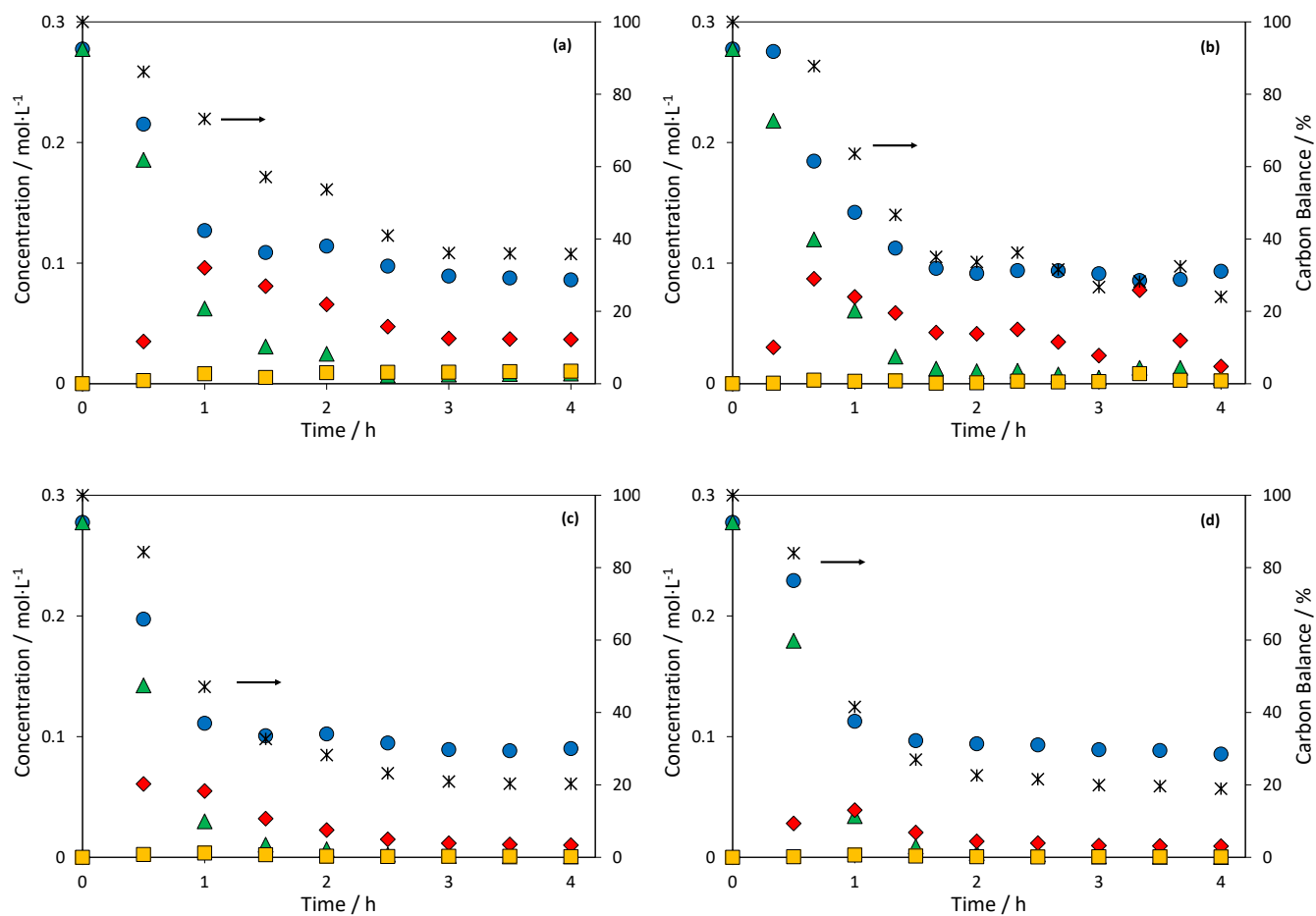


Figure S2. Time evolution of the cyclopentanone-furfural condensation (5 % org, 1:1) catalyzed by 0.1 g of Mg-Zr as function of the reaction temperature: (a) 293 K; (b) 303 K; (c) 313 K and (d) 323 K. Symbols: (▲) furfural; (●) cyclopentanone; (◆) C10; (■) C15; (*) carbon balance.

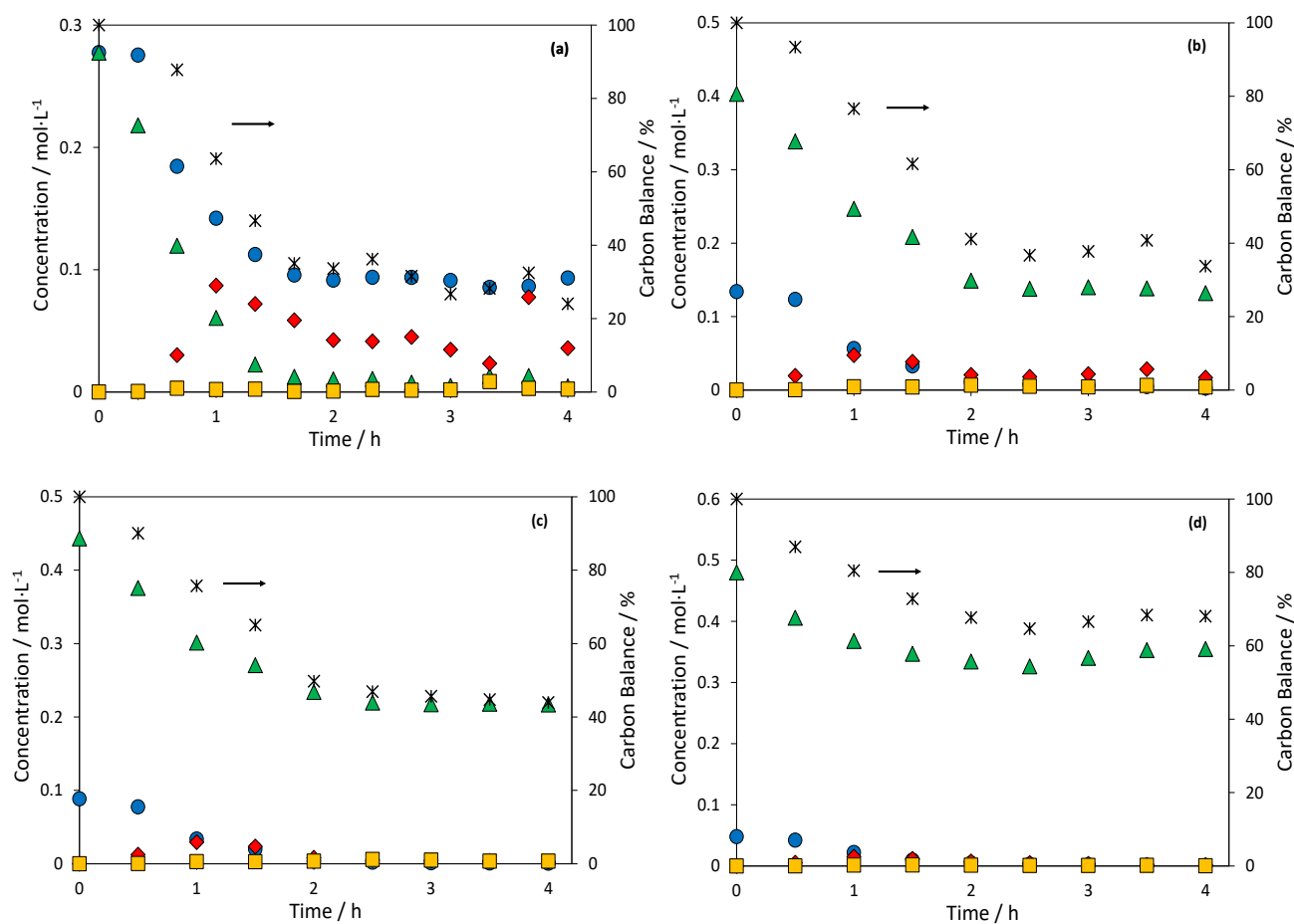


Figure S3. Time evolution of the cyclopentanone-furfural condensation (5%) catalyzed by 0.1 g of Mg-Zr at 303 K as function of the initial FFL:CPO rate: (a) 1:1; (b) 3:1; (c) 5:1 and (d) 10:1. Symbols: (▲) furfural; (●) cyclopentanone; (◆) C10; (■) C15; (*) carbon balance.

