



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**CONDENSACIÓN ALDÓLICA EN FASE
ACUOSA DE 5- HIDROXIMETILFURFURAL
Y ACETONA SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE
CARÁCTER BÁSICO**

por

Jennifer Cueto Naredo

*Tutores: Laura Faba Peón
 Salvador Ordóñez García*

Oviedo, febrero de 2016

RESUMEN

En este trabajo se plantea el estudio de la condensación aldólica de 5-HMF y acetona como etapa intermedia en el proceso de obtención de biocombustibles de segunda generación en fase acuosa a partir de biomasa lignocelulósica. Mediante esta reacción se obtienen dos aductos de condensación (C9 y C15) que posteriormente se pueden transformar en alcanos lineales (mediante procesos de hidrogenación) de nueve y quince átomos de carbono, con propiedades análogas a las del gasóleo mineral.

En base al análisis bibliográfico previo se comparan dos óxidos mixtos referenciados como buenos catalizadores para aldolizaciones: Mg-Zr y Mg-Al, obteniendo mayores rendimientos a los aductos de condensación cuando se utiliza el primero de ellos. En base a los resultados de caracterización de dichos materiales, la mejor actividad catalítica se justifica por una distribución óptima de centros ácido-base, principalmente aquéllos de fuerza media. Se ha comprobado que los resultados de actividad están condicionados por procesos de adsorción de los productos de reacción y la deposición de oligómeros del C15 sobre la superficie catalítica, reacciones laterales que justifican la desactivación de estos catalizadores tras varios ciclos de reacción.

Con el fin de optimizar las condiciones de operación, se ha estudiado el efecto de la masa de catalizador, temperatura de operación y relación inicial de reactivos. Tras comparar diferentes condiciones experimentales de cada parámetro, se concluye que los mejores resultados se obtienen trabajando con una carga de 0.5 g de Mg-Zr (en un volumen de reacción de 0.25 L) a una temperatura de 323 K. Por el contrario, los resultados de la relación inicial de reactivos no son tan concluyentes, siendo las condiciones equimolares las óptimas para maximizar el rendimiento global (C9+C15), con un valor de 37 %; mientras que el máximo de C15 (16.1 %) se alcanza trabajando en exceso de 5-HMF.

Finalmente, los resultados experimentales se han ajustado correctamente a un mecanismo de reacción que responde a un modelo cinético de dos reacciones en serie, reversibles, ambas de primer orden respecto a los compuestos que sufre la enolización (acetona y C9).

EXECUTIVE SUMMARY

The aldol condensation of 5-HMF and acetone is studied in this work. This reaction is proposed as the main step in the aqueous technology for obtaining biofuels from lignocellulosic waste biomass. Two main condensation products are predictable obtained from this reaction: C9 and C15; and the complete hydrodeoxygenation of these adducts will produce a mixture of linear alkanes with similar properties as the mineral diesel fuel.

According to the previous results reported for other aldol condensations, two mixed oxides are tested in this work: Mg-Zr and Mg-Al, obtaining the highest activity (in terms of products yield) with the first one. Both materials were synthesized and deep characterized in order to relate the activity as function of the key morphological and physico-chemical properties, highlighting the role of the medium-strength basic-acid pairs. Products adsorption as well as the deposition of oligomers on the catalytic surface were identify as the main side-phenomena that conditions the stability of these materials (tested by several consecutive reaction cycles).

In order to optimize the reaction conditions, the effect of catalyst mass, reaction temperature and initial reagents rate was studied, concluding that best results were obtained working with 0.5 g of Mg-Zr (in a volume of 0.25 L) at 323 K. The role of the initial reagents rate is not so clear, observing the highest global yield when reaction is carried out at equimolar conditions (37 %), but maximizing the C15 yield at stoichiometric rate (16.1 %).

Finally, all the experimental results were successfully fitted to a reaction mechanism with a kinetic model based on two serial and reversible reactions with a first-order dependence on the compound that suffers enolization (acetone and C9, respectively) and zero-th order respect to the 5-HMF.

ÍNDICE

1. OBJETO	1
2. CONSIDERACIONES BÁSICAS	5
2.1. Tipos de biocombustibles	6
2.2. Concepto de biorefinería	9
2.3. Materia prima: biomasa lignocelulósica	10
2.4. Etapas en el proceso de obtención de biocombustibles de segunda generación en fase acuosa	11
2.4.1. Primera etapa: pretratamiento de la biomasa lignocelulósica	11
2.4.2. Segunda y tercera etapa: hidrólisis y deshidratación de la biomasa	13
2.4.2.1. Hidrólisis de la lignocelulosa	13
2.4.2.2. Deshidratación de los azúcares	14
2.4.2.3. Hidrólisis-deshidratación como una única etapa	16
2.4.3. Cuarta y quinta etapa: condensación aldólica de los aldehídos obtenidos anteriormente e hidrogenación/deshidratación para obtener alcanos lineales	17
2.4.3.1. Condensación aldólica de los aldehídos obtenidos tras la hidrogenación hidrolítica	17
2.4.3.2. Hidrogenación/deshidratación para obtener alcanos lineales	20
3. MATERIALES Y MÉTODOS	22
3.1. Preparación y caracterización de catalizadores	23
3.1.1. Síntesis de MgO-ZrO ₂	23
3.1.2. Síntesis de MgO-Al ₂ O ₃	23
3.1.3. Caracterización de los catalizadores frescos	24

3.2. Estudios de reacción	27
3.2.1. Equipo experimental	27
3.2.2. Procedimiento de operación	28
3.2.3. Metodología analítica	28
3.2.3.1. Análisis de muestras líquidas: Cromatografía de gases con detectores de ionización de llama (GC-FID) y espectrometría de masas (GC-MS)	29
3.2.3.2. Análisis del sólido final: termogravimetría y ensayos de oxidación a temperatura programada	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1. Resultados de caracterización de catalizadores	38
4.2. Resultados de reacción con óxidos mixtos	42
4.2.1. Esquema de las reacciones llevadas a cabo en la condensación aldólica	42
4.2.2. Influencia del catalizador en la condensación aldólica de 5-HMF y acetona	42
4.2.3. Estudio de la estabilidad de los catalizadores (Mg- Al y Mg-Zr)	50
4.2.4. Influencia de la masa de catalizador en la condensación aldólica de 5-HMF y acetona	53
4.2.5. Influencia de la temperatura de reacción en la condensación aldólica de 5-HMF y acetona	56
4.2.6. Influencia de la relación inicial de concentración de reactivos (5-HMF:Ace) en la condensación aldólica de 5-HMF y acetona	59
4.2.7. Estudio del mecanismo de reacción en fase líquida	62
5. CONCLUSIONES	68
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXO DE FIGURAS	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Principales resultados obtenidos en la condensación aldólica de furfural y acetona.	19
Tabla II.	Principales resultados obtenidos en la condensación aldólica de 5- HMF y acetona.	20
Tabla III.	Parámetros de operación utilizados en el análisis de las muestras mediante GC	30
Tabla IV.	Programa de temperaturas utilizado en los análisis de las muestras mediante GC	30
Tabla V.	Contribución de los distintos tipos de átomos al número de carbono efectivo	32
Tabla VI.	Resumen de las principales propiedades morfológicas y químicas de los catalizadores utilizados en este trabajo.	41
Tabla VII.	Resumen de las diferentes condiciones de operación para cada reacción realizada	42
Tabla VIII.	Evolución de las concentraciones de C9 y C15 tras considerar el análisis termogravimétrico	47
Tabla XIX.	Comparación de los resultados obtenidos tras el primer, segundo y tercer ciclo de reacción de condensación aldólica tras 24 horas	51
Tabla X.	Resumen de los parámetros cinéticos según el modelo cinético propuesto	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Distintas rutas de obtención de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa residual.	7
Figura 2.	Proceso global: obtención de biodiesel a partir de biomasa lignocelulósica.	10
Figura 3.	Composición del material lignocelulósico.	11
Figura 4.	Estructura de la lignocelulosa antes y después del pretratamiento.	12
Figura 5.	Conversión de lignocelulosa en biocombustibles (amarillo) y compuestos químicos (naranja).	15
Figura 6.	Compuestos químicos obtenidos tras la deshidratación de los azúcares.	17
Figura 7.	Esquema de reacción de condensación aldólica a partir del 5-HMF.	18
Figura 8.	Esquema de reacción de condensación aldólica a partir del furfural y de la acetona.	18
Figura 9.	Equipo utilizado para realizar fisisorción de nitrógeno.	25
Figura 10.	Dispositivo experimental para llevar a cabo los ensayos de temperatura programada.	26
Figura 11.	Reactor autoclave utilizado en los estudios de reacción.	27
Figura 12.	GC-FID utilizado para el análisis de muestras líquidas de reacción.	30
Figura 13.	Cromatograma ejemplo de una muestra de reacción en estado líquido.	31
Figura 14.	GC-MS utilizado para la identificación de los distintos productos de reacción.	33
Figura 15.	Dispositivo experimental del análisis termogravimétrico.	34
Figura 16.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 70 K correspondientes a Mg-Zr (línea verde) y Mg-Al (línea amarilla).	39

Figura 17.	Espectros obtenidos en los análisis TPD-CO ₂ (verde) y en los TPD-NH ₃ (amarillo). Las líneas punteadas indican la deconvolución.	41
Figura 18.	Evolución temporal del balance al carbono y de las concentraciones de reactivos y productos en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K catalizada por distintos materiales: (a) Mg-Zr; (b) Mg-Al. Símbolos: (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9; (◆) C15; (✱) balance al carbono.	43
Figura 19.	Muestras de reacción a distintos tiempos: muestra inicial y tras 24 horas.	43
Figura 20.	Sólidos formados tras 24 horas de reacción.	44
Figura 21.	Resultados finales en términos de conversión, rendimiento y balance al carbono tras 24 horas de reacción a 323 K utilizando Mg-Al (verde) y Mg-Zr (amarillo) como catalizadores. Los colores sólidos indican los resultados obtenidos en fase líquida, la zona con rayas oblicuas se corresponde con los resultados considerando la TG y la zona rayada horizontalmente muestra los resultados considerando los TPO.	44
Figura 22.	Termograma obtenido en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K utilizando como catalizadores Mg-Zr (amarillo) y Mg-Al (verde). Las líneas rayadas representan la pérdida de la masa mientras que las líneas continuas representan la derivada de la masa.	47
Figura 23.	Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para Mg-Zr (amarillo) y Mg-Al (verde).	48
Figura 24.	Termograma obtenido en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K con Mg-Zr, relación inicial de 5-HMF: Ace 1:1, las líneas verdes se corresponden con el primer ciclo de reacción mientras que las amarillas describen el tercer ciclo. Las líneas rayadas representan la pérdida de la masa mientras que las líneas continuas representan la derivada de la masa.	52
Figura 25.	Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales de Mg-Zr: primer ciclo (verde) y tercer ciclo de reacción (amarillo).	53

- Figura 26. Resultados finales en términos de conversión, rendimiento atómico y balance al carbono tras 24 horas de reacción a 323 K utilizando distintas masas de Mg-Zr; 0.1 g (amarillo), 0.25 g (verde) y 0.5 (azul). Los colores sólidos se corresponden con los resultados obtenidos en fase líquida, la zona rayada horizontalmente indica los resultados considerando la TG y la zona punteada muestra los resultados considerando los TPO. 54
- Figura 27. Termogramas obtenidos para distinta carga de Mg-Zr: 0.5 g (azul), 0.25 g (verde), 0.1 g (amarillo) en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K y relación inicial de reactivos 1:1. DTG se corresponde con las líneas continuas mientras que la pérdida son las líneas discontinuas. 54
- Figura 28. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para 0.5 (azul), 0.25 (verde) y 0.1 (amarillo) g de Mg-Zr. 55
- Figura 29. Resultados finales en términos de conversión, rendimiento atómico y balance al carbono tras 24 horas de reacción utilizando 0.5 de Mg-Zr y distintas temperaturas; 303 K (azul), 323 K (amarillo) y 343 K (rojo). Los colores sólidos se corresponden con los resultados obtenidos en fase líquida, la zona rayada horizontalmente indica los resultados considerando la TG y la zona con puntos muestra los resultados considerando los TPO. 57
- Figura 30. Termogramas obtenidos para distintas temperaturas de operación utilizando 0.5 g de Mg-Zr: 323 K (amarillo), 343 K (rojo), 303 K (azul) en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona con relación inicial de reactivos 1:1. DTG se corresponde con las líneas continuas mientras que la pérdida de la masa correspondiente a las distintas temperaturas se corresponde con las líneas discontinuas. 57
- Figura 31. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para 0.5 g de Mg-Zr a distintas temperaturas: 343 K (rojo), 323 K (amarillo) y 303 K (azul). 58

- Figura 32. Resultados finales en términos de conversión, rendimiento atómico y balance al carbono tras 24 horas de reacción a 323 K utilizando 0.5 de Mg-Zr y distintas relaciones iniciales 5-HMF: Ace; 2:1 (azul claro), 1:1 (azul intermedio) y 1:2 (azul oscuro). La zona con colores sólidos se corresponde con los resultados obtenidos en fase líquida, la zona rayada horizontalmente indica los resultados considerando la TG y la zona punteada muestra los resultados considerando los TPO. 60
- Figura 33. Termogramas obtenidos para distintas relaciones iniciales 5-HMF: Ace utilizando 0.5 g de Mg-Zr a 323 K; 2:1 (azul claro), 1:1 (azul intermedio), 1:2 (azul oscuro) en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona. DTG se corresponde con las líneas continuas mientras que la pérdida de la masa correspondiente a las distintas temperaturas se corresponde con las líneas discontinuas. 60
- Figura 34. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para 0.5 g de Mg-Zr a 323 K con distintas relaciones molares (5-HMF: Ace): 1:1 (azul intermedio), 2:1 (azul claro) y 1:2 (azul oscuro). 61
- Figura 35. Evolución de las selectividades de los principales productos de reacción en función de la conversión de 5-HMF cuando se utilizan 0.5 g de Mg-Zr a 323 K. Símbolos: (■) C9; (◆) C15; (*) balance al carbono. 62
- Figura 36. Esquema de mecanismo de reacción de la condensación aldólica de 5-HMF y acetona. 63
- Figura 37. Identificación de las constantes cinéticas para el modelo cinético propuesto para la condensación aldólica de 5-HMF y acetona. 64
- Figura 38. Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos a través del modelo cinético supuesto. Símbolos: (▲) C3; (●) C6; (■) C9 y (◆) C15. 65

1. OBJETO

La escasez de petróleo, sus condicionantes geoestratégicos y la creciente preocupación por el cambio climático han disparado, entre otras cosas, el interés en desarrollar procesos para la obtención de combustibles líquidos a partir de fuentes renovables, en concreto la biomasa (Alonso *et al.*, 2010; Corma *et al.*, 2007). Considerando las distintas alternativas propuestas por la comunidad científica, la transformación en fase acuosa de biomasa lignocelulósica es una de las tecnologías más prometedoras para obtener diésel (Stocker, 2008). El uso de biomasa residual como materia prima, la disponibilidad y la variedad de la misma, así como las condiciones suaves de operación, impulsan el desarrollo de esta tecnología (Huber y Dumesic, 2006a).