10.4. Enhancement of furfural-cyclopentanone aldol condensation using binary water ethanol mixtures as solvent (Supplementary Information)

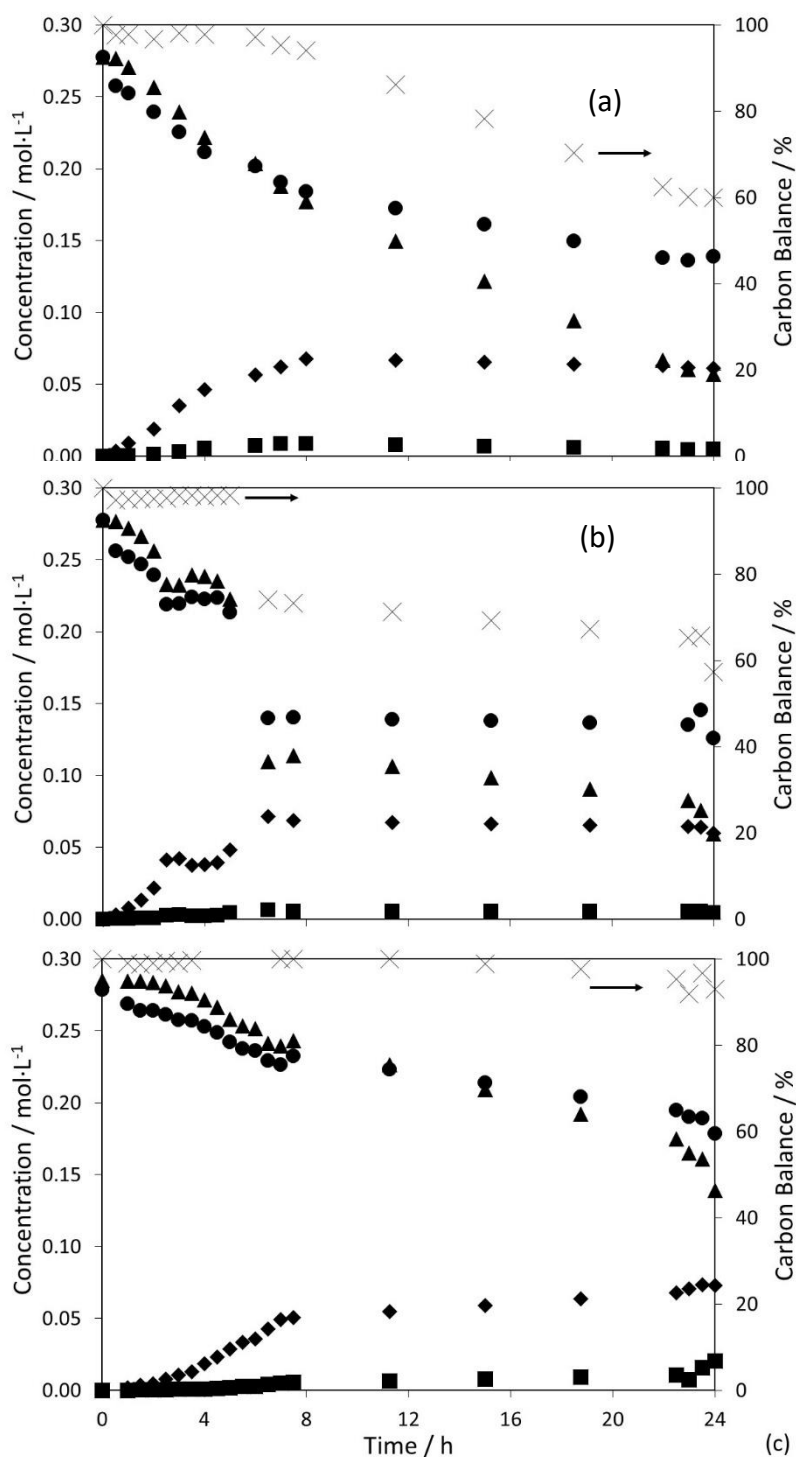


Figure S1. Time evolution of the concentration of reactants and products involved in the cyclopentanone-furfural condensation (5 % org, 1:1 CPO:FFL, 303 K) catalyzed by 0.1 g of MgZr as function of the volume ratio of the water/ethanol: (a) 1:1.35; (b) 1:1.5 and (c) 1:2. Symbols: (▲) furfural; (●) cyclopentanone; (◆) C10; (■) C15; (x) carbon balance.

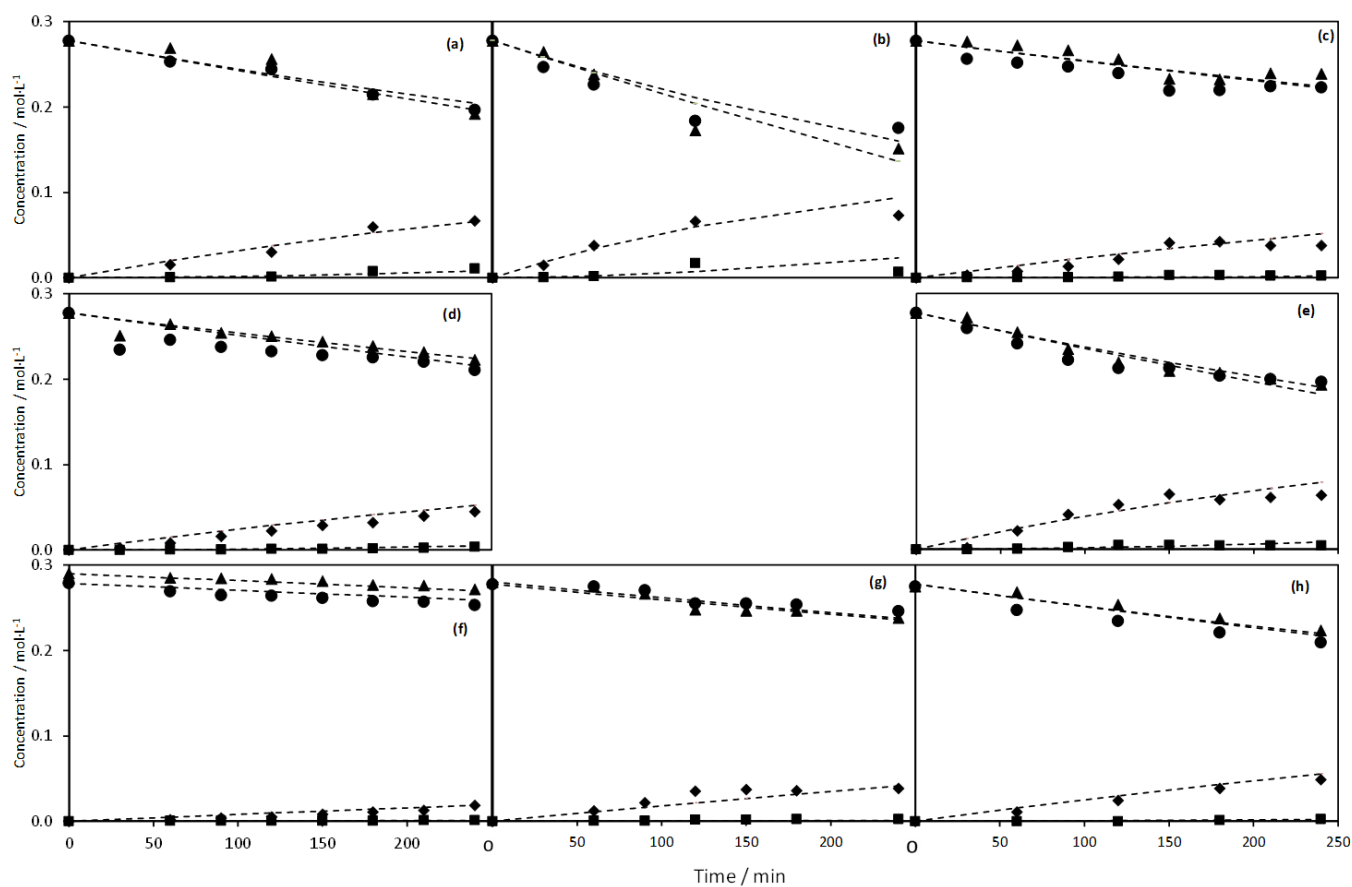


Figure S2. Comparison between experimental results (symbols) obtained in experiments with different temperatures and volume percentages of water/ethanol in the feed and the corresponding fitted data (dashed lines) (0.1 g Mg-Zr, 1:1 Furfural:Cyclopentanone). (a) 1:1 303 K; (b) 1:1 313 K; (c) 1:1.5 303 K; (d) 1:1.5 313 K; (e) 1:1.5 323 K; (f) 1:2 303 K; (g) 1:2 313 K and (h) 1:2 323 K. Symbols: (▲) furfural; (●) cyclopentanone; (◆) C10 and (■) C15.