Este proceso ha sido sugerido por primera vez en un trabajo del grupo de investigación liderado por el Profesor J. Dumesic, publicado en el año 2005 (Huber *et al.*, 2005). Esta versión preliminar considera la hemicelulosa como materia prima ya que, aunque la celulosa también podría ser transformada, esta fracción se consideraba que tenía numerosos e importantes usos en la industria (especialmente papelera), mientras que la hemicelulosa es considerada un residuo. El proceso propuesto comienza con la hidrólisis de la hemicelulosa para la obtención de los correspondientes monómeros de azúcar (xilosa, etc.). Dichos azúcares son deshidratados, obteniendo aldehídos cíclicos (furfural, 5- hidroximetilfurfural y sus derivados).

Estos compuestos tienen un alto valor como biomoléculas plataforma (Yabushita *et al.*, 2014) pero no tienen suficiente poder calorífico como para ser utilizados directamente como combustibles (Addepally y Thulluri, 2015). La capacidad calorífica de una molécula está directamente relacionada con el número de enlaces C-C y C-H que se romperían durante su combustión. En consecuencia, se necesita un paso para incrementar la longitud de la cadena carbonosa, siendo la condensación aldólica la reacción escogida, por poder ser llevada a cabo en condiciones suaves de temperatura y presión y por la posibilidad de adaptarse a numerosos reactivos siempre que haya una molécula donadora de protones alfa para iniciar la reacción. Dado que los aldehídos de partida no tienen protón- α , se necesita una molécula conectora para que la reacción tenga lugar; en este caso, la acetona. El proceso original propone esta molécula ya que se puede obtener a partir de un proceso verde (fermentación ABE), manteniendo la filosofía de sostenibilidad en las selección de materias primas en todo el proceso y además, posee dos átomos de carbono con protones- α por lo que se podrían producir dos condensaciones (Qureshi y Ezeji, 2008).

Las últimas etapas de este proceso incluyen reacciones de hidrogenación y desoxigenación a distintas temperaturas para obtener finalmente alcanos lineales. La mezcla de estos alcanos se puede considerar como un combustible líquido renovable, con propiedades similares al diésel mineral. El empleo de condiciones de reacción suaves, así

como la posibilidad de utilizar catalizadores heterogéneos estables y de bajo coste, hacen que este proceso sea de interés científico.

Desde estos primeros estudios, numerosos grupos de investigación han estudiado las diferentes etapas de este proceso (Faba *et al.*, 2014a; Faba *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2012; Kusema *et al.*, 2012; O'Neill *et al.*, 2014). La transformación de hemicelulosa en furfural se ha desarrollado empleando tanto catalizadores homogéneos (Toftgaard Pedersen *et al.*, 2015) como heterogéneos, obteniendo buenos resultados con materiales ácidos como MCM-48, Ru-MCM-48 y β -zeolitas modificadas, y también con materiales carbonosos (Faba *et al.*, 2014c; Kusema *et al.*, 2012; Murzin *et al.*, 2015). Por otro lado, la transformación de los aductos de condensación en alcanos lineales se ha estudiado utilizando catalizadores bifuncionales que combinan Pt como fase activa con un soporte ácido obteniendo buenos resultados (Faba *et al.*, 2014b).

Sin embargo, la mayoría de los estudios de reacción se han centrado en la condensación aldólica, ya que es la etapa clave para incrementar el número de carbonos presentes en los productos finales y, por tanto, la etapa que condiciona la calidad como combustible del producto final (Faba *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012; Kikhtyanin *et al.*, 2014; O'Neill *et al.*, 2014; West *et al.*, 2008). Los primeros estudios sugieren la condensación aldólica entre furfural y acetona utilizando como catalizador NaOH (West *et al.*, 2008). Posteriores trabajos se centran en el desarrollo de materiales heterogéneos obteniendo resultados prometedores con el óxido mixto Mg-Zr, trabajando en condiciones de operación moderadas (293 K y 10 bares de N₂) (Faba *et al.*, 2012).

Los ensayos realizados en esta reacción se han centrado siempre en el empleo de furfural y acetona como reactivos de partida. Sin embargo, considerando la composición de la lignocelulosa como materia prima, no hay ninguna razón *a priori* por la que no se pueda considerar 5-HMF en vez de furfural (Sun y Cheng, 2002). El furfural se obtiene a partir de la deshidratación de pentosas, mientras que el 5-HMF se obtiene por deshidratación de hexosas, como la glucosa o la galactosa (Atanda *et al.*, 2015). Las pentosas nunca suponen un porcentaje superior al 50 % en la estructura de la hemicelulosa, mientras que las hexosas constituyen el restante 50 % de la hemicelulosa y la totalidad de la celulosa, siendo este último polímero la principal fracción de la biomasa lignocelulósica (Sun y Cheng, 2002).

La revalorización industrial del 5-HMF es de gran interés, siendo este compuesto considerado como una de las principales moléculas bio-plataforma, cuya transformación permite obtener numerosos productos con elevado valor para la química fina, así como para la síntesis de polímeros, sustituyendo procesos actualmente dependientes del petróleo (van Putten *et al.*, 2013).

Sin embargo, la posibilidad de obtener combustible a partir del 5-HMF apenas ha sido considerada (Chen *et al.*, 2015; De *et al.*, 2011), pudiéndose destacar únicamente los estudios para su eterificación con etanol para obtener compuestos con densidades energéticas similares a las de la gasolina, reacción basada en la reactividad del grupo hidroxilo de la molécula, logrando buenos resultados con diferentes materiales como zeolitas, ZrO_2 o silicatos (Lanzafame *et al.*, 2015; Lanzafame *et al.*, 2011). En contra de lo que ocurre con el furfural, hay muy pocas referencias sobre la revalorización de 5-HMF a través del grupo carbonilo, mediante reacciones eminentemente de catálisis básica. Shen y colaboradores comparan la condensación de propanal o acetona con 5-HMF y furfural a 393 K, utilizando Mg-Zr o NaY como catalizadores (Shen *et al.*, 2011). Los resultados obtenidos indican que, a pesar de las elevadas temperaturas utilizadas, las selectividades son mucho más bajas que las conseguidas con furfural. Además, cuando la condensación se produce con acetona, las conversiones nunca alcanzan valores superiores al 50 %, más bajas a las obtenidas con furfural en otros trabajos (Faba *et al.*, 2012; Hora *et al.*, 2014). Pupovac *et. al.*, obtienen las conversiones más elevadas utilizando diferentes espinelas como catalizadores (Pupovac y Palkovits, 2013). Sin embargo, las condiciones experimentales de este estudio (usando acetona como disolvente y no como reactivo y temperaturas superiores a 400 K) no respetan los principios de "La Química Verde".

La escasez de estos estudios sugiere que la condensación de 5-HMF es más compleja que la condensación de furfural, a pesar de que su potencial de transformación es considerablemente más elevado. En consecuencia, se necesita un estudio en profundidad de este proceso para identificar el catalizador y las condiciones de reacción que permiten la obtención de una buena conversión, selectividad y estabilidad de esta reacción.

El principal objetivo del presente trabajo es el estudio de la condensación aldólica de 5-HMF y acetona en fase líquida, mediante el empleo de óxidos mixtos (Mg-Zr y Mg-Al) como catalizadores. Se ha estudiado el efecto de las principales variables que afectan a la reacción: temperatura, masa de catalizador y relación de reactivos, con el fin de obtener las condiciones óptimas de operación. Un buen catalizador heterogéneo es aquél que aúna buena conversión, selectividad y estabilidad, por lo que también se han llevado a cabo estudios de reutilización. Asimismo, se ha realizado el ajuste de los resultados obtenidos con el fin de poder proponer un mecanismo de reacción y su correspondiente modelo cinético, de forma que se puedan extender las conclusiones de este trabajo a condiciones más extensas.

2. CONSIDERACIONES BÁSICAS

2.1. TIPOS DE BIOCOMBUSTIBLES

Recientemente ha surgido un gran interés en el desarrollo de biocombustibles a partir de biomasa, debido principalmente a que los países necesitan disminuir su dependencia de los combustibles fósiles, así como generar una menor contaminación ambiental para paliar los efectos del cambio climático. Los primeros pasos en el desarrollo de biocombustibles utilizan como materia prima fracciones muy específicas de la biomasa, como pueden ser la caña de azúcar o semillas de cereales procedentes de cultivos alimentarios. Éstos constituyen la primera generación de biocombustibles, en la que se incluyen el bioetanol y el biodiesel. El primero de ellos se produce por la fermentación del almidón de los cereales o del azúcar de las plantas; mientras que el biodiesel se obtiene a partir de lípidos naturales mediante procesos de esterificación y transesterificación (Naik *et al.*, 2010). Estos biocombustibles presentan una serie de desventajas, entre las que destacan la competencia con el uso alimentario y que, al no ser hidrocarburos, no son directamente intercambiables con el diésel actual, por lo tanto, los motores necesitan una adaptación para poder usar estos biocombustibles como carburante (Naik *et al.*, 2010).

Todos estos problemas se pueden solventar con la tecnología de biocombustibles de segunda generación, que proponen aprovechar la biomasa de una forma más global, utilizando residuos forestales, agrícolas o de cualquier otra industria principal como materia prima. Además, cabe esperar que generen un menor impacto ambiental que los de primera generación ya que se evitaría la deforestación de las áreas necesarias para el cultivo de la materia prima (Naik *et al.*, 2010). Estos biocombustibles requieren tecnologías totalmente diferentes a las establecidas en la actualidad, con condiciones de operación prácticamente opuestas: en la transformación del petróleo se trabaja a elevada temperatura con catálisis eminentemente ácida, mientras que la transformación de un producto de origen “bio” requiere condiciones mucho más suaves y, normalmente, catálisis básica. Además, parten de materia prima de origen lignocelulósico, por lo que la transformación de la misma al biocombustible final es más compleja en comparación con el empleo de azúcar, almidón o aceites vegetales que son de fácil acceso y requieren de un escaso pretratamiento. Consecuentemente, estos procesos requieren aún de mucho desarrollo y actualmente son demasiado ineficaces y caros como para su implantación en el mundo industrial (Azad *et al.*, 2015).

La materia lignocelulósica puede ser transformada en combustibles líquidos a través de tres vías principales, como se puede ver en la *Fig. 1*: producción de gas de síntesis por gasificación, producción de bioaceite por pirólisis o producción de monómeros de azúcar y su consiguiente valorización, mediante licuefacción e hidrólisis (Alonso *et al.*, 2010).

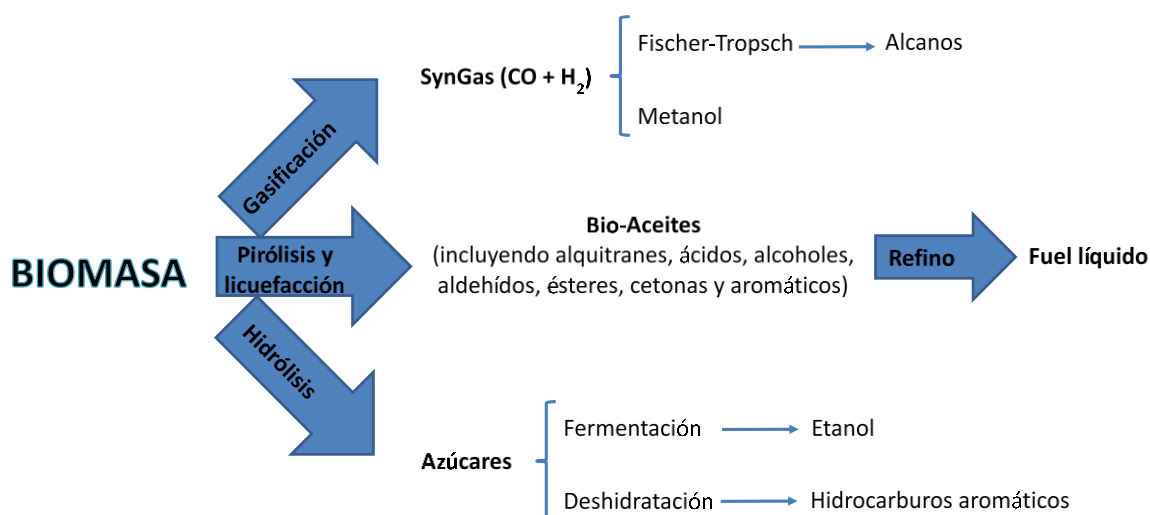


Fig. 1. Distintas rutas de obtención de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa residual. Adaptada de la referencia (Chheda y Dumesic, 2007).

- La **gasificación** no es una tecnología nueva, sin embargo su aplicación para la conversión de biomasa en biocombustibles se ha investigado en profundidad durante los últimos treinta años. El gas de síntesis se puede producir a partir de biomasa por dos rutas: catalíticas y no catalíticas. Los procesos no catalíticos requieren elevadas temperaturas (superiores a 1500 K), mientras que los no catalíticos operan a temperaturas inferiores (menores de 1173 K). La etapa de gasificación implica la reacción de la biomasa con aire, oxígeno o vapor de agua para producir una mezcla gaseosa de CO, CO₂, H₂, CH₄. El gas combustible generado puede ser aprovechado de diversas maneras: a través de procesos de combustión para producir electricidad y/o energía térmica, o como gas de síntesis transformándose en productos de mayor valor añadido. Las principales aplicaciones del gas de síntesis son: producción de hidrógeno a través de la reacción WGS (water-gas-shift), obtención de hidrocarburos de la síntesis de Fischer-Tropsch (FT) o la producción de metanol seguida de una reacción adicional para producir hidrocarburos o combustibles líquidos oxigenados.
- La **pirólisis** es la degradación térmica de la biomasa por calor en ausencia de oxígeno, produciendo diversos productos dependiendo de las condiciones de operación: carbón (sólido), bioaceite (líquido) y combustible gaseoso. Para obtener bioaceite se necesitan tiempos de residencia muy cortos, velocidades de transmisión de calor elevadas y temperaturas inferiores a los 773 K.
- La **licuefacción** directa de biomasa se define como la obtención de líquidos (bioaceites) a partir de materiales lignocelulósicos. A través de un proceso de

hidrogenación, la materia orgánica se mezcla con un disolvente en presencia de un catalizador a elevada presión (50-200 atm) y temperatura relativamente baja (523-723 K). Se han estudiado distintos catalizadores entre los que destacan: homogéneos como carbonatos, bicarbonatos, cobre, níquel, sulfato de cobalto, clorato de zinc e hidróxido férrico) y catalizadores heterogéneos de níquel y rutenio. Los disolventes utilizados han sido agua (el más común), etilenglicol, metanol y bio-aceite reciclado. El bio-aceite producido por la licuefacción posee menor contenido de oxígeno y, consecuentemente, mayor energía que el derivado de la pirólisis.

La composición química de los bio-aceites es muy compleja, están constituidos por una mezcla de más de cuatrocientos compuestos altamente oxigenados, incluyendo ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y especies aromáticas, junto con algunos carbohidratos poliméricos y fragmentos de lignina. Presentan numerosos inconvenientes: elevada acidez, alta viscosidad y reducida estabilidad química. Por lo tanto, es necesario realizar una etapa de refinado posterior, actualmente se están investigando distintas rutas catalíticas orientadas a reducir el contenido en oxígeno y aumentar el poder calorífico de los bio-aceites y su estabilidad.