10.5. Optimization of the process conditions for minimizing the deactivation in the furfural-cyclopentanone aldol condensation in a continuous reactor (Supplementary Information)

Section 2. Experimental

2.2. Catalytic studies

Details about mass transfer limitation calculations

The presence of internal and external mass-transfer limitations was checked by Wheeler–Weisz criteria and Carberry number [1] at the initial reaction times, respectively, according to the following equations:

$$\text{Intraparticle mass transport} \rightarrow \eta_{in} \phi_{in}^2 = \frac{r_{obs} \cdot d_p^2}{D_{eff} \cdot C_s} \cdot \frac{n+1}{2} \quad (1)$$

$$\text{Extraparticel mass transport} \rightarrow C_a = \frac{r_{obs}}{K_g \cdot a \cdot C_b} \quad (2)$$

In these equations " r_{obs} " corresponds to the observed volumetric reaction rate, expressed in $\text{mol} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, " d_p " is the characteristic catalyst particle size, the diameter in this case, in meters; " D_{eff} " is the effective diffusion coefficient, measured in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; " C_s " is the concentration at the surface of the catalyst particle, in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; " n " is the reaction order, dimensionless; " K_g " is the extraparticle mass transfer coefficient, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; " a " is the specific particle surface area, in m^{-1} ; and " C_b " is the concentration of the limiting reactant in the liquid phase (bulk phase) at steady-state conditions, expressed in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

In order to calculate the external mass transfer coefficient and the effective diffusion coefficient, the following equations are applied [2]:

$$K_g = \frac{D_{A,B} \cdot S_h}{d_p} \quad (3)$$

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{AB} \quad (4)$$

In these equations, the gas-solid mass transfer coefficient " K_g " is calculated as function of the " S_h " Sherwood adimensional number; and " d_p " is the particle diameter, in meters. The effective diffusion coefficient " D_{eff} " is calculated based on the tortuosity, " τ "; the porosity, " ε "; and the " D_{AB} ", diffusion coefficient of reactant A in the medium B, in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

" D_{AB} " is calculated based on the Wilke-Chang correlation [3], shown in equation (5). In this expression, " D_{AB} " is in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; " T " is the reaction temperature, in Kelvin; " η " is a parameter associated to the solvent, with values for pure substances of 2.6 for water and 1.5 for ethanol; " M " is the mean molecular weight of solvent, in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; " μ " is the liquid viscosity, measured in cP; and " V " is the molar volume of the solute at boiling point under normal conditions, in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T \cdot (\eta \cdot M)^{1/2}}{\mu \cdot V^{0.6}} \quad (5)$$

All the values used for these calculi are summarized in the Table S1, showing if they are taken from the bibliography or if they are experimental data. Considering these data, these limitations can be theoretically discarded, obtaining values of $1.82 \cdot 10^{-2}$ and $1.2 \cdot 10^{-4}$, for internal and external mass-transfer limitations, respectively. The limits for considering a relevant mass transference limitation are, according to this methodology, 0.1 for the internal (Wheeler–Weisz criteria) and 0.05 for the external one (Carberry number) [1,4].

Table S1: Numerical data used to calculate the mass transfer limitations.

Parameter	Value	Justification
r_{obs}	0.0045 mol·s ⁻¹ ·m ⁻³	Experimental result according to kinetic study detailed in our previous work [5]
d_p	0.000303 m	Average value of catalyst particle diameter, from 255 to 300 μm
C_s	277.5 mol·m ⁻³	Value detailed in the experimental section
n	1	Experimental result according to kinetic study detailed in our previous work [5]
a	19835 m ⁻¹	Ratio surface/volume of catalytic particles
C_b	277.5 mol·m ⁻³	Value detailed in the experimental section
T	323 K	Value detailed in the experimental section
M	35.052 g·mol ⁻¹	Mean value of molar mass of solvents
η	2.17	Value calculated according to [3]
μ	0.633 cP	Mean values of ethanol and water
V	98.06 cm ³ ·mol ⁻¹	Physical value of furfural
ε	0.24	Experimental value obtained in the lab
τ	3	Typical value according to [2]
$D_{A,B}$	1.02·10 ⁻⁹ m ² ·s ⁻¹	Calculated by equation (5)
D_{eff}	8.16·10 ⁻¹¹ m ² ·s ⁻¹	Calculated by equation (4)
S_h	2	Value obtained from reference [2]
K_g	6.74·10 ⁻⁶	Calculated by equation (3)
C_a	1.2·10 ⁻⁴	Calculated by equation (2)
$\eta_{in}\phi_{in}^2$	1.8·10 ⁻²	Calculated by equation (1)

Section 3. Results and discussion

3.1. Preliminary test based on optimized batch conditions

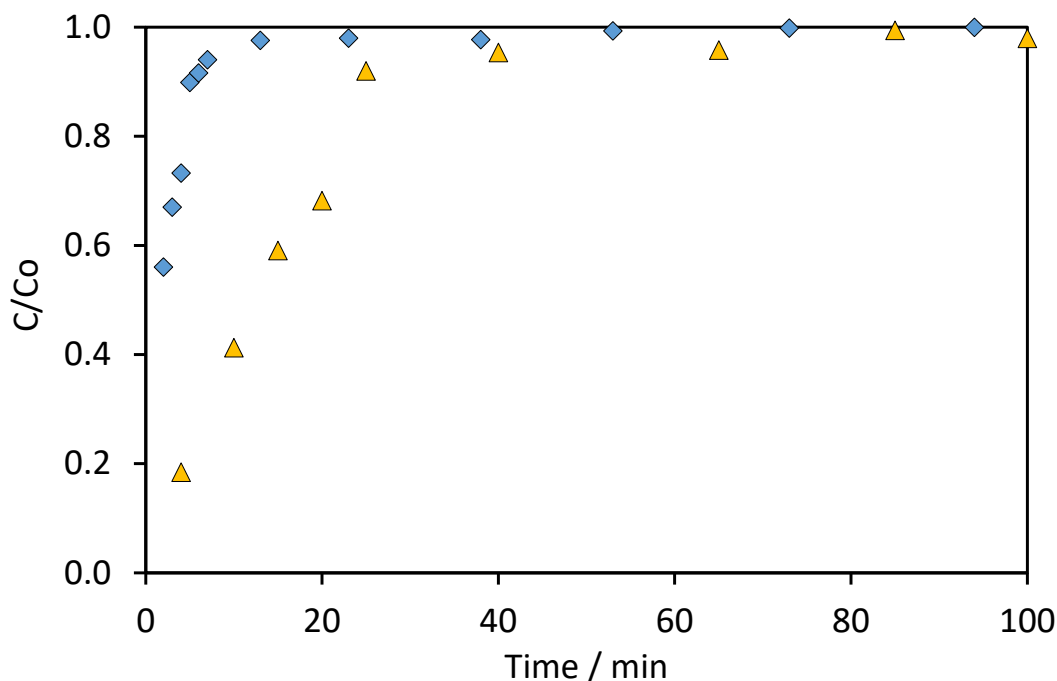


Figure S1. Temporal evolution of FFL (▲) and CPO (◆) detected in the outlet stream after pumping each reactant individually at WHSV = 4.6, 323 K, 2:1 EtOH/water.

Temperature programmed desorption (TPD) analyses

In order to identify the origin of the organic deposits that are suggested as the main cause of deactivation, the spent catalyst was recovered and analyzed by TPD. In order to guarantee a complete identification of spectra obtained, these results (shown in Figure 3) were compared with those obtained after studying the TPD of spent catalysts obtained at batch conditions (well identified products, C10 and C15), being all these spectra plotted in Figure S3.

As same signals are involved in reactants and products, a good identification requires the study of individual desorption of each compound involved in the reaction to detect the typical temperature range of each one. Thus, TPDs of catalysts after pumping each reactant in the same reaction conditions are also shown in the Fig. S3 (dotted lines), obtaining desorption peaks at 430 and 673 K, for CPO; and 534, 592 and 712 K, for FFL.