- La **hidrólisis** es una vía apropiada para el procesamiento de material lignocelulósico si se desea un mayor aprovechamiento de la biomasa. Este proceso requiere el aislamiento de monómeros de azúcar, un paso que es complejo y caro partiendo de lignocelulosa. Una vez que se dispone de estos monómeros se pueden procesar eficazmente en condiciones de operación relativamente suaves utilizando distintas tecnologías catalíticas. Los procesos en fase acuosa para la conversión de los carbohidratos son potencialmente atractivos, ya que no requieren una concentración de la disolución acuosa y generalmente producen una fase gaseosa o un producto hidrófobo que se separa espontáneamente del agua, lo cual reduce el coste de las posteriores etapas de separación. La principal ventaja de esta ruta química es la reducción selectiva del alto contenido de oxígeno de los carbohidratos (10 a 44 %) a través de diferentes reacciones (hidrogenólisis, deshidratación o hidrogenación) para obtener hidrocarburos con una elevada densidad energética; además los tiempos de procesamiento son relativamente menores en comparación con los procesos biológicos. El principal inconveniente de esta técnica es que requieren una tecnología más compleja para su obtención, lo que en muchos casos aumenta el coste hasta hacerlos más caros que los propios combustibles fósiles.

Por otro lado, cabe mencionar que existen otros dos tipos de biocombustibles a parte de los mencionados anteriormente (primera y segunda generación): tercera y cuarta

generación. Los primeros parten de vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y de alta densidad energética como las algas o plantas perennes, mientras que los de cuarta generación se producen a partir de bacterias genéticamente modificadas, empleando dióxido de carbono. Estos tipos de biocombustibles están aún menos desarrollados que los de segunda generación, requieren un elevado desarrollo tecnológico y la cooperación de la ingeniería química con otras ramas de la ingenierías más cercanas a la biología (ingeniería genética, biotecnología), condiciones de operación muy controladas de temperatura, en algunos casos requieren la aplicación de fósforo que se está convirtiendo en un recurso escaso y que entraría en conflicto con la fertilización para la producción de alimentos (Azad *et al.*, 2015).

2.2. CONCEPTO DE BIOREFINERÍA

La obtención exclusiva de energía a partir de biomasa es un proceso complejo y costoso que pone en serio peligro la viabilidad económica de este tipo de transformaciones. Dado que la biomasa es una materia prima muy versátil, que puede ser transformada en cientos de productos muy variados, la solución a la carestía de su transformación en energía pasa por la integración de esta tecnología dentro de una cascada de procesos que permita la revalorización completa de la biomasa. Esta filosofía se conoce con el nombre de biorefinería, refiriéndose a la posibilidad de integrar en un único macro-proceso la transformación de biomasa para la producción de biocombustibles, productos químicos de elevado valor industrial y la generación de energía. Tiene como principal objetivo optimizar el empleo de los recursos, minimizar los desechos y por lo tanto, maximizar el rendimiento y los beneficios (Goh y Lee, 2011). El concepto de biorefinería es, por tanto, equivalente al concepto de petroquímica o refinería tradicional.

La transformación de biomasa lignocelulósica en diésel mediante tratamientos en fase acuosa se plantea como una alternativa prometedora para la parte de la biorefinería encargada de producir combustibles líquidos. El objeto de este Trabajo Fin de Máster es el estudio de este proceso, por lo que, a continuación, se recogen los fundamentos teóricos que conlleva, comenzando por la identificación y caracterización de la materia prima y continuando con las bases teóricas de cada etapa del proceso (*Fig. 2*): pretratamiento de la biomasa, hidrólisis de la biomasa, deshidratación de los azúcares, condensación aldólica de los aldehídos obtenidos anteriormente y finalmente, hidrogenación/deshidratación para obtener biodiesel (alcanos lineales) (Huber y Dumesic, 2006b).

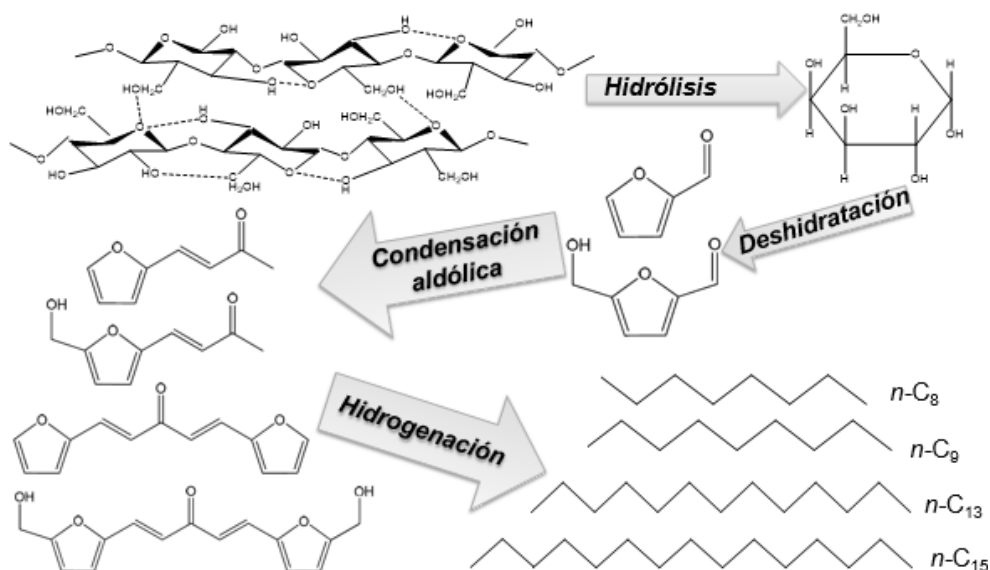


Fig. 2. Proceso global: obtención de biodiesel a partir de biomasa lignocelulósica. Adaptada de la referencia (Chheda y Dumesic, 2007).

2.3. MATERIA PRIMA: BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La lignocelulosa es el componente mayoritario de la biomasa, representando la fuente orgánica más económica, abundante y renovable del mundo. Dentro de la biomasa lignocelulósica se encuentran los residuos de procesos agrícolas, forestales o industriales, que se producen en grandes cantidades, y que generalmente son inutilizados o eliminados mediante combustión al aire libre ocasionando serios problemas ambientales. Esta materia prima no compite con el mercado alimentario, y, al estar ampliamente distribuida, su coste es bajo, lo que contribuye a disminuir el precio final del biocombustible. El material lignocelulósico está compuesto generalmente por hemicelulosa (25-35 %), celulosa (40-50 %), lignina (15-20 %) y algunos componentes minoritarios tales como triglicéridos, alcaloides, pigmentos, resinas, etc (Alonso *et al.*, 2010). En la Fig. 3 se puede ver un esquema de la estructura de la biomasa.

La **lignina** es un polímero amorfo compuesto por estructuras de fenilpropano metoxilados (coniferil alcohol, alcohol sinapílico, y alcohol cumaril) que proporciona a las plantas la rigidez estructural y un sistema vascular hidrófobo para el transporte del agua y del soluto (Vanholme *et al.*, 2008).

La **celulosa** es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales (microfibrillas) unidas por puentes de hidrógeno y

fuerzas de van der Waals intramoleculares, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática.

La **hemicelulosa** es un polímero amorfo formado generalmente por cinco monómeros del azúcar: D-xilosa, L-arabinosa, D-galactosa, D-glucosa y D-manosa, siendo la xilosa el más abundante. Forma parte de las paredes de las diferentes células de los tejidos vegetales, recubriendo la superficie de las fibras de la celulosa y permitiendo el enlace de pectina (Alonso *et al.*, 2010).

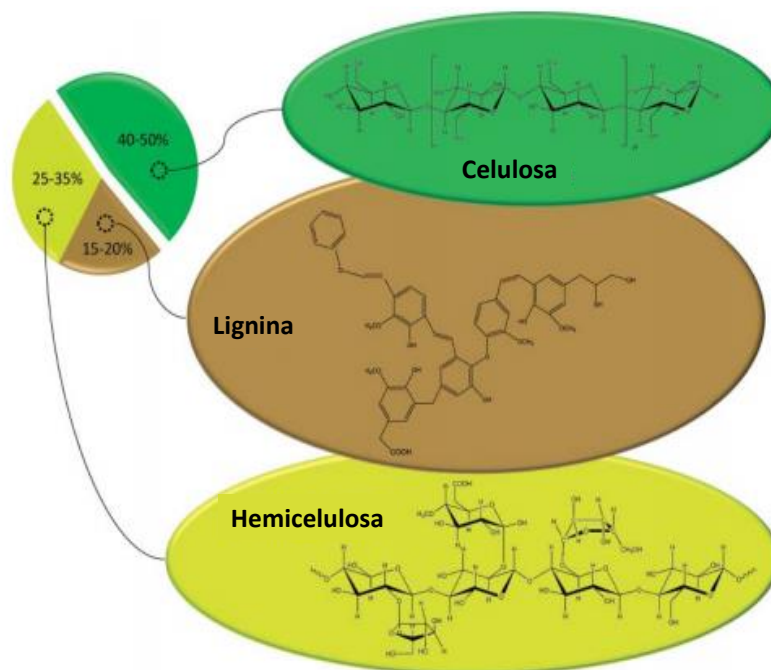


Fig. 3. Composición del material lignocelulósico. Adaptada de la referencia (Alonso *et al.*, 2010).

2.4. ETAPAS DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES DE SEGUNDA GENERACIÓN EN FASE ACUOSA

2.4.1. Primera etapa: pretratamiento de la biomasa lignocelulósica

El pretratamiento de la biomasa tiene como finalidad principal disminuir la cristalinidad de la celulosa, aumentar el área superficial, separar la hemicelulosa de la celulosa y romper las estructuras de la lignina (Kumar *et al.*, 2009). En la *Fig. 4* se observa cómo afecta el pretratamiento a la estructura de la lignocelulosa.

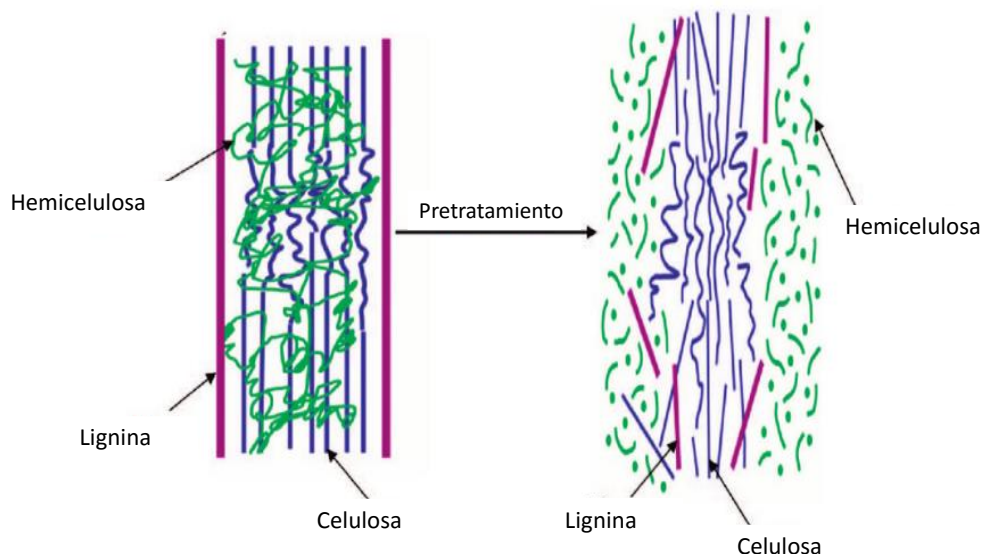


Fig. 4. Estructura de la lignocelulosa antes y después del pretratamiento. Adaptada de la referencia (Kumar *et al.*, 2009).

Estos pretratamientos se pueden dividir en varios grupos: procesos físicos, físico-químicos, químicos, biológicos, eléctricos, o una combinación de éstos (Kumar *et al.*, 2009).

a. Dentro de los **tratamientos físicos** destaca:

- Trituración mecánica: combinación de molienda y astillado para reducir la cristalinidad de la celulosa.

b. En cuanto a los **tratamientos físico-químicos** existen tres variedades principalmente:

- Explosión con vapor: es el pretratamiento más usado. Este proceso se lleva a cabo sometiendo 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 masa lignocelulósica está expuesta a amoníaco líquido a altas temperaturas y presiones durante un periodo de tiempo, y luego la presión se reduce súbitamente. Este proceso no es eficaz para biomasa con contenido superior al 25 % de lignina, elimina la lignina y la hemicelulosa en mayor medida y no forma compuestos inhibidores para las siguientes etapas del proceso.
- Explosión de dióxido de carbono: pretratamiento similar al AFEX sólo que en vez de utilizar amoníaco líquido utiliza dióxido de carbono supercrítico.

- c. Respecto a los **pretratamientos químicos** destacan varios tipos:
- **Ozonólisis:** emplea grandes cantidades de ozono para reducir el contenido de lignina lo que encarece el proceso. No produce residuos tóxicos.
 - **Hidrólisis ácida:** para eliminar la lignina se han utilizado ácidos fuertes tales como H_2SO_4 o HCl. Este proceso presenta varios inconvenientes como problemas de corrosión, elevado consumo de productos químicos y problemas de neutralización.
 - **Hidrólisis básica:** se lleva a cabo a presiones y temperaturas bajas (desde ambiente hasta los 373 K). Emplea como catalizadores NaOH, KOH y $Ca(OH)_2$. Se pueden formar sales que se incorporan al proceso.
 - **Deslignificación oxidativa:** se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante para eliminar cerca del 50 % de la lignina y la mayoría de la hemicelulosa.
 - **Proceso organosolvente:** utiliza disolventes orgánicos como metanol, etanol y acetona así como también ácidos inorgánicos como catalizadores (H_2SO_4 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.
- d. En los **pretratamientos biológicos** se utilizan microorganismos para degradar la lignina y la hemicelulosa con poco consumo energético, operando en condiciones moderadas de reacción pero sin embargo es un proceso lento que dificulta su aplicación a nivel industrial.

2.4.2. Segunda y tercera etapa: hidrólisis y deshidratación de la biomasa

2.4.2.1. Hidrólisis de la lignocelulosa

La hidrólisis consiste en la ruptura de los enlaces β -1,4-glicósidos que unen las moléculas de celulosa y hemicelulosa para obtener los monómeros elementales. Dentro de esta técnica destacan: hidrólisis ácida (disoluciones concentradas o diluidas), enzimática y la denominada hidrólisis hidrotérmica.

Por su parte, la **hidrólisis ácida** consiste en un proceso químico conocido desde 1819, que alcanzó su mayor desarrollo durante las dos Guerras Mundiales, períodos en los que escaseaba el petróleo. Durante esta época se desarrollaron numerosos procesos (Scholler, Madison, Bergius) cayendo posteriormente en desuso por razones económicas. Este tipo de

hidrólisis puede realizarse empleando diferentes ácidos como ácido clorhídrico y sulfúrico, que son los que se utilizan a escala industrial. La hidrólisis ácida tiene dos variantes principales:

- Hidrólisis con ácidos concentrados: se caracteriza por trabajar a bajas temperaturas (293-323 K) y por obtener altos rendimientos. Por otro lado, se consume una elevada cantidad de ácido por lo que hay problemas de corrosión y debe haber una etapa final de neutralización encareciendo el proceso.
- Hidrólisis con ácidos diluidos: las temperaturas de trabajo son más elevadas (453-473 K) para obtener rendimientos aceptables (60 %) y el tiempo de operación también es superior (Shahbazi y Zhang, 2010).

La **hidrólisis enzimática** es un proceso catalizado por un grupo de enzimas denominadas genéricamente 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 horas. Si hay pequeñas concentraciones de ácido la actividad enzimática puede verse inhibida (Zhang *et al.*, 2010).

Finalmente la **hidrólisis hidrotérmica** no necesita la presencia de catalizador ácido, pero la presión de trabajo es de unos 10-15 MPa y la temperatura tiene que ser superior a los 573 K. En este caso, se obtiene la hidrólisis completa de la celulosa y de la hemicelulosa (Fang *et al.*, 2008).

2.4.2.2. Deshidratación de los azúcares

El siguiente paso (una vez que se han obtenidos los monómeros elementales a partir de hemicelulosa y celulosa) consiste en obtener aldehídos, deshidratando las hexosas y las pentosas (*Fig. 5*).

Para ello, se han desarrollado diversos procesos de catálisis homogénea y heterogénea. En ambos casos la naturaleza de los catalizadores utilizados debe ser ácida. En cuanto a la **catálisis homogénea** se han estudiado distintos disolventes como agua o acetona entre otros; así como distintos catalizadores como HCl o H₂SO₄ consiguiendo deshidratar tanto la fructosa como la glucosa, pero con los problemas que conlleva la catálisis homogénea (separación del catalizador al finalizar la reacción ya que se encuentra en fase líquida al igual que el medio de reacción, corrosión de los equipos, tratamiento de los residuos generados) (Toftgaard Pedersen *et al.*, 2015). A pesar de los buenos resultados obtenidos a través de la catálisis homogénea, las tendencias actuales se basan en el desarrollo de catalizadores sólidos de carácter ácido (**catálisis heterogénea**).

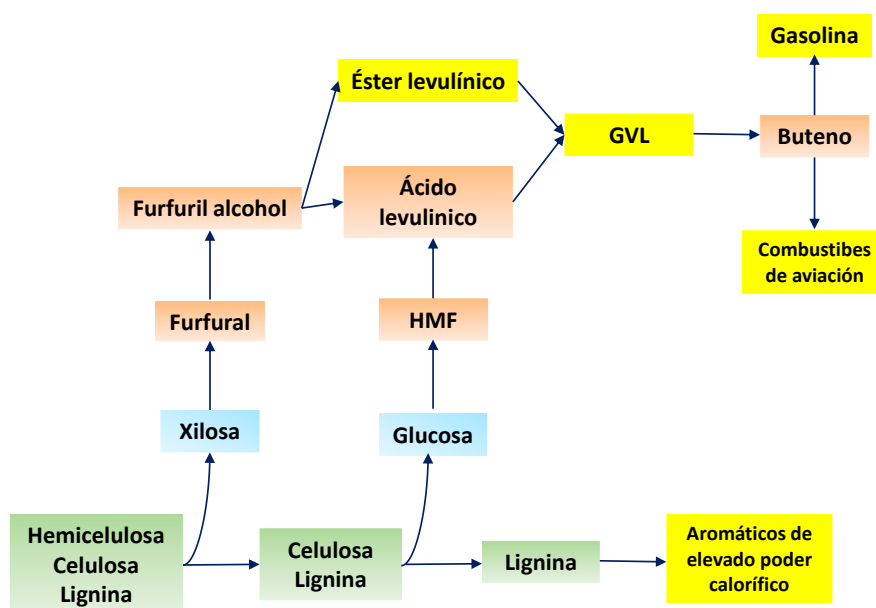


Fig.5. Conversión de lignocelulosa en biocombustibles (amarillo) y compuestos químicos (naranja). Adaptada de la referencia (Wettstein *et al.*, 2012).

A continuación se resumen brevemente los estudios principales para obtener los aldehídos más importantes: furfural y 5-HMF.

- La xilosa es el material de partida convencional para la producción de furfural. Partiendo de xilosa, en un sistema compuesto por una mezcla de tolueno-agua a 160°C y utilizando catalizadores ácidos de óxido de zirconio, se obtiene una selectividad a furfural del 45 % junto con una conversión del 95 %. También se han estudiado distintos catalizadores: de titanio y niobio, heteropoliácidos soportados sobre sílice y de silicato de niobio. En cada caso, la selectividad de la deshidratación fue moderada, con una conversión de xilosa a furfural muy baja. Sin embargo, los resultados de la deshidratación de xilosa utilizando una sílice micro-mesoporosa con ácido sulfónico son más prometedores: una selectividad a furfural del 82 % y una conversión del 91 % (Bozell y Petersen, 2010).
- Deshidratando azúcares con seis átomos de carbono se obtiene 5-HMF. El HMF es un compuesto muy reactivo que puede convertirse rápidamente en ácido levulinico y fórmico, lo que conlleva a la formación de mezclas de productos consiguiendo rendimientos a HMF muy bajos. Si se emplean líquidos iónicos los rendimientos aumentan. La deshidratación de fructosa en cloruro de metilo imadizolio permite obtener un rendimiento del 92 % a HMF. Informes recientes describen la conversión de glucosa a HMF con un rendimiento del 70 % usando un catalizador de CrCl₂ en 1-etil-3-cloruro de metilo imidazoilo (Bozell y Petersen, 2010). Otros estudios muestran que, partiendo de fructosa y utilizando dimetilsulfóxido como deshidratante y un

catalizador carbonoso (MLC-SO₃H) a una temperatura de 403 K, se consiguen rendimientos a 5-HMF del 81.1 % con una conversión completa del reactivo tras 40 minutos (Hu *et al.*, 2015).

2.4.2.3. Hidrólisis-deshidratación como una única etapa

La tendencia actual es desarrollar estas dos etapas en un proceso único, “*one-pot*”, utilizando catalizadores heterogéneos bifuncionales con metales activos para la hidrogenación y centros ácidos para la hidrólisis. El primer paso en la hidrogenación hidrolítica es la hidrólisis sobre el material ácido en monosacáridos. Posteriormente, se produce la hidrogenación de los azúcares libres sobre los metales de los centros activos obteniendo polialcoholes (xilitol, etc.). Debido a la naturaleza ácida del catalizador, también tiene lugar la deshidratación de los azúcares para producir aldehídos. Los alcoholes producidos tienen muchas aplicaciones entre las que destaca su empleo como edulcorantes en las industrias alimentarias y farmacéuticas mientras que los aldehídos (furfural y HMF) se pueden utilizar como disolventes industriales, aditivos a combustibles y como productos químicos intermedios. En este proceso *one-pot* se deben modular las condiciones de operación correctamente de manera que no se obtengan ni polialcoholes ni ácidos como el levulínico o el fórmico (por rehidratación del 5-HMF en condiciones más fuertes) al final de las reacciones en cadena sino que se obtengan los aldehídos (reactivos de la siguiente etapa del proceso).

Destacan estudios en los que se emplea agua como disolvente en presencia de hidrógeno a elevadas temperaturas y se debe controlar la formación de furanos como subproductos. Como catalizadores se han estudiado varios: β -zeolitas modificadas (Faba *et al.*, 2014c), MCM-48 y Ru/MCM-48 (Kusema *et al.*, 2012), Ru/C (Murzin *et al.*, 2015), etc. Los compuestos que se obtienen tras estas dos etapas se pueden ver en la *Fig. 6*.

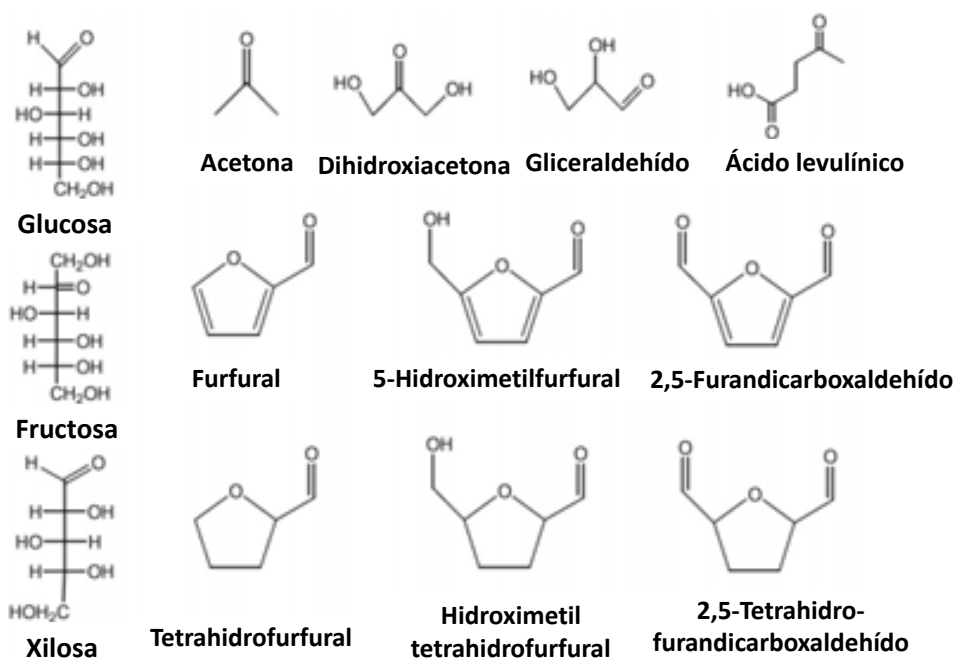


Fig. 6. Compuestos químicos obtenidos tras la deshidratación de los azúcares. Adaptada de la referencia (Chheda y Dumesic, 2007).

2.4.3. Cuarta y quinta etapa: condensación aldólica de los aldehídos obtenidos anteriormente e hidrogenación/deshidratación para obtener alcanos lineales

2.4.3.1. Condensación aldólica de los aldehídos obtenidos tras la hidrogenación hidrolítica

La condensación aldólica es una reacción de formación de enlaces C-C llevada a cabo a bajas temperaturas (298-393 K) y en presencia de un catalizador básico o ácido, si bien el más utilizado es el primero por tener una conversión mayor y unas selectividades a los productos deseados superiores que las obtenidas con los catalizadores ácidos (Hora *et al.*, 2014). Esta reacción es muy común en la química orgánica, si bien a continuación se explicará su fundamento directamente aplicado a la transformación de los aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidos, tras deshidratar los azúcares C5 y C6.

La reacción de condensación aldólica en medio básico comienza con la abstracción de un α -hidrógeno a partir de un nucleófilo (tal como acetona) para formar un compuesto intermedio (carbanión), que luego ataca el átomo de carbono carbonilo del aldehído de partida para formar un enlace C-C (Chheda *et al.*, 2007). La reacción entre acetona y HMF tiene como resultado la formación de un compuesto con nueve átomos de carbono (C9) que se somete a deshidratación para formar un C9 α,β -insaturado (monómero). Este monómero C9 puede reaccionar posteriormente con otra molécula de HMF para formar especies con quince átomos

de carbono C15 (dímero) (Chheda y Dumesic, 2007). Este mecanismo de reacción tendría lugar de la igual manera si se tratase de furfural sólo que los aductos de condensación tendrían entre ocho y trece átomos de carbono (Hora *et al.*, 2015). En las *Figs. 7 y 8* se visualizan los esquemas de condensación aldólica a partir del furfural y del 5-HMF utilizando acetona como molécula conectora.

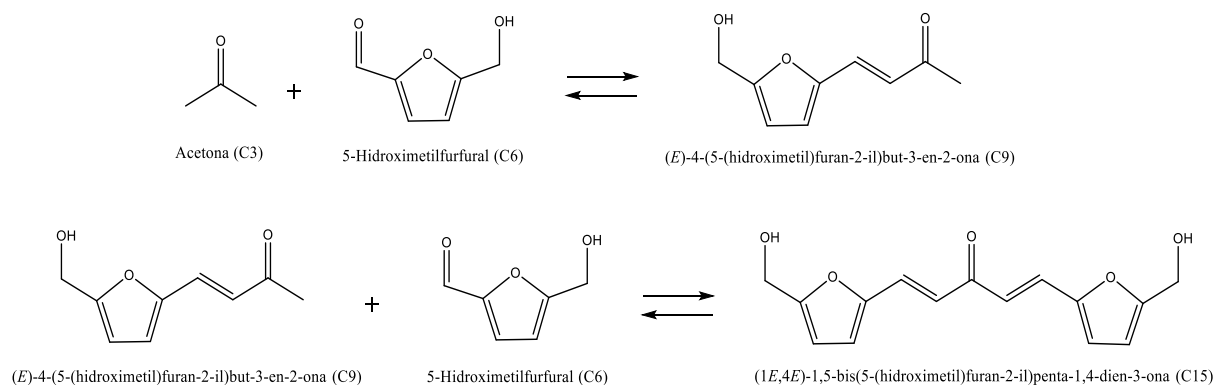


Fig. 7. Esquema de reacción de condensación aldólica a partir del 5-HMF (*elaboración propia*).

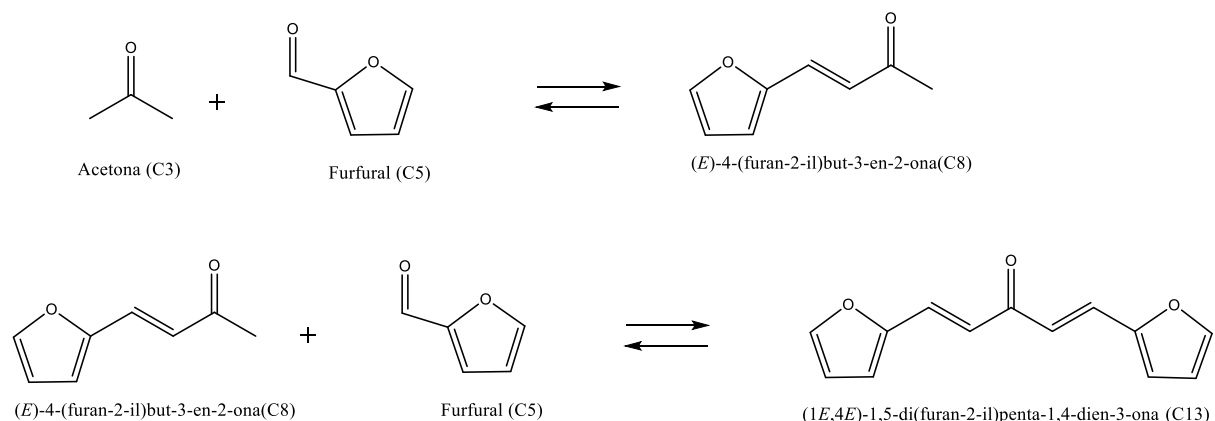


Fig.8. Esquema de reacción de condensación aldólica a partir del furfural y de la acetona. Adaptada de la referencia (Faba *et al.*, 2012).

Esta reacción se ha estudiado empleando tanto **catalizadores homogéneos** como **heterogéneos**. Respecto a los primeros, el catalizador más empleado es el hidróxido de sodio, pero debido a la alta corrosividad de este compuesto y a los elevados consumos (al ser un catalizador homogéneo no es posible su reutilización), las nuevas tecnologías buscan sistemas catalíticos heterogéneos con propiedades básicas similares (Hora *et al.*, 2014).