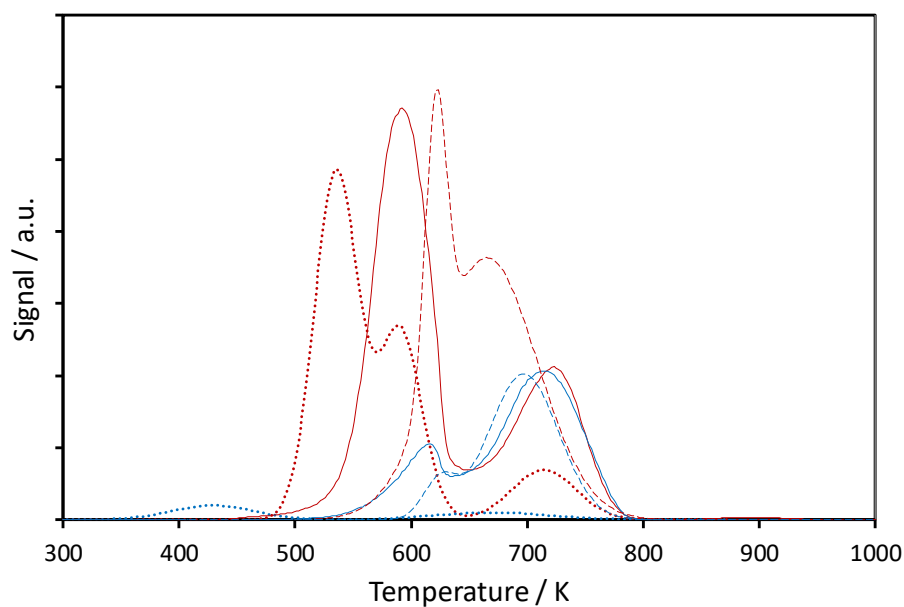


Figure S2. FFL (red) and CPO (blue) signals obtained by TPD analyses of catalyst saturated in each compound (dotted lines); and solids recovered after reaction in continuous mode (lines) and batch conditions (broken lines).

Data normalized by solid mass analyzed.

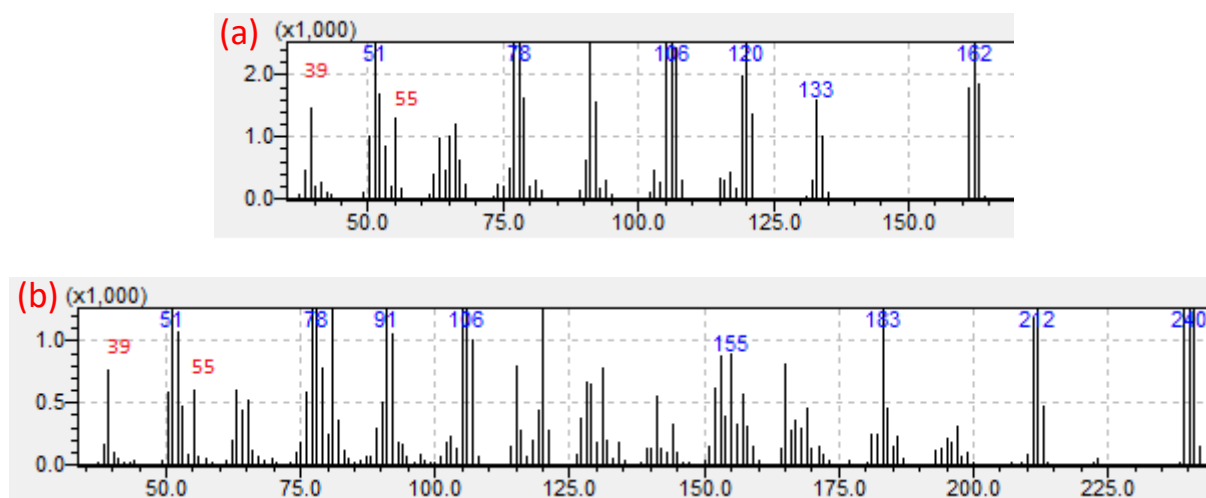


Figure S3. Theoretical mass spectra of C10 (a) and C15 (b) after GC-MS analyses.

The co-existence of more than one desorption temperatures is explained by the adsorption on different active sites of the catalyst, associated with different basicity strength. It must be highlighted that profiles shown are normalized by catalyst weight, being required a 500 % magnification in the case of CPO to be visible in the same scale as the FFL. The high intensity difference is justified by the higher affinity between catalytic surface and FFL but not with the CPO [6,7], being congruent with adsorption tests shown in Fig. S1.

The corresponding desorption analyses of C10 and C15 compounds (broken lines in Fig. S2) corroborate that higher temperatures are required to detect FFL and CPO fragments obtained during their decomposition (623 and 667 K). These slight shifts, in comparison to the original desorption temperatures of both reactants, hinder a clear identification of the desorption peaks. Thus, the appearance of simultaneous signals of both fragments is used to distinguish desorption of reactants or products. The better correspondence between CPO and FFL signals of the second peak (667 K) suggests that this signal is related to the C10 desorption. Hence, it can be asserted that desorption does not follow the molecular weight order, being the C15 a more instable molecule than the C10 one.

TPD analysis of spent catalyst (after reaction in continuous mode, continuous lines in Fig. S2) indicates two desorption peaks (≈ 600 and 723 K). The first one can be deconvoluted into two contributions, one at 594 K and other at 613 K. Despite the good correspondence of the second peak and the C15 compound, the main contribution only corresponds to a FFL signal, being congruent with the presence of FFL oligomers. The second peak (723 K) can be assigned to C10, because of the perfect correspondence between areas of CPO and FFL.

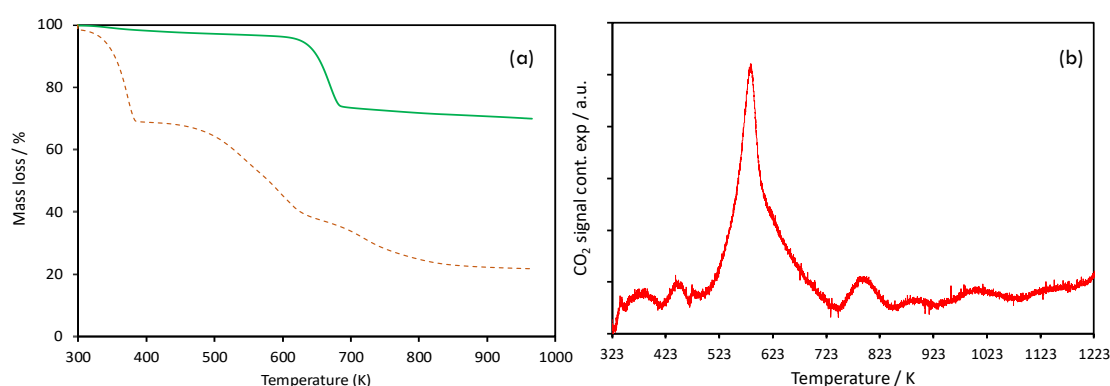


Figure S4. (a) Comparison of mass loss by thermogravimetry (in air) of solids recovered after reaction in continuous mode (lines) and batch conditions (broken lines) and (b) CO₂ release pattern during the TPO of the catalyst (continuous mode) after desorption in an inert atmosphere.

3.2. Reactant ratio (CPO:FFL) in the feed

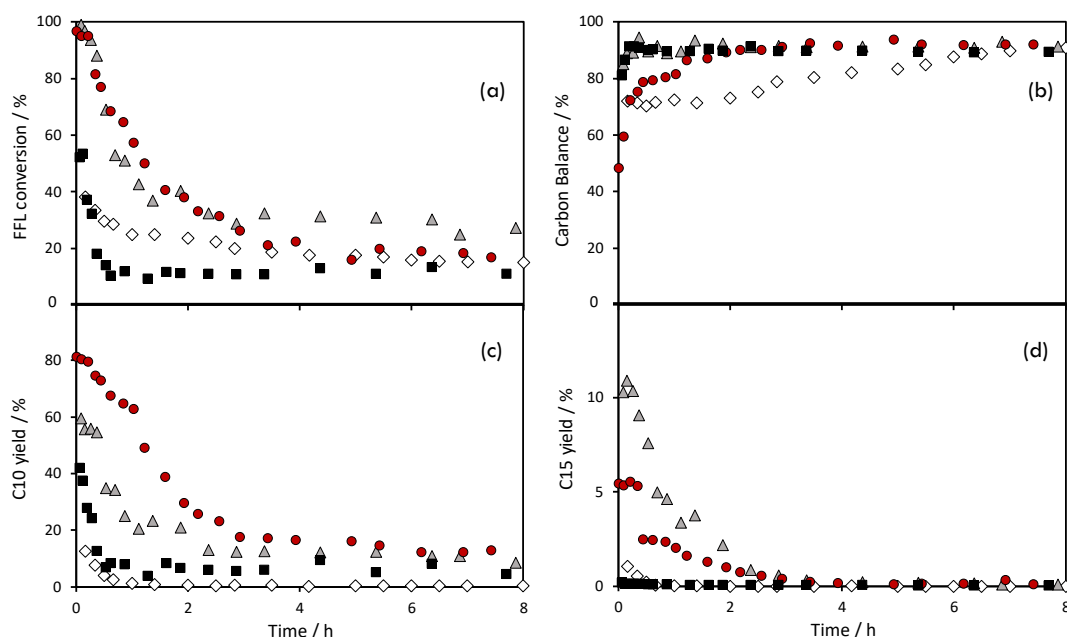


Figure S5. Time evolution of CPO and FFL condensation at 323 K as function of the initial CPO:FFL ratio. Data corresponds to (a) FFL conversion; (b) Carbon balance; (c) C₁₀ yield; and (d) C₁₅ yield. Symbols: (◇) 1:1; (▲) 5:1; (●) 10:1; (■) 15:1.