En cuanto a la catálisis heterogénea, está aún en fase de desarrollo, pero se han obtenido resultados muy interesantes con diferentes óxidos mixtos. De esta forma, se han publicado diferentes estudios de condensación de furfural y acetona empleando como catalizadores MgO-Al₂O₃ (hidrotalcitas) (Faba *et al.*, 2012; Hora *et al.*, 2015; Ordóñez *et al.*, 2011), MgO-ZrO₂ (Faba *et al.*, 2012), MgO-NaY (Huang *et al.*, 2012), CaO-ZrO₂ (Faba *et al.*, 2012), zeolitas (Hora *et al.*, 2014), NitNaY (Shen *et al.*, 2011), HTC 3:1 (Hora *et al.*, 2015).

Por otro lado, en la condensación aldólica de 5-HMF y acetona, mucho menos estudiada que la del furfural y acetona, se han probado distintos catalizadores como MgO-ZrO₂, Nit-NaY y NaY (Shen *et al.*, 2011), MgAl₂O₄, CoAl₂O₄, ZnAl₂O₄, Cu/MgAl₂O₄ (Pupovac y Palkovits, 2013), MgO y MgO⁺ (teóricamente) (Chen *et al.*, 2015), obteniendo resultados sensiblemente peores que en el caso del furfural y no concluyentes acerca del más activo.

También se han realizado ensayos empleando propanal en vez de acetona como conector de dos moléculas furánicas (Shen *et al.*, 2011). A modo de comparativa se presentan las *tablas I y II* un resumen de los trabajos más importantes realizados en la condensación aldólica de furfural y acetona y 5-HMF y acetona.

Tabla I. Principales resultados obtenidos en la condensación aldólica de furfural y acetona.

Relación (FFL:ACE)	Catalizador	T, (K)	t, (h)	Conv. (%)	Selectividad (%)		Referencia
					C8	C13	
1:10	Cu-BTC	373	4	2.7	70	0	Kikhtyanin <i>et al.</i> , 2014
	Fe-BTC			26.2	71	20	
1:10	Zeolita (HBEA(25))	373	2	38.5	79.5	3.7	Kikhtyanin <i>et al.</i> , 2014
1:10	HTC 3:1	373	2	95	72	23	Hora <i>et al.</i> , 2014
1:1	Dolomita	373	1	80	15.8	60	O'Neill <i>et al.</i> , 2014
1:1	MgO-NaY	358	8	99.6	42.2	57.1	Huang <i>et al.</i> , 2012
1:1	Mg-Zr	393	24	38.4	54.1	45.9	Shen <i>et al.</i> , 2011
	Nit-NaY			30.2	82.1	17.9	
1:1	Mg-Al	328	24	63.8	30.7	43	Faba <i>et al.</i> , 2012
	Mg-Zr			81.4	15	63	
	Ca-Zr			35.4	12.9	15.5	

Tabla II. Principales resultados obtenidos en la condensación aldólica de 5-HMF y acetona.

Relación (HMF:ACE)	Catalizador	T, (K)	t, (h)	Conv. (%)	Selectividad (%)		Referencia
					C9	C15	
1:1	Mg-Zr			51.4	56.5	43.5	Shen <i>et al.</i> , 2011
	Nit-NaY	393	16	14.1	85.9	14.1	
	NaY			40.1	72.7	27.3	
Acetona como disolvente	MgAl ₂ O ₄			100	81	11	Pupovac <i>et al.</i> , 2013
	CoAl ₂ O ₄	413	7	100	70	10	
	ZnAl ₂ O ₄			100	76	10	
	Cu/MgAl ₂ O ₄			100	78	7	

2.4.3.2. Hidrogenación/deshidratación para obtener alcanos lineales

La última etapa del proceso se basa en obtener alcanos lineales (entre 8 y 15 átomos de carbono) mediante la combinación de reacciones de hidroxigenación (HDO). 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 (Lee *et al.*, 2013). 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 (Faba *et al.*, 2014a).

Los primeros estudios de esta etapa fueron iniciados por Dumesic *et al.* utilizando como catalizador Pt/SiO₂-Al₂O₃ 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 H₂ obteniendo alcanos que contienen entre siete y quince átomos de carbono (Huber *et al.*, 2005). En 2010 Chatterjee *et al.*, partiendo de furfurildeneacetona (primer aducto de condensación formado a partir del furfural y de la acetona, compuesto de 8 átomos de carbono, denotado como C8), obtiene una selectividad a *n*-octano del 99 % en carbono utilizando CO₂ supercrítico (140 bar), Pd / Al-MCM-41 como catalizador a 353 K, durante 4 horas a 40 bar de presión de H₂ (Chatterjee *et al.*, 2010). En un estudio realizado por de Xu *et al.* se reduce el furfurildeneacetona, pasando por una primera etapa a polialcoholes con ocho átomos de carbono utilizando como catalizador Pt/Co₂AlO₄ a 413 K y 10 bar H₂.

Posteriormente, la deshidratación/hidrogenación de estos polialcoholes se produce sobre la superficie catalítica del Pt/NbOPO₄ a 448 K y 25 bares de H₂ obteniendo selectividades del 76 % a *n*-octano (Xu *et al.*, 2011). En otro estudio se utiliza Pt-SiO₂/Al₂O₃ a 573 K y 83 bares de H₂, para producir alcanos parafínicos, ramificados y cíclicos (Bond *et al.*, 2014). En el año 2014 se publican otros estudios en los que se utiliza hexano como disolvente, como reactivo furfurildeneacetona y como catalizadores metales nobles como Ru, Rh, Pd y Pt soportados sobre alúmina (Faba *et al.*, 2014a; Faba *et al.*, 2014b).

Cabe mencionar que si se emplean catalizadores bifuncionales tales como Pd/MxNyO (M=Mg, Ca; N=Zr, Al) se pueden llevar a cabo conjuntamente las reacciones de condensación e hidrogenación en fase acuosa (proceso One-Pot) (Faba *et al.*, 2014b; Faba *et al.*, 2011).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En este trabajo se utilizarán dos óxidos mixtos como catalizadores: Mg-Zr y Mg-Al. Para la preparación de ambos materiales se llevarán a cabo procedimientos de síntesis basados en la coprecipitación de diferentes sales precursoras. Como etapas comunes a ambas síntesis habrá un proceso de precipitación, envejecimiento, filtrado, lavado, secado y calcinado. Debido a las diferentes condiciones que se utilizarán en función del material, la preparación de cada catalizador se detalla a continuación.

3.1.1. Síntesis de MgO-ZrO₂

El procedimiento de síntesis de este óxido mixto se basa en la técnica sólido-gel desarrollada previamente en la bibliografía (Aramendía *et al.*, 2004). Para su preparación se ha utilizado: Mg(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich, 98 %), ZrO(NO₃)₂ (Sigma Aldrich, 99 %) y NaOH (Panreac, 98 %).

Se disuelven inicialmente 50.9 gramos de nitrato de magnesio y 4.04 gramos de nitrato de zirconio en un litro de agua destilada, con una relación de metales (Mg y Zr) 4:1. La mezcla se agita a temperatura ambiente y se le agrega hidróxido de sodio (25 % en peso) hasta alcanzar un pH de 10. Al aumentar el pH se observa como comienza a formarse una fase sólida blanquecina. El gel obtenido se somete a un proceso de envejecimiento a 353 K durante 24 horas y posteriormente se filtra y se lava hasta obtener un pH de 7 con el fin de eliminar los iones Na⁺ que hayan podido quedar retenidos sobre la superficie sólida. El gel obtenido se seca a 373 K durante 24 horas y se tamiza para obtener un tamaño de partícula homogéneo entre 50 y 80 μm consiguiendo así una buena suspensión del material en el medio de reacción y evitando posibles efectos difusionales. La última parte de la síntesis consiste en un proceso de calcinación, se trata el sólido con un flujo de helio en exceso con una rampa de temperatura de 5 K/min y se mantiene durante tres horas a 873 K.

3.1.2. Síntesis de MgO-Al₂O₃

La síntesis de este óxido se basó en la técnica de co-precipitación a sobresaturación controlada bajo condiciones de ultrasonidos, según procedimiento optimizado en nuestro grupo de investigación y recogido en la bibliografía (Leon *et al.*, 2010). En la síntesis 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 interlaminar y NaOH (Panreac,

98 %). Se emplea un reactor de vidrio refrigerado 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 K_2CO_3 . El pH se mantuvo constante en un valor en torno a 10 añadiendo NaOH 1.6 M. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente aplicando agitación (300 rpm) mediante un agitador de turbina. La mezcla obtenida se somete a un proceso de envejecimiento a 353 K durante 24 horas en un baño con leve agitación. El sólido se filtra y se centrifuga para eliminar resto de sales o iones Na^+ , también se tamiza entre 50 y 80 μm . 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 y se mantiene durante cinco horas a 973 K. Gracias a este tratamiento térmico la estructura cristalina de la hidrotalcita se rompe, dando lugar a un óxido mixto con muchas irregularidades en las que se sitúan los centros activos.

3.1.3. Caracterización de los catalizadores frescos

Se han empleado distintas técnicas instrumentales para la caracterización superficial, morfológica y físico-química con la finalidad de determinar las propiedades de los catalizadores frescos utilizados en este trabajo. A continuación se detalla cada técnica utilizada y qué propiedades se han obtenido a través de su aplicación. Los resultados de las tres primeras técnicas (XRD, ICP-MS y XPS), si bien se han utilizado para justificar la actividad catalítica de los catalizadores utilizados, corresponden a un trabajo previo realizado para otra tesis doctoral de este grupo de investigación (Faba *et al.*, 2012).

- Difracción de rayos X (XRD): es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). Se utiliza como una de las herramientas de identificación de fases cristalinas en la síntesis de materiales sólidos.
- Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS): esta técnica suministra información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental inorgánica de una muestra mediante la separación de los iones del analito, generados en la fuente de ionización (plasma ICP), en función de su relación carga/masa.
- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS): es una técnica basada en la interacción de fotones de luz con la superficie de un sólido. Los resultados se

obtienen analizando los electrones que se desprenden cuando dichos fotones inciden, debido al efecto fotoeléctrico. Es una técnica semicuantitativa, de alta resolución en las primeras capas de superficie, que se utiliza para detectar la estequiometría, el estado de oxidación y la estructura electrónica de los elementos existentes en un material.

- Fisisorción de nitrógeno: se trata de un fenómeno de adsorción física reversible en el que se pone en contacto una superficie sólida con gas, las moléculas de este gas colisionan con la superficie del sólido de modo que algunas quedan adsorbidas sobre la superficie y otras rebotan. Con la aplicación de esta técnica se obtienen varios parámetros: superficie específica del catalizador calculada a partir de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.), el volumen de poros calculado a partir de la curva de desorción de nitrógeno según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H.) y diámetro de poros. Los análisis de fisisorción se llevaron a cabo mediante un procedimiento volumétrico estático en un Micromeritics ASAP 2020. En la Fig. 9 se muestra una fotografía del equipo empleado.



Fig. 9. Equipo utilizado para realizar fisisorción de nitrógeno.

- Desorción a temperatura programada (TPD): una muestra del material previamente saturada con un gas adsorbido en condiciones bien definidas se somete a un incremento de temperatura conocido. Al aumentar la temperatura se produce el proceso de desorción entre el soporte y el adsorbato, con el objetivo de minimizar la energía del sistema. Las moléculas sondas van viajando en el flujo del gas inerte hasta un detector, de llama o de masa donde se cuantifican y/o identifican. Para analizar la basicidad el gas adsorbente más utilizado es el CO_2 , mientras que para

la acidez es el NH_3 . La caracterización de los catalizadores empleados en este trabajo mediante técnicas de desorción a temperatura programada ha sido realizada en equipo TPD- 2900 (Micromeritics) (Fig. 10). La detección de los gases de salida se realizó mediante es espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum-300 conectado al horno de calentamiento.



Fig. 10. Dispositivo experimental para llevar a cabo los ensayos de temperatura programada.

Los estudios de desorción se realizaron con CO_2 (99.5 % de pureza) y con NH_3/He al 2.5 % como gases sonda para los análisis de basicidad y acidez respectivamente. En estos se utilizó He como gas portador. Las muestras de catalizador (0.05 g) se dispusieron en tubos tipo “U” con bulbo. Se sometieron a un pretratamiento con Helio durante 30 minutos a 573 K. Posteriormente, se baja hasta temperatura ambiente y se procede a la saturación con NH_3 o CO_2 según corresponda durante 10 minutos. El NH_3 o CO_2 débilmente adsorbido se eliminó por arrastre con una corriente de Helio, a la misma temperatura. A continuación, se incrementó la temperatura a razón de 2.5 K/min hasta la temperatura máxima de calcinación (873 K para Mg-Zr y 973 K para Mg-Al) registrando los gases efluentes en un espectrómetro de masas.

Una vez concluidos los experimentos se obtiene una señal que es la suma de la contribución de varios picos, correspondientes a varios tipos de centros bien sean ácidos o básicos dependiendo del ensayo. Para poder analizarlos y compararlos, se llevó a cabo la deconvolución de la envolvente utilizando para ello el programa de análisis de datos *OriginPro 8* y 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.

3.2. ESTUDIOS DE REACCIÓN

3.2.1. Equipo experimental

Las reacciones de condensación se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado (BR). Concretamente, se ha utilizado el reactor autoclave que se muestra en la Fig. 11.

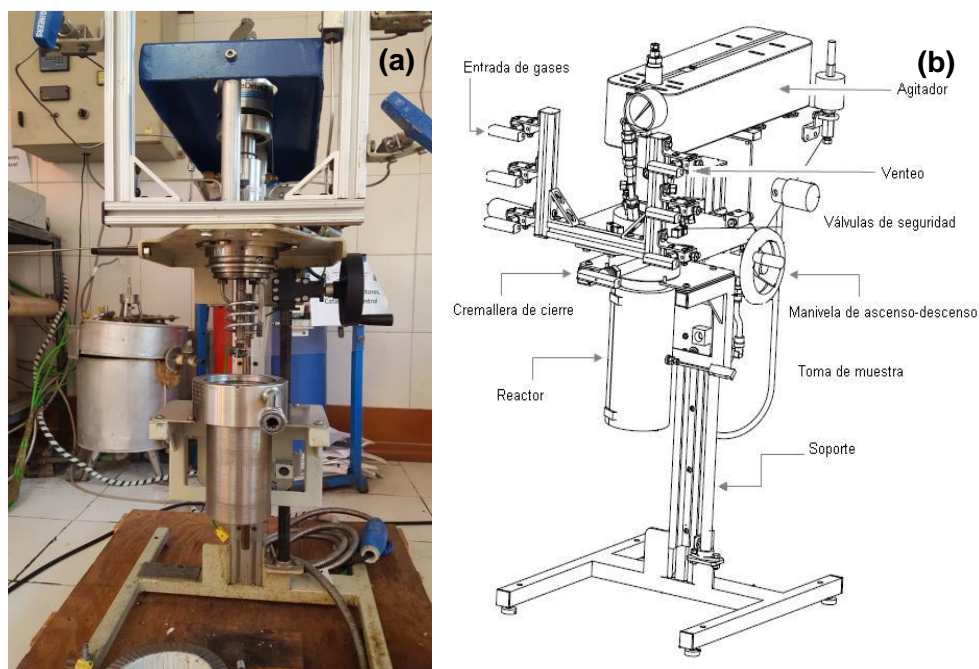


Fig. 11. Reactor autoclave utilizado en los estudios de reacción. (a) Disposición real del equipo; (b) esquema del reactor.

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 sistema de calefacción por encamisado compuesto por un horno calefactor eléctrico de 550 W de potencia y la posibilidad de incorporar un serpentín de refrigeración interna. Permite la regulación de la temperatura mediante un controlador PID unido a un termopar tipo K situado en el interior del reactor. Se puede trabajar hasta una temperatura máxima de 523 K. Incorpora, además, otro controlador para regular la temperatura de la manta calefactora variando la potencia suministrada a la resistencia. La agitación viene proporcionada por un agitador magnético de turbina controlado de forma digital y con un intervalo de operación comprendido entre 0 y 1620 rpm. El reactor cierra con un sistema de cremallera, el cual, junto con una junta especial, proporciona una perfecta estanqueidad, permitiendo operar hasta presiones de 100 bares. Incorpora varias válvulas de seguridad y alivio para evitar problemas derivados de exceso de presión. 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.

3.2.2. Procedimiento de operación

Las reacciones de condensación se llevaron a cabo con un volumen de 250 mL introduciendo una disolución acuosa de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) (Sigma Aldrich, 99 %) y acetona (Panreac, 99.5 %) lo que supone un 2.5 % en volumen de compuestos orgánicos. La relación inicial de HMF: Ace fue 1:1 excepto en los casos en los que se estudiaba la influencia de esta variable en el proceso. Además se introduce la masa de catalizador (0.5, 0.25 ó 0.1 g) en el reactor agitando la mezcla a 1000 rpm a la temperatura de operación establecida (303, 323 ó 343 K dependiendo el caso). Se purga el aire presente en el sistema con un flujo inicial de nitrógeno y la condensación transcurre a 10 bares de N₂ durante 24 horas.

Se han elegido estas condiciones de operación para que la etapa controlante del proceso sea la propia cinética química y no la transferencia de materia. La posibilidad de una reacción autocatalítica se ha descartado llevando a cabo una reacción en ausencia de catalizador, no observándose ninguna señal correspondiente a ningún producto de condensación o de degradación de reactivos. La toma de muestra se realiza cada cierto tiempo con el fin de obtener un perfil completo de la reacción. Las muestras que se recogen tienen un volumen variable de entre 1-1.2 mL, por lo que se puede suponer que los efectos de disminución del volumen total de reacción son despreciables

Una vez que la reacción concluye se limpia todo el sistema de manera que el sólido formado quede depositado íntegramente en el líquido final. Se somete esta mezcla a un proceso de filtrado obteniendo un sólido final que se introduce en la estufa a 373 K para eliminar restos de agua y finalmente se debe pesar para conocer exactamente la masa formada.

3.2.3. Metodología analítica

En la reacción de condensación se debe analizar las muestras acuosas tomadas cada cierto tiempo del reactor y el sólido que se obtiene al final del proceso. En función de la

naturaleza de la muestra se emplearán unas técnicas de análisis u otras. Para las muestras líquidas se utiliza cromatografía de gases con detectores de ionización de llama y espectrometría de masas y para el sólido se realizan ensayos de termogravimetría con el fin de determinar la composición del mismo y ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) para evaluar la presencia de oligómeros.

3.2.3.1. Análisis de muestras líquidas: Cromatografía de gases con detectores de ionización de llama (GC-FID) y espectrometría de masas (GC-MS)

La cromatografía es una técnica mediante la cual los componentes de una mezcla se separan según las diferentes velocidades con que se desplazan a través de una fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil. La separación se produce debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de las mezclas entre la fase estacionaria y la fase móvil. Esta técnica analítica se utiliza tanto para análisis cualitativo (GC-MS) como cuantitativo (GC-FID) de las muestras líquidas de reacción.

Análisis cuantitativo de las muestras líquidas de reacción: GC-FID

El detector FID es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura. 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.

Para el análisis cuantitativo de las muestras líquidas se utilizó un cromatógrafo de gases de la marca Shimadzu, modelo GC 2010, equipado con un detector FID y una columna capilar tipo CP-Sil 8CB de 30 metros de longitud (*Fig. 12*). Para evitar daños en la columna se extraen las muestras con acetato de etilo ya que presenta buena solubilidad de los productos de reacción. En todos los casos, la extracción se realiza con una relación de volúmenes 1:1 y se inyecta en el cromatógrafo 1 μL de la fase orgánica. Tras optimizar el método de análisis se obtuvo una buena resolución para todos los picos, consiguiendo una buena separación en tiempos de análisis viables. Los parámetros que definen el método se pueden observar en las *tablas III y IV*. También se puede ver un ejemplo de un cromatograma de reacción en la *Fig. 13*.



Fig. 12. GC-FID utilizado para el análisis de muestras líquidas de reacción.

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

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

Tabla IV. Programa de temperaturas utilizado en los análisis de las muestras mediante GC.

Rampa (K/min)	Temperatura (K)	Tiempo (min)
-	308	2
0.5	310	0
20	355	0
10	463	5
10	523	20
Tiempo total		50.05

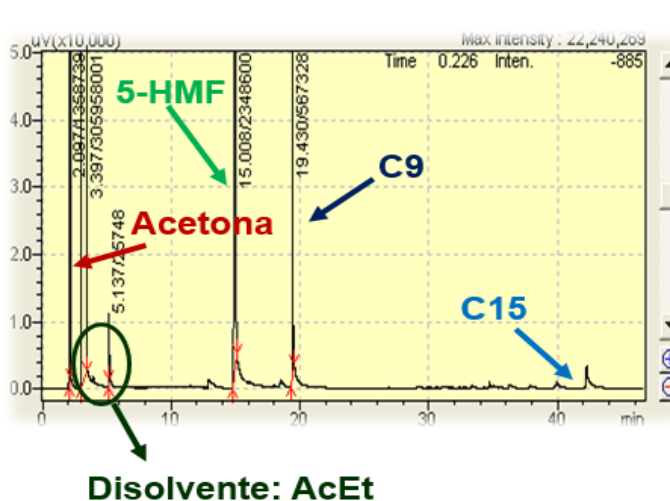


Fig. 13. Cromatograma ejemplo de una muestra de reacción en estado líquido.

Para la cuantificación de las señales y su relación con la concentración en las muestras es necesario llevar a cabo un calibrado. En los casos de los que se dispone de patrones comerciales (5- HMF y acetona) se realiza un calibrado relacionando la señal obtenida para cinco muestras de concentraciones conocidas que abarcan el intervalo de operación en la reacción de condensación. Cada muestra de calibrado se somete al mismo proceso extracción que las muestras líquidas de reacción. Para los compuestos de los que no se disponen patrones comerciales (C9 y C15), el calibrado se realiza siguiendo el método del número de carbonos efectivos (Scanlon *et al.*, 1985). Este método permite aplicar de forma empírica un factor de corrección sobre un calibrado ya realizado para poder adaptarlo a otros compuestos, siempre que existan similitudes en la estructura. Para aplicar este método, es necesario calcular el índice ECN (effective carbón number) basándose en la ponderación de los grupos funcionales presentes en las moléculas (*tabla V*). Este índice se calcula para una molécula de referencia (del cual se conoce el calibrado) y para el componente a estudiar. Una vez calculado este índice se aplica la ecuación 1 para calcular el factor de corrección F(R-wt). Dado que las concentraciones de los calibrados utilizados están expresados en mol/l se debe pasar el factor de corrección en masa a moles según la ecuación 2.

Tabla V. Contribución de los distintos tipos de átomos al número de carbono efectivo (Scanlon *et al.*, 1985).

Átomo	Tipo	Contribución al ECN
C	Alifático	1
C	Olefínico	0.95
C	Carbonilo	0
O	Éter	-1

$$F(R - wt) = \frac{\text{masa molecular del compuesto} \cdot ECN_{ref}}{\text{masa molecular de referencia} \cdot ECN_{comp}} \quad [1]$$

$$F(R - molar) = F(R - wt) \cdot \frac{\text{masa molecular del compuesto de referencia}}{\text{masa molecular del compuesto}} \quad [2]$$

Los factores de corrección calculados para el C9 y el C15 son respectivamente, 0.54 y 0.32. Estos factores multiplican al calibrado del 5-HMF ya que es el compuesto que tiene una estructura más parecida a la de los productos de reacción en comparación con el otro calibrado del que se dispone, el de la acetona.

Una vez que los datos de concentración son conocidos, la evolución de la reacción se estudia teniendo en cuenta el concepto de rendimiento atómico que se define para cada uno de los productos de reacción como se indica en las ecuaciones 3 y 4.

$$\Psi_{C9}\% = \frac{9 \cdot \text{mol } C9}{6 \cdot \text{mol } C6_{t=0} + 3 \cdot \text{mol } C3_{t=0}} \cdot 100 \quad [3]$$

$$\Psi_{C15}\% = \frac{15 \cdot \text{mol } C15}{6 \cdot \text{mol } C6_{t=0} + 3 \cdot \text{mol } C3_{t=0}} \cdot 100 \quad [4]$$

Para determinar el porcentaje de materia que está siendo analizada y discernir si es un porcentaje representativo o no se utiliza el balance al carbono. En fase líquida el balance al carbono se define según la ecuación 5.

$$C.B._{fase\ líq} (\%) = \frac{3 \cdot \text{mol } C3 + 6 \cdot \text{mol } C6 + 9 \cdot \text{mol } C9 + 15 \cdot \text{mol } C15}{6 \cdot \text{mol } C6_{t=0} + 3 \cdot \text{mol } C3_{t=0}} \cdot 100 \quad [5]$$

Análisis cualitativo de las muestras líquidas de reacción: GC-MS

Un detector de espectrometría de masas permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación carga-masa (z/m). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

La determinación de los intervalos de tiempo en los que considerar uno u otro producto se consiguió analizando las muestras utilizando esta técnica analítica, de forma que, aunque no se pudieron identificar plenamente los productos (ya que no se encuentran en la librería), sí se pudieron determinar las masas moleculares de los compuestos correspondientes a cada uno de los picos, separando en C9 los compuestos cuya masa molecular se corresponde con 166 y C15 los de 274. Para estos análisis se utilizó un GC-MS Shimadzu, modelo GC-MS QP2010 Plus Instrument, equipado con una columna capilar tipo TRB-5MS de 30 metros de longitud (*Fig. 14*). 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).



Fig. 14. GC-MS utilizado para la identificación de los distintos productos de reacción.

3.2.3.2. Análisis del sólido final: termogravimetría y ensayos de oxidación a temperatura programada

Como se ha dicho anteriormente, al finalizar la reacción se obtiene un sólido que no sólo incluye al catalizador sino que también forman parte del mismo C9's y C15's que no se han solubilizado en la fase líquida, posibles oligómeros, reacciones secundarias, etc. Para

poder determinar la composición de este sólido tanto cualitativamente como cuantitativamente se recurre a dos técnicas analíticas: termogravimetría y ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO).

Termogravimetría

Un análisis termogravimétrico consiste en registrar, de forma continua, la masa de una muestra de estudio, situada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o el tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa en función del tiempo se denomina termograma. La información que proporcionan estos análisis permite estudiar reacciones de descomposición y oxidación, procesos de desorción, vaporización o sublimación, entre otros.

El equipo utilizado (modelo Sensys de Setaram) combina la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido, TG-DSC. El equipo (*Fig. 15*) 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 desde 298 K hasta 973 K bajo un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Todas las muestras objeto de análisis se trituran para asegurar la homogeneidad así como en cada caso, se realizan tres repeticiones de cada análisis para garantizar que los resultados obtenidos son representativos.



Fig. 15. Dispositivo experimental del análisis termogravimétrico.

A partir de los termogramas de cada reacción, y considerando la cantidad total de sólido formada, se obtiene la masa de C9 y de C15 presente en la muestra sólida. De esta

manera se puede recalculer el balance al carbono (ecuación 6), teniendo en cuenta tanto la fase líquida como la sólida.

$$C.B_{react.}(\%) = \frac{3 \cdot mol C3 + 6 \cdot mol C6 + 9 \cdot mol C9_{liq} + 9 \cdot mol C9_{TG} + 15 \cdot mol C5_{liq} + 15 \cdot mol C5_{TG}}{6 \cdot mol C6_{t=0} + 3 \cdot mol C3_{t=0}} \cdot 100 \quad [6]$$

Oxidación a temperatura programada (TPO)

Durante las reacciones de condensación se pueden formar sustancias de mayores tamaños o insolubles en el medio de reacción que precipitan sobre la superficie del catalizador, formándose depósitos que bloquean total o parcialmente los centros activos del catalizador causando la desactivación del mismo. Estos compuestos de naturaleza muy heterogénea (tanto en tamaño como en grupos funcionales) reciben el nombre genérico de oligómeros. Por otra parte, los compuestos orgánicos formados durante la reacción especialmente el C15 por su elevado peso molecular y número de insaturaciones, pueden quedar adsorbidos sobre la superficie catalítica por una fuerte interacción con los centros activos. Con el fin de comprobar la deposición de oligómeros sobre los centros activos del catalizador se realizaron ensayos TPO.

Para los análisis de oxidación se utilizó una mezcla de O₂/He al 2 %. Una pequeña masa de catalizador (10 mg) se dispone en un tubo tipo “U” sin ensanchamiento y mientras va pasando el flujo de O₂/He la temperatura aumenta a razón de 2.5 K/min hasta 1273 K. Esta temperatura se elige en función de la temperatura máxima alcanzada durante la preparación de material, para garantizar la estabilidad del catalizador y que los perfiles obtenidos no estén condicionados por la degradación del óxido mixto. El equipo utilizado es el mismo que para los ensayos TPD, Micromeritics 2900. Durante estos análisis, los compuestos orgánicos se oxidan a CO₂ resultando una señal en el espectrómetro de masas que puede ser relacionada con la concentración de estos depósitos. Al corresponderse con distintas sustancias no identificadas las concentraciones se expresan como moles de CO₂ obtenidos por la oxidación pudiéndose comparar en términos de concentración global de fortaleza de los depósitos (mayor fortaleza implica temperatura de oxidación más elevada). Las áreas de CO₂ obtenidas tras deconvolucionar la señal con *OriginPro 8* se relacionan a través de análisis elementales de estos sólidos llevados a cabo en un equipo de los servicios científico-técnicos (Elemental Vario EL), obteniendo de esta manera la cantidad de carbono presente en el sólido. El porcentaje de oligómeros obtenido en cada reacción (ecuación 7) se calcula como la diferencia entre el balance al carbono total (ecuación 8) y el balance al carbono de la reacción considerando fase líquida y TG.

$$C.B_{\cdot total} (\%) = \frac{3 \cdot mol C3 + 6 \cdot mol C6 + 9 \cdot mol C9 + 15 \cdot mol C5 + mol C_{TPO}}{6 \cdot mol C6_{t=0} + 3 \cdot mol C3_{t=0}} \cdot 100 \quad [7]$$

$$Oligómeros (\%) = C.B_{\cdot total} (\%) - C.B_{\cdot react} (\%) \quad [8]$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Con el fin de comprender los mecanismos de las reacciones catalíticas involucradas en el proceso estudiado, así como de justificar las diferencias observadas entre los distintos catalizadores utilizados, es necesario llevar a cabo una caracterización de los materiales usados en la reacción de condensación: Mg-Zr y Mg-Al. Teniendo en cuenta que estos materiales habían sido utilizados previamente en nuestro grupo, parte de la caracterización (XRD, ICP-MS o XPS) ya ha sido publicada (Faba *et al.*, 2012), por lo que no se corresponde directamente con este trabajo. Sin embargo, dado que se utilizan para justificar la diferente actividad catalítica de los materiales estudiados, se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos con cada una de ellas.