A relevant increase in FFL conversion is observed at initial TOS when working under 5:1 and 10:1 conditions (Fig. S5a), being the anticipated profile of a limiting reactant (100 and 95.7 %, for 5:1 and 10:1, respectively). However, an unexpected low conversion is obtained with 15:1 (52.1 %), due to the high excess of CPO and the poor adsorption of FFL under these conditions (competitive adsorption on same types of active sites). It should be noted that most of the previous mechanistic studies for this reaction were performed using acetone instead of CPO, concluding that furanic adsorption is largely stronger than ketone one [6,7]. Our results suggest that, at these conditions, although FFL adsorption still prevails over the CPO one, the CPO adsorption is significantly stronger than the acetone one, and it could be relevant at the highest CPO concentrations. Thus, high concentrations of CPO also inhibit the reaction since it drastically limits the contact between FFL and CPO molecules adsorbed.

C₁₅ is the main product detected when working at 5:1 (initial yield of 43.5 %), conditions at which more than 59 % of C₁₀ is also obtained. These conditions are the most active ones at low TOS. On the other hand, the maximum yield of C₁₀ is reached at 10:1 (81.2 %), with a low but partially stable production of C₁₅ (yield of 18.4 %). As it was previously proposed, no relevant amounts of products are detected at 15:1 since the large excess of CPO inhibits the reaction.

These different behaviors strongly condition the stability observed. The fastest loss of activity is observed at 1:1, suggesting that blockage due to furfural oligomerization is faster than deactivation due to C15 deposits. This compound partially justifies the deactivation at both, 5:1 and 10:1 ratios. The low solubility of C15 adduct, as well as its high adsorption capacity, explains its continuous deposition when it is produced in large amounts, promoting oligomerization and the catalyst deactivation because of the blockage of its active sites.

However, final FFL conversions (15, 27.2, 16.6 and 11 %, for 1:1, 5:1, 10:1 and 15:1, respectively), without significant C15 signal in the liquid phase, also indicates that this furfural oligomerization has not totally disappeared. The lower relevance of this side reaction at increasing CPO:FFL ratio is better analyzed considering FFL concentrations that correspond to these final conversions, since the different initial ratios could be misleading: 41.7, 26.3, 9 and 4.1 mmol·L⁻¹, respectively. A clear decrease is observed if reaction conditions changes from 5:1 to 10:1 (more than 65 % less FFL conversion to undesired products). This side reaction explains the evolution of the carbon balance at long TOS, when reactants adsorption and C15 production have concluded, for all the cases with the exception of reaction at 15:1. The low values observed at these conditions are congruent with CPO stable adsorption and the corresponding oligomerization on the catalytic surface.

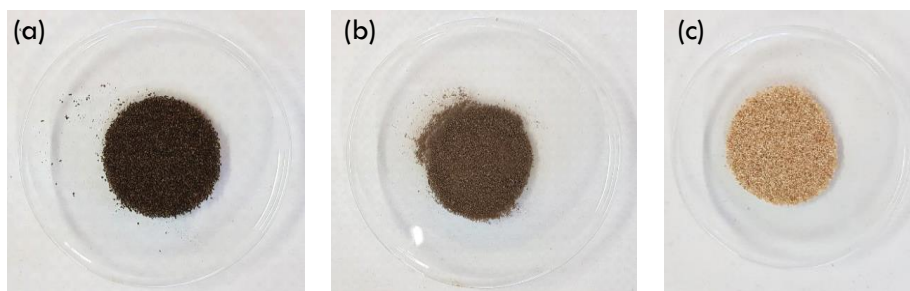


Figure S6. Macroscopic aspect of catalysts after reactions at natural pH (4.75) and using different CPO:FFL ratios (a) 5:1 (b) 10:1 and (c) 15:1.

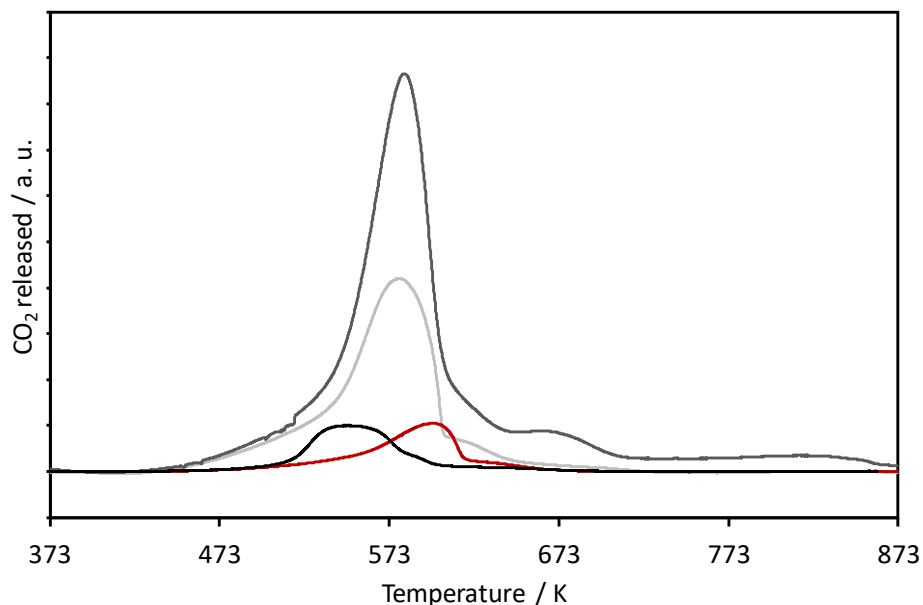


Figure S7. TPO analyses of spent catalysts recovered after reaction at different CPO:FFL ratios: (■) 1:1; (■) 5:1; (■) 10:1; (■) 15:1.

3.3. Reaction pH and catalytic loading variation study

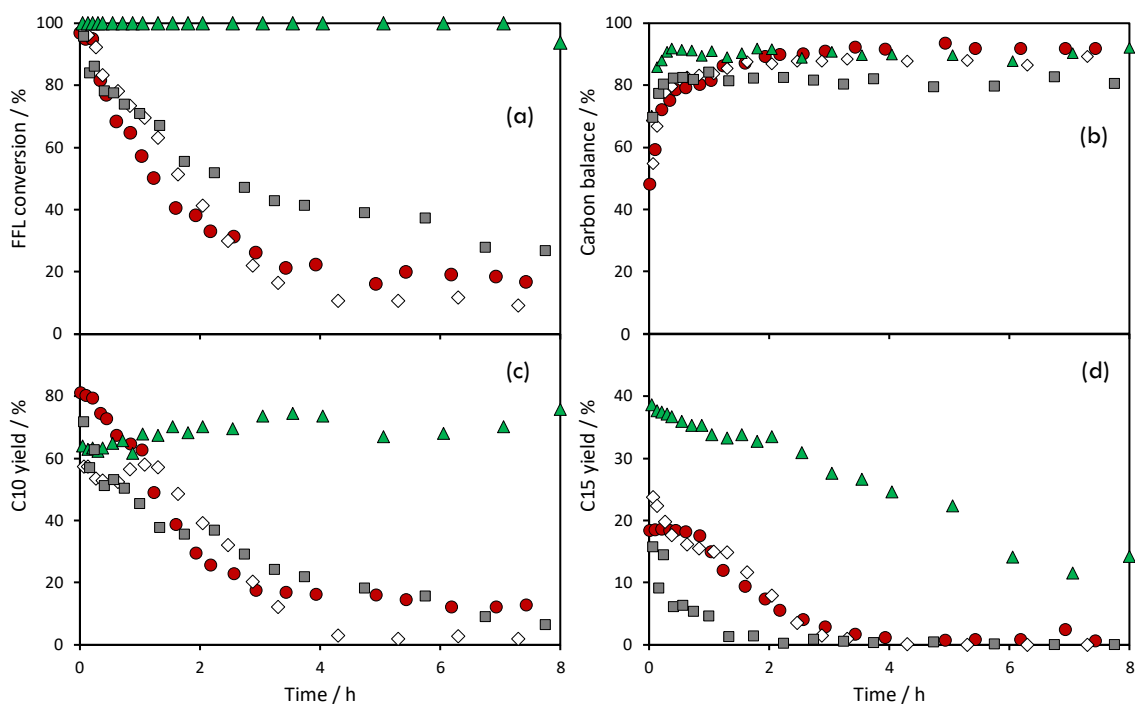


Figure S8. Time evolution of CPO and FFL condensation at 323 K as function of the feed pH. Data corresponds to (a) FFL conversion; (b) Carbon balance (c) C10 yield; and (d) C15 yield. Symbols: (●) 4.75; (◇) 7; (▲) 8; (■) 9.

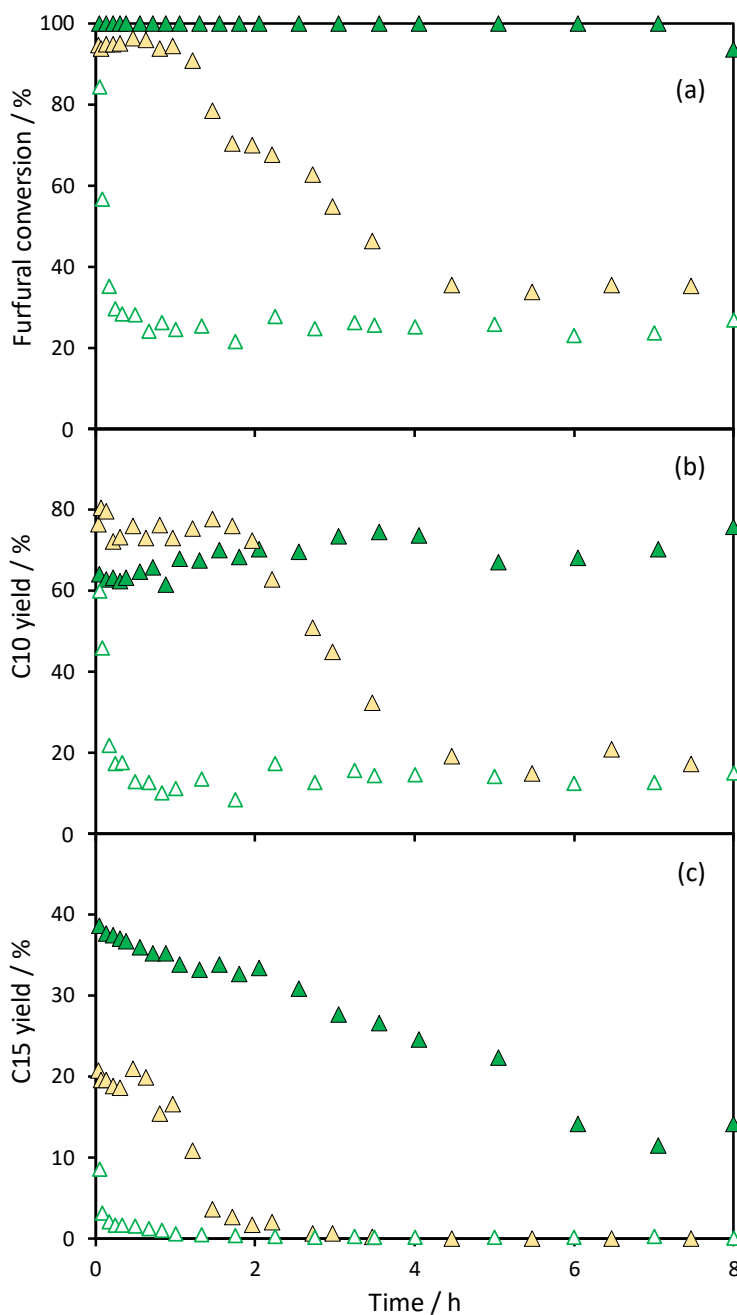


Figure S9. Time evolution of different compounds involved in the CPO and FFL condensation at 323 K with an initial CPO:FFL ratio of 10:1 and a pH of 8 as function of the catalytic loading. Data corresponds to (a) FFL conversion; (b) C10 yield; and (c) C15 yield. Symbols: (filled) 0.5 g; (stripped) 0.25 g; (empty) 0.1 g.

3.4. Interaction between bicarbonate and catalytic surface

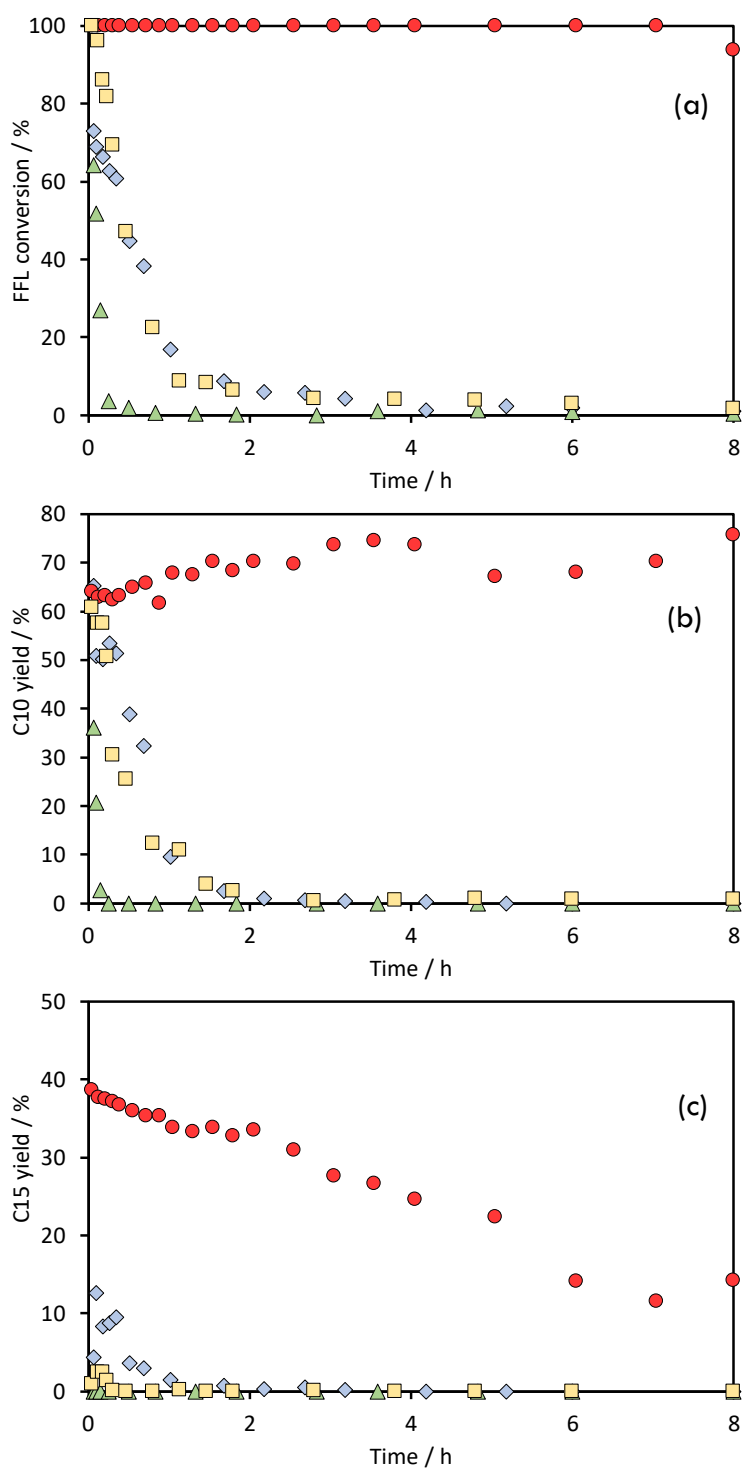


Figure S10. Time evolution of CPO and FFL condensation at 323 K as function of the salt used to keep pH at 8. Data corresponds to (a) FFL conversion; (b) C10 yield; and (c) C15 yield. Symbols: (●) KHCO₃; (▲) NaHCO₃; (■) KOH; (◆) NaOH.