- XRD: En ambos casos, se observan fases cristalinas, principalmente de los óxidos individuales, con señales menos definidas de los óxidos mixtos correspondientes. En el caso de Mg-Zr la fase mayoritaria es la periclasa (MgO), pero también se observa la presencia de ZrO₂ tetragonal. Para el Mg-Al sólo se observan fases cristalinas superficiales de óxido de magnesio (periclasa y MgO cúbico). No se aprecian picos de óxidos de aluminio, por lo que se deduce que este material se encuentra de forma dispersa, amorfa o formando parte de la estructura cristalina. Estos resultados puede condicionar la actividad en medio acuoso, ya que el MgO necesita estar estabilizado por otros óxidos para evitar su lixiviación.
- ICP-MS: Los análisis de composición elemental global (no sólo superficial) muestran que el Mg-Zr presenta un gran exceso de magnesio mientras que en el Mg-Al la concentración de aluminio es significativamente mayor. Consecuentemente, las fases cristalinas de MgO observadas en la superficie del MgAl pueden tener una estabilidad mayor que las del MgZr, en los que el Zr está en significativo defecto.
- XPS: La basicidad global del Mg-Zr es superior a la de Mg-Al, observándose un pico de O1s a energías de enlace menores.

A pesar de que los materiales utilizados en este trabajo fueron seleccionados en base a resultados anteriores, han sido preparados nuevamente, por lo que se ha repetido parte de la caracterización para comprobar que se mantenía la estructura y características físico-químicas esperadas. Para ello, se han realizado ensayos de fisisorción de nitrógeno (determinación de morfología, área superficial, diámetro y volumen de poro) y ensayos de desorción a temperatura programada (identificación y cuantificación de la fortaleza y concentración de centros ácidos y básicos).

- Fisisorción de nitrógeno: En la *Fig. 16* se pueden ver las isotermas obtenidas para los materiales sólidos utilizados. Tal y como se observa en las isotermas, en ambos casos se corresponden con un modelo tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, tipo característico de los materiales mesoporosos. Se puede observar un bucle de histéresis compuesto por una rama inferior, relativa a la adsorción y una rama superior, correspondiente al proceso de desorción. En cuanto a los resultados cuantitativos, los valores obtenidos para los diferentes parámetros morfológicos se presentan en la *tabla VI*. En líneas generales, ambos parámetros presentan resultados bastante similares, si bien el área específica del MgAl es tres veces superior a la del MgZr. Consecuentemente, el MgAl (ante igualdad de interacciones con los centros activos) será más favorable a procesos de adsorción.

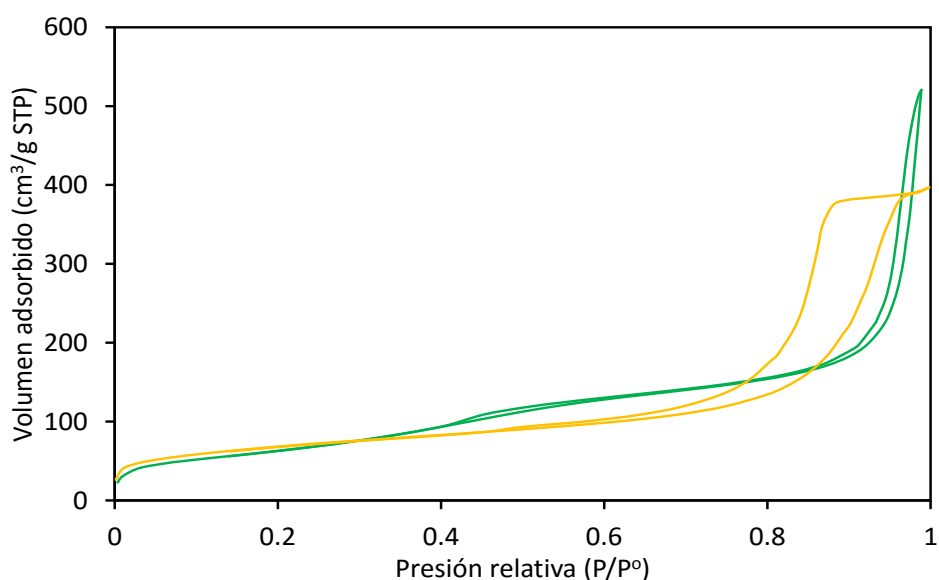


Fig. 16. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 70 K correspondientes a Mg-Zr (línea verde) y Mg- Al (línea amarilla).

- Desorción a temperatura programada de CO_2 y NH_3 ; basicidad y acidez: En la *Fig. 17*, se pueden observar los espectros obtenidos en los análisis TPD- NH_3/CO_2 , tanto para Mg-Zr como para Mg-Al.

En cuanto a los análisis de basicidad (TPD- CO_2), se obtienen tres picos correspondientes a tres tipos de centros diferentes. La fuerza de estos centros viene determinada por la temperatura de desorción (a mayor temperatura, mayor fortaleza). Estudios previos que comparan los resultados obtenidos con esta técnica con FTIR, demuestran que en este tipo de materiales existen cuatro tipos de centros básicos: bicarbonatos (273-373 K), carbonatos bidentados puente (373-473 K), carbonatos

bidentados quelato (473-573 K) y carbonatos monodentados (a temperaturas superiores a 573 K) (Díez *et al.*, 2006).

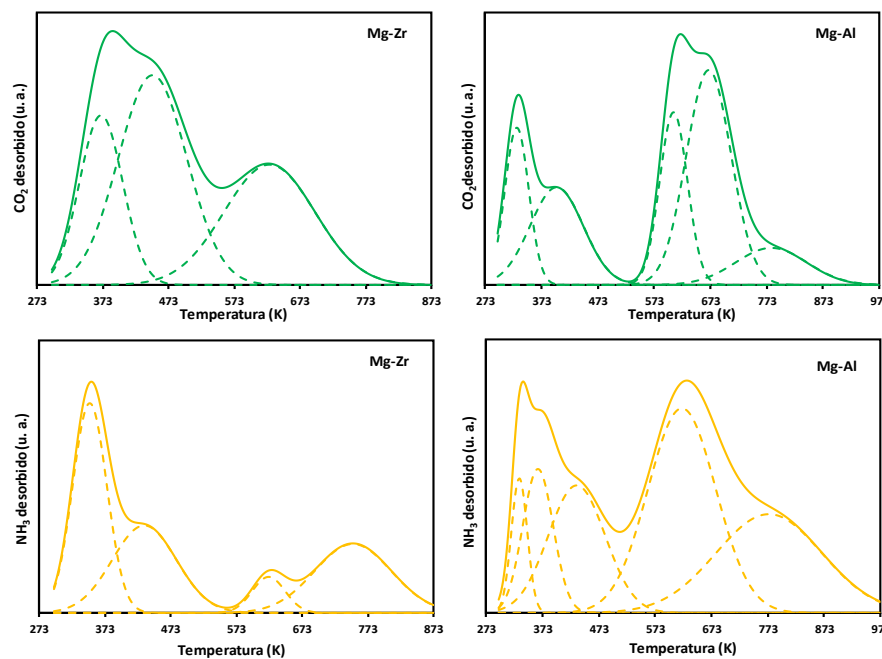
Globalmente, el Mg-Al presenta una concentración de centros básicos ligeramente superior que el Mg-Zr. Sin embargo, el hecho más destacable es la distribución de las fortalezas. Mientras que en el caso del Mg-Al los centros mayoritarios son fuertes (monodentados) y la concentración de centros débiles y de fuerza media es parecida; en el caso del Mg-Zr, los centros presentan una distribución centralizada en los de fuerza media, sin centros básicos débiles y con unos centros monodentados mucho menos fuertes que los obtenidos en el Mg-Al.

Respecto a la acidez, debe destacarse que, aunque estos catalizadores sean considerados como materiales básicos, tienen una concentración de centros ácidos que no se puede despreciar y que, además, será necesaria para las deshidrataciones finales de las condensaciones. Comparando ambos materiales, en términos globales tienen una concentración de ácidos similar. Nuevamente, las mayores diferencias recaen en la distribución de los mismos. En el caso del Mg-Zr hay una distribución homogénea entre los centros de todas las fortalezas mientras que en el caso del Mg-Al estos centros están polarizados hacia los ácidos fuertes.

Los resultados de acidez deben interpretarse conjuntamente con los de basicidad, ya que en estudios anteriores de otras condensaciones (Díez *et al.*, 2006; Faba *et al.*, 2012) se demuestra que la condensación aldólica necesita pares ácido-base para llevarse a cabo. Consecuentemente, no sólo hay que tener en cuenta las concentraciones de cada centro si no la relación entre centros de fortaleza similar.

Tabla VI. Resumen de las principales propiedades morfológicas y químicas de los catalizadores utilizados en este trabajo.

Catalizador	Fisisorción de N ₂			TPD- CO ₂ (μmol/g, (K))			TPD- NH ₃ (μmol/g, (K))		
	S _{BET} (m ² /g)	d _p (nm)	V _p (cm ³ /g)	Débil	Medio	Fuerte	Débil	Medio	Fuerte
Mg-Al	237	10.5	0.62	49.7 (340)	71.7 (400)	238.6 (630,670,800)	11.3 (345, 370)	12.5 (450)	41.8 (630,800)
Mg-Zr	74	10.8	0.82	-	103.4 (400, 450)	52.5 (627)	52 (360)	41.3 (440)	47.2 (630, 750)

Fig. 17. Espectros obtenidos en los análisis TPD-CO₂ (verde) y en los TPD-NH₃ (amarillo). Las líneas punteadas indican la deconvolución.

4.2. RESULTADOS DE REACCIÓN CON ÓXIDOS MIXTOS (Mg-Zr y Mg-Al)

4.2.1. Esquema de las reacciones llevadas a cabo para el estudio de la condensación aldólica

Con el fin de facilitar la comprensión de las distintas variables estudiadas en el proceso se detalla en la *tabla VII* las características de las reacciones realizadas durante el estudio de la condensación aldólica de 5-HMF y acetona. Se han escogido unas determinadas condiciones iniciales de reacción basándose en la literatura (Faba *et al.*, 2012). Una vez determinadas se han ido variando con el fin de estudiar la influencia de las mismas en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona.

Tabla VII. Resumen de las diferentes condiciones de operación para cada reacción realizada.

Catalizador	Masa de catalizador (g)	Temperatura (K)	Relación de reactivos (HMF:ACE)	Estudio de estabilidad (nº ciclo)
Mg-Al	0.5	323	1:1	1º ciclo
Mg-Al	0.5	323	1:1	2º ciclo
Mg-Al	0.5	323	1:1	3º ciclo
Mg-Zr	0.5	323	1:1	1º ciclo
Mg-Zr	0.5	343	1:1	1º ciclo
Mg-Zr	0.5	303	1:1	1º ciclo
Mg-Zr	0.25	323	1:1	1º ciclo
Mg-Zr	0.1	323	1:1	1º ciclo
Mg-Zr	0.5	323	2:1	1º ciclo
Mg-Zr	0.5	323	1:2	1º ciclo
Mg-Zr	0.5	323	1:1	2º ciclo
Mg-Zr	0.5	323	1:1	3º ciclo

4.2.2. Influencia del catalizador utilizado en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona

Como se ha introducido anteriormente, los primeros ensayos tienen la finalidad de identificar el material más activo para la condensación aldólica de 5-HMF y acetona. Los resultados de estas reacciones se han obtenido utilizando una relación molar inicial 1:1 de 5-HMF: ACE (lo cual se corresponde con un exceso de acetona para la formación de C15),

323 K, 10 bares de nitrógeno y 0.5 g de catalizador. A continuación, se muestran una serie de figuras (Figs. 18-20) en las que se puede observar la evolución de la reacción.

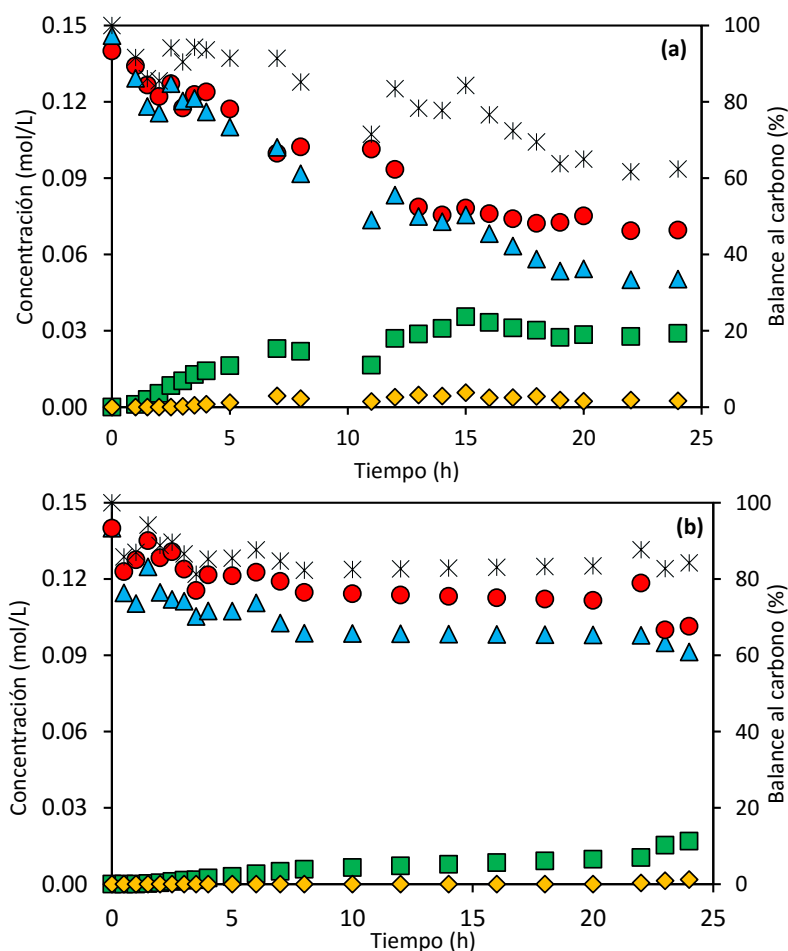


Fig. 18. Evolución temporal del balance al carbono y de las concentraciones de reactivos y productos en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K catalizada por distintos materiales: (a) Mg-Zr; (b) Mg-Al. Símbolos: (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9; (◆) C15; (*) balance al carbono.



Fig. 19. Muestras de reacción: (a) muestra inicial y muestras a las 24 h con distintos catalizadores: (b) Mg-Al y (c) Mg-Zr.



Fig. 20. Sólidos formados tras 24 horas de reacción.

Para una mejor interpretación de los resultados, en la Fig. 21 se muestra la comparativa de las conversiones, los rendimientos atómicos y los balances al carbono obtenidos con ambos materiales tras 24 horas de reacción. En esta figura se añaden los resultados tras contabilizar los productos adsorbidos (analizados por termogravimetría) y la formación de oligómeros (analizada por TPO).