Table S2. Basicity results measured by CO₂-TPD

Catalyst	Weak (250 - 373 K), μmol CO ₂ /g	Medium (373 - 573 K), μmol CO ₂ /g	Strong (>573 K), μmol CO ₂ /g	Total μmol CO ₂ /g
Mg-Zr	28.9	60.4	5.6	94.9
Mg-Zr*	20.8	70.5	10.5	101.8

References

- [1] F.H.M. Dekker, A. Blik, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Analysis of the mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 3573-3580.
- [2] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Ed., Wiley (2004)
- [3] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.* 1 (1955) 264-270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>
- [4] J.J. Carberry, A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds, *AIChE J.* 6 (1960) 460-463. <https://doi.org/10.1002/aic.690060323>
- [5] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 1563-1571. <https://doi.org/10.1002/jctb.5522>
- [6] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. B* 201 (2017) 221-231. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.013>
- [7] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. B* 113-114 (2012) 201-211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.039>

10.6. From biomass to diesel additives: Hydrogenation of cyclopentanone and furfural aldol condensation adduct

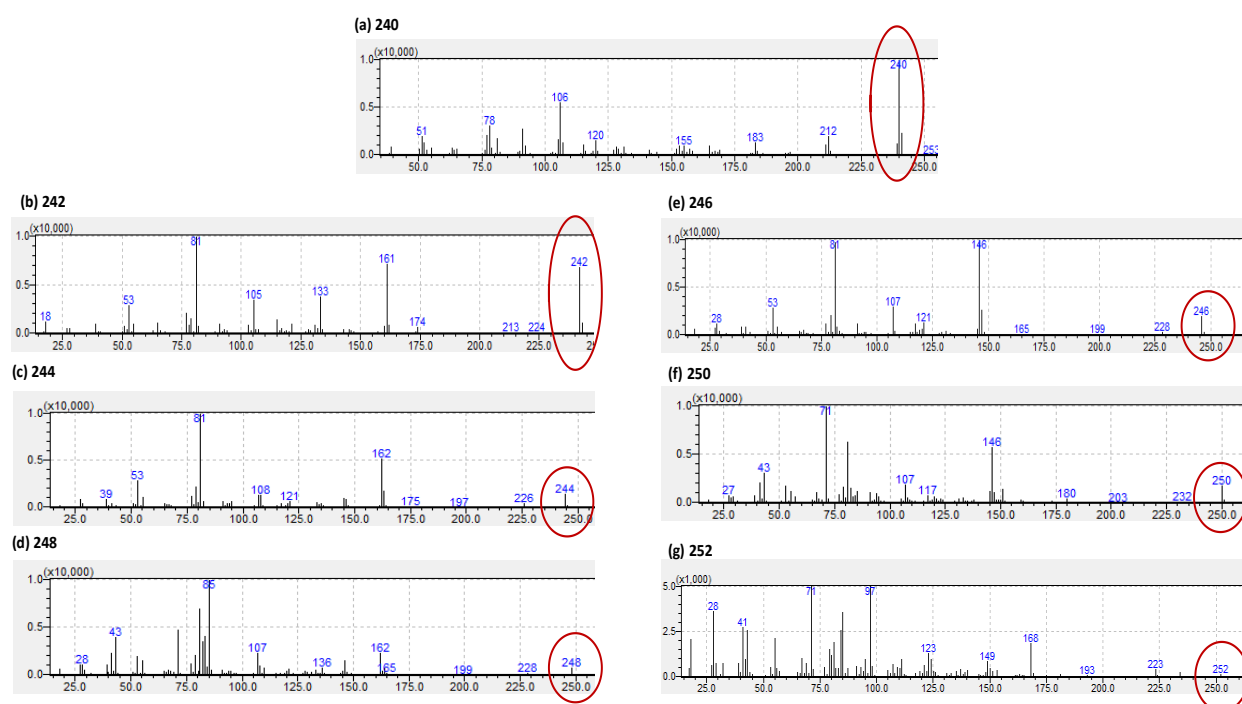


Figure 1. Mass spectrometry (MS) spectra of C₁₅ (a) and different products (b, c, d, e, f and g) obtained in C₁₅ hydrogenation GC-MS analyses.

10.7. Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites (Supplementary Information)

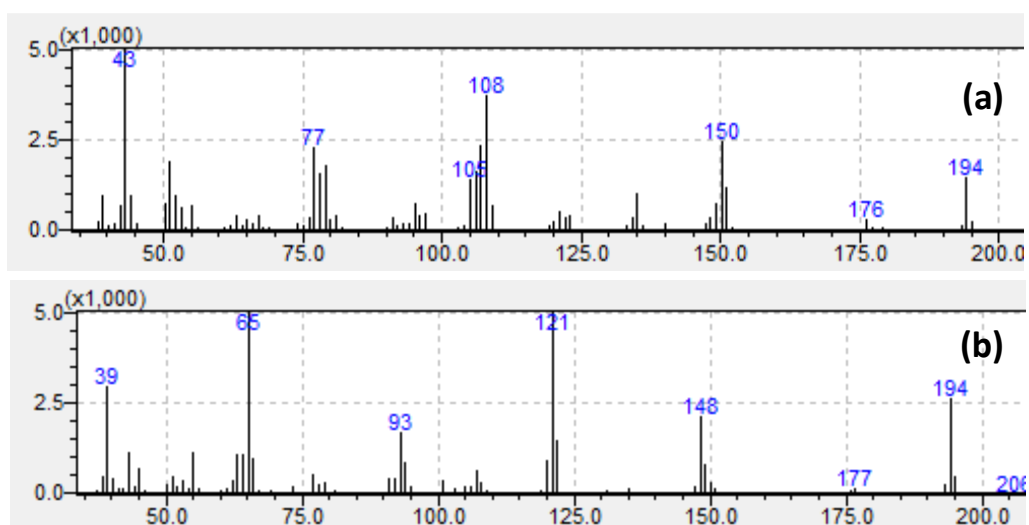


Figure S1. Theoretical mass spectrums of β -C10 (a) and δ -C10 (b) after GC-MS analyses.

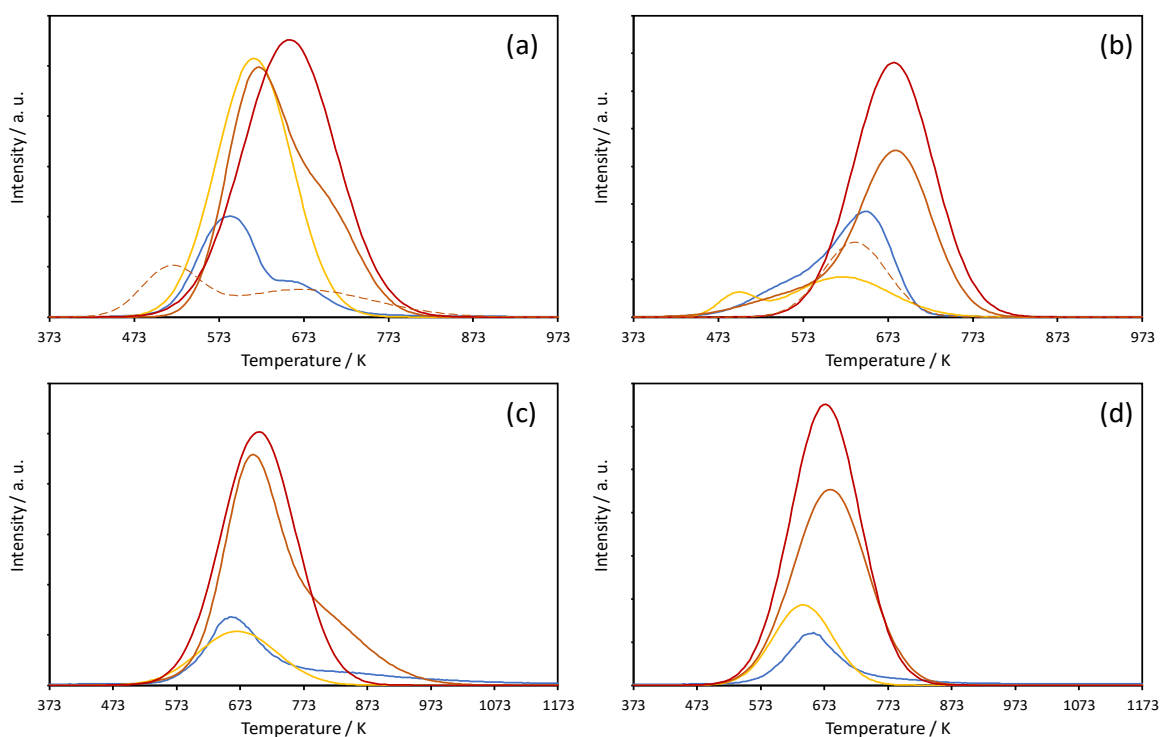


Figure S2. TPD profiles after reaction (1.8 g ZSM-5 (23) and equimolar reactant ratio) as function of temperature: 373 K (blue); 398 K (yellow); 423 K (brown), and 448 K (red). Legend: (a) 39 signal corresponds to FFL; (b) 43 signal to LA; (c) 77 signal for β -C10 and (d) 65 signal for δ -C10.

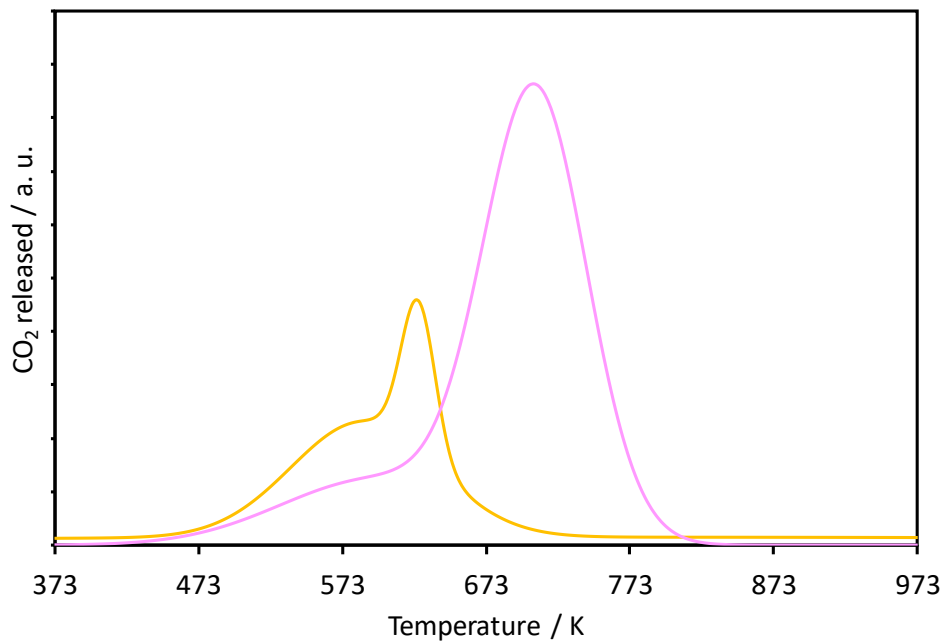


Figure S3. TPOs profiles after reaction at 398 K using different ZSM-5: 23 (yellow) and 80 (pink).

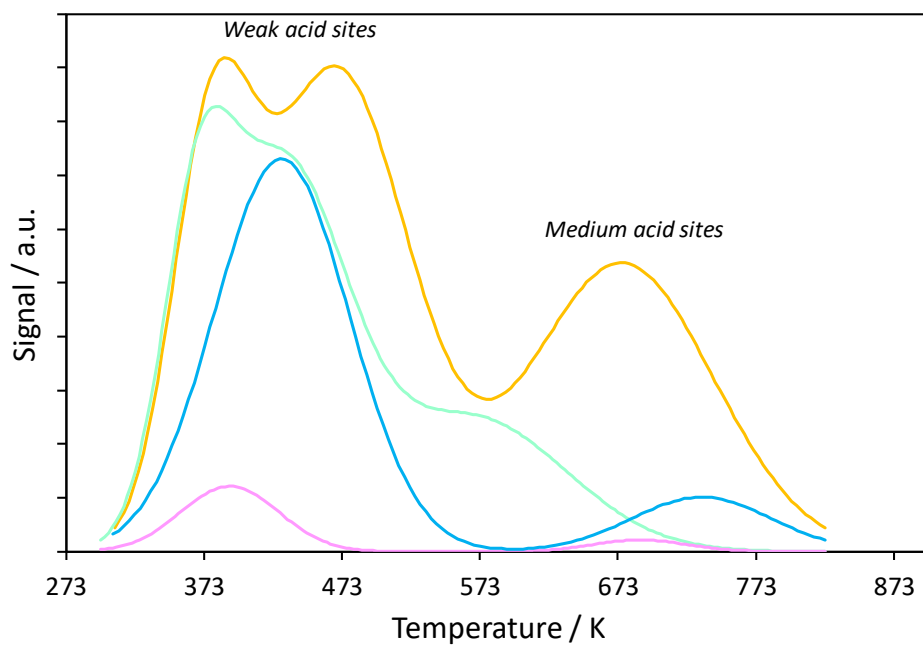


Figure S4. NH_3 -TPD profiles of different zeolites: ZSM-5 (23) (yellow); ZSM-5 (80) (pink); MOR (20) (blue) and BEA (25) (green).

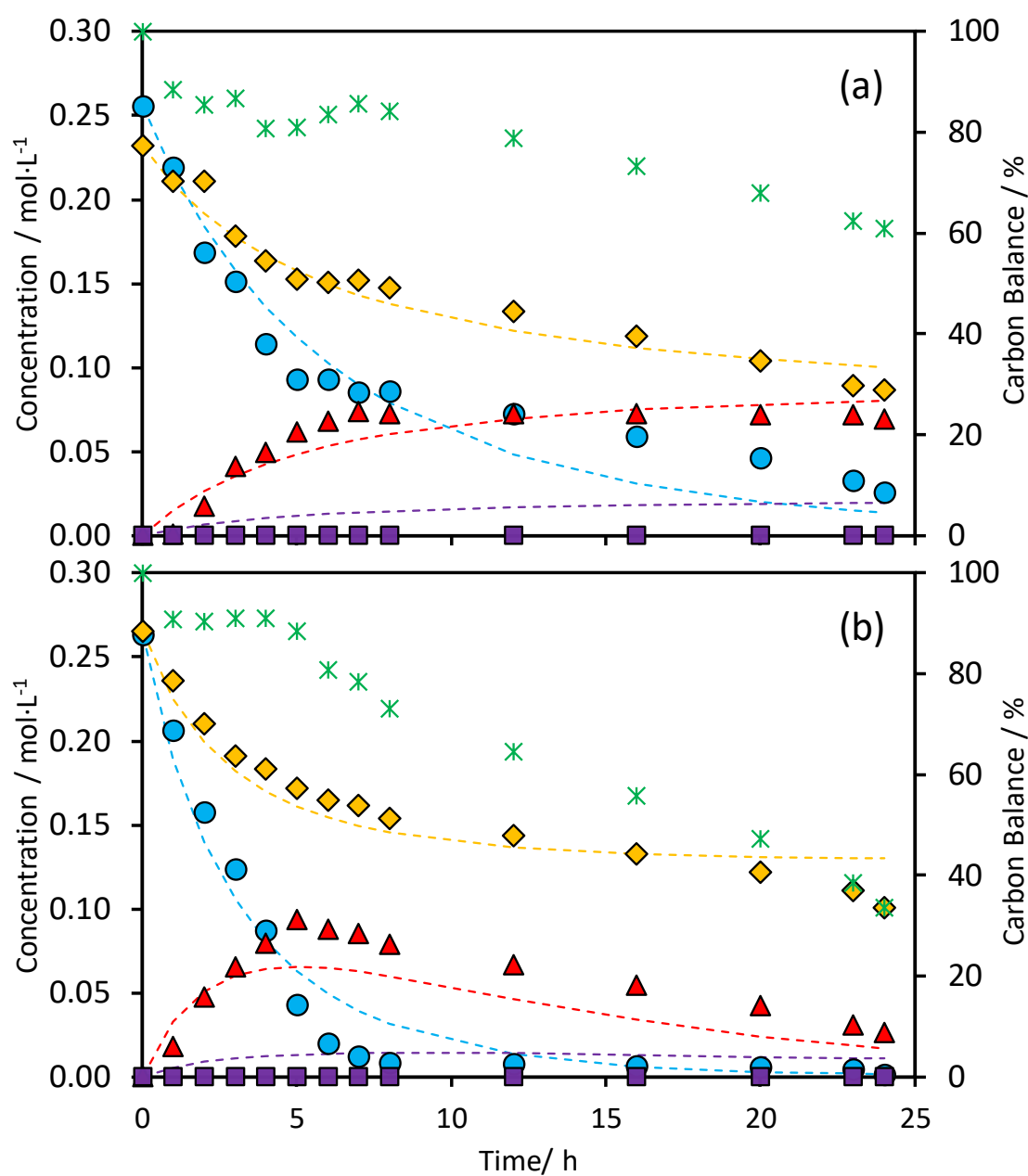


Figure S5. Temporal evolution of the different reaction compounds involved in FFL-LA aldol condensation using 1.8 g of H-MOR (20) and equimolar ratio as a function of the temperature. Legend: (a) 423 K and (b) 448 K.

Symbols: (♦) LA; (●) FFL; (▲) β-C10; (■) δ-C10 and (*) carbon balance. Broken lines corresponds to kinetic model predictions.