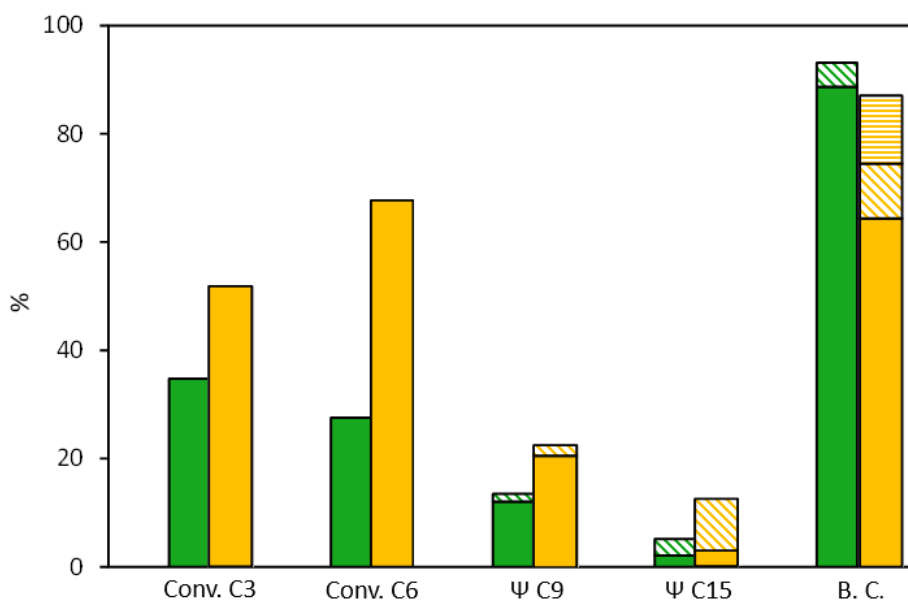


Fig. 21. Resultados finales en términos de conversión, rendimiento y balance al carbono tras 24 horas de reacción a 323 K utilizando Mg-Al (verde) y Mg-Zr (amarillo) como catalizadores. Los colores sólidos indican los resultados obtenidos en fase líquida, la zona con rayas oblicuas se corresponde con los resultados considerando la TG y la zona rayada horizontalmente muestra los resultados considerando los TPO.

Observando las *Figs. 20 y 21*, se puede afirmar que no hay reacciones secundarias, ya que sólo se obtienen los productos principales de reacción (C9 y C15). Durante los primeros 30 minutos el balance al carbono cae un 10 % mientras que durante las 24 horas el descenso es mucho más suave. Este hecho se explica por una posible adsorción de ambos reactivos sobre la superficie catalítica ya que en este periodo inicial no se aprecia la aparición significativa de productos de reacción. Esta hipótesis es congruente con los mecanismos genéricos de condensaciones aldólicas sobre catalizadores heterogéneos, en los que la reacción comienza tras una adsorción del reactivo sobre la superficie activa (O'Neill *et al.*, 2014).

Comparando todos los resultados de conversión y rendimiento atómico, el Mg-Zr presenta una mayor actividad catalítica, con rendimientos finales a C9 y C15 de 20.7 % y 2.9 %, respectivamente, mientras que los valores alcanzados con el Mg-Al son considerablemente inferiores, 12.1 % y 2.1 %, respectivamente. Estos resultados son congruentes con los valores finales de conversión de 5-HMF y acetona (68 % y 53.4 %, respectivamente con el Mg-Zr; 27.2 % y 31.8 %, con el Mg-Al). Si se compara la relación de conversiones C6/C3, se observa como para el Mg-Al, esta relación es menor que la unidad, indicando una clara dificultad para obtener el dímero; mientras que para el Mg-Zr se aproxima más a 2, valor teórico para la completa obtención del segundo condensado (el más interesante por su mayor capacidad calorífica).

El balance al carbono en fase líquida tras 24 horas para Mg-Al se mantiene en un 84.2 %, mientras que con el Mg-Zr desciende hasta un 60.7 %, indicando una mayor pérdida de materia analizada en la fase líquida. Este hecho, se corrobora con la masa de sólido recogida al final de la reacción: 0.6 g de sólido para Mg-Al y 1.6 g para Mg-Zr (cabe recordar que la masa inicial de catalizador era de 0.5 g en ambos casos). El balance al carbono en fase líquida de Mg-Zr desciende drásticamente debido a la formación de material sólido. Este hecho puede ser debido teóricamente a varias causas: posibles problemas de solubilidad del C15 o del C9 en el medio de reacción una adsorción de los aductos de condensación sobre la superficie del catalizador; o la posible oligomeración de C15.

Las limitaciones de solubilidad se han descartado mediante el cálculo de la solubilidad en agua de los dos aductos de condensación (C9 y C15) usando el método empírico propuesto por Meylan y colaboradores (Meylan *et al.*, 1996). La veracidad de este modelo se ha comprobado mediante la comparación de los valores obtenidos tras la aplicación del mismo y los valores reales de los compuestos comerciales (furfural y 5-HMF), obteniendo una desviación menor del 0.5 %. De acuerdo con esta metodología, la solubilidad en agua del C15 a 323 K es 0.0349 mol/L, este valor es diez veces mayor que la concentración máxima

observada en la fase líquida (0.0029 mol/L). En cuanto al C9, la solubilidad teórica es 1.3 mol/L, por lo que se descarta cualquier problema de solubilidad de este compuesto. Además, las limitaciones de solubilidad no se han observado en la condensación de furfural y acetona, a pesar de que la solubilidad en agua de los aductos de condensación son significativamente menores (0.06 y 0.002 mol/L, para el C8 y el C13, respectivamente). Como consecuencia, la precipitación de los aductos de condensación no se puede considerar como la razón principal de la formación de sólidos en las condiciones de operación.

La existencia de posible adsorción de los productos o posibles reacciones de oligomeración se ha estudiado analizando la fase sólida mediante análisis TPO y termogravimetría.

En la *Fig. 22* se observan pérdidas de masa a temperaturas inferiores a 400 K que se corresponden con la presencia de agua en los sólidos finales. Se obtienen principalmente dos picos, el primero de ellos a 522 K se corresponde con el C9 mientras que el segundo pico (700 K) es el C15. Estas temperaturas se corresponden con las temperaturas de ebullición del C9 y del C15 que se han obtenido a través del software *ChemDraw* por no disponer de patrones comerciales. Los valores de estas temperaturas se han comprobado utilizando el método empírico propuesto por Stein y Brown, obteniendo valores similares (523 K para el C9 y 703 K para el C15) (Stein y Brown, 1994). A través de estos ensayos y teniendo en cuenta la masa de sólido final, se puede calcular la concentración de C9 y C15 en el sólido. En la *tabla VIII*, se puede ver cómo varían las concentraciones de los productos de reacción teniendo en cuenta este proceso junto con el balance al carbono que mejora al incluir estos datos. Estos resultados confirman la existencia de una importante adsorción de los productos sobre la superficie del catalizador.

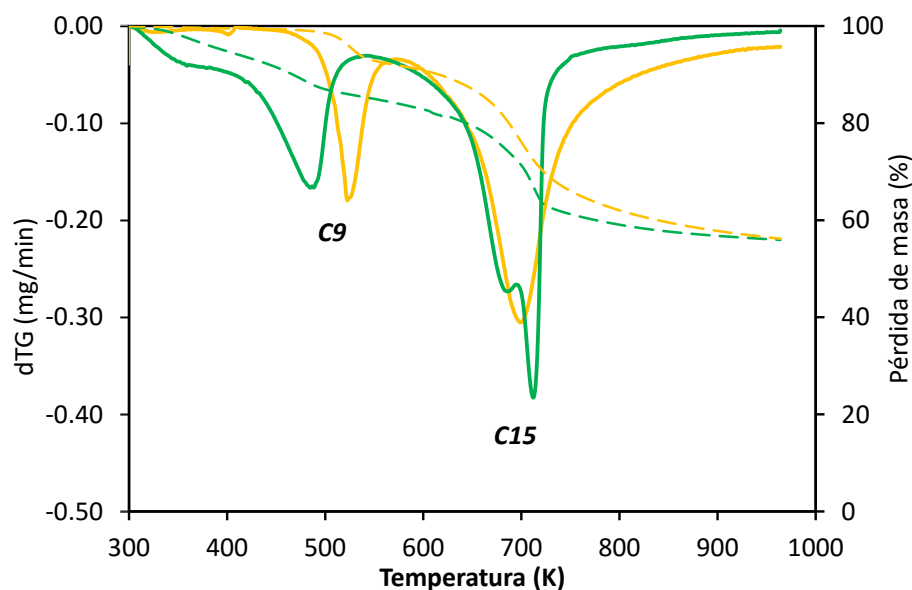


Fig. 22. Termograma obtenido en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K utilizando como catalizadores Mg-Zr (amarillo) y Mg-Al (verde). Las líneas rayadas representan la pérdida de la masa mientras que las líneas continuas representan la derivada de la masa.

Tabla VIII. Evolución de las concentraciones de C9 y C15 tras considerar el análisis termogravimétrico.

	[C9] (mol/L)		[C15] (mol/L)		B. C. (%)	
	Mg-Al	Mg-Zr	Mg-Al	Mg-Zr	Mg-Al	Mg-Zr
Fase líquida tras 24 h	0.0169	0.0289	0.0018	0.0025	84.2	60.7
Fase sólida	0.0020	0.0028	0.0026	0.0081	-	-
TOTAL	0.0188	0.0317	0.0043	0.0106	88.7	76.5

En el caso de Mg-Zr el balance al carbono sigue siendo muy bajo (76.5 %) por lo que no se puede descartar la presencia de oligómeros. Estos productos de elevados pesos moleculares son estables en atmósfera inerte por encima de 973 K (temperatura máxima que se puede alcanzar en el ensayo termogravimétrico), por lo que para detectarlos es necesario realizar un análisis en condiciones más reactivas que permitan desestabilizar estas estructuras a temperaturas que garanticen la estabilidad del material original. En concreto, ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO).

La Fig. 23 representa los resultados obtenidos en los análisis TPO normalizando la señal por masa de sólido analizada. En el caso del sólido obtenido en la reacción catalizada por Mg-Al, se descarta la deposición de oligómeros sobre la superficie del catalizador, no observándose señal a temperaturas superiores a 700 K. Por el contrario, en el caso de Mg-Zr se obtiene una señal intensa a temperaturas superiores, correspondiente a la eliminación de CO_2 por oxidación completa de los oligómeros. La combustión de C9 y C15 se produce a 625 y 730 K, respectivamente. Comparando áreas obtenidas en el TPO con análisis elementales y considerando que todo el carbono detectado por ICP es el carbono emitido como CO_2 en el TPO, se puede cuantificar la concentración de carbono a la que corresponde la señal de TPO, pudiendo introducir estos resultados en el balance al carbono global. En el caso del Mg-Zr se obtiene un área equivalente a 0.28 mol de CO_2/L . Considerando este ensayo, el balance al carbono mejora hasta el 84.4 %, lo que supone un 8 % del carbono inicial depositado como oligómeros sobre la superficie del catalizador. Todas estas variaciones de balances a carbono y rendimientos teniendo en cuenta el análisis termogravimétrico como los análisis TPO se resumen en la Fig. 21.

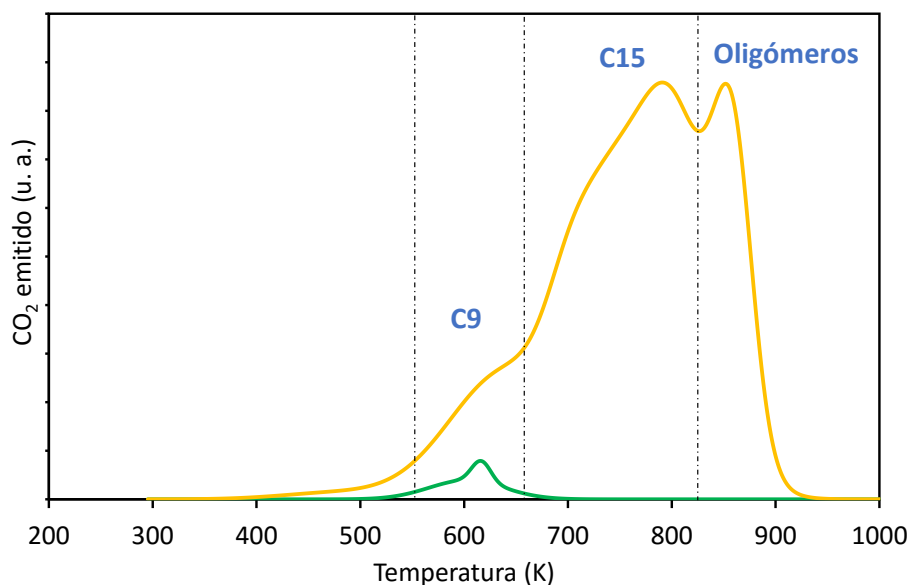


Fig. 23. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para Mg-Zr (amarillo) y Mg-Al (verde).

Como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de sólido obtenida tras 24 horas de reacción con Mg-Al es significativamente menor que con Mg-Zr. Sin embargo, los perfiles de TG son muy similares (Fig. 22). Se observan pequeñas diferencias en las temperaturas de descomposición de los productos que se pueden justificar por la formación de distintos isómeros en el medio de reacción. Teniendo en cuenta la presencia de enlaces dobles, se pueden formar dos estereoisómeros correspondientes al primera aducto de condensación

(cis y trans) y tres del segundo (dobles cis, cis-trans y trans doble). Todos los estereoisómeros de un mismo compuesto se han cuantificado de manera conjunta en los resultados analíticos para una mejor comprensión, pero se pueden distinguir claramente en los análisis GC-FID (diferentes tiempos de retención) y TG (temperaturas de descomposición ligeramente diferentes). El cis-C9 es el primer aducto obtenido con ambos materiales (Mg-Al y Mg-Zr), pero la distribución de isómeros cis/trans depende en gran medida del tipo de material utilizado, siendo la concentración del isómero cis casi insignificante con Mg-Zr, pero relevante con Mg-Al. Se produce un comportamiento análogo con el segundo aducto (C15). Por otra parte, los isómeros trans son más estables que los cis, debido a que poseen una mejor distribución electrónica. Como consecuencia, estos isómeros son más estables y sus temperaturas de descomposición son ligeramente superiores a las mismas temperaturas de los cis. Esta discusión se ha basado en resultados anteriores en la condensación de furfural y acetona y están refrendados por análisis de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) (Faba *et al.*, 2012).

En cuanto a la comparación en términos de área bajo los picos, la relación de C9/C15 es mayor con Mg-Al que con el Mg-Zr. Este resultado coincide con la hipótesis de que se necesita el isómero trans-C9 para que la reacción pueda continuar. La superficie de Mg-Al es mayor que la superficie de Mg-Zr y además tiene sitios activos más fuertes (véase la *Tabla VI*) lo que estabiliza el isómero cis, limitando la actividad de este material por adsorción superficial. Además, la poca cantidad de C15 formada queda adsorbida en la superficie catalítica.

Para comprobar si los resultados obtenidos son los máximos posibles, se han llevado a cabo reacciones manteniendo las mismas condiciones iniciales que las dos anteriores pero aumentando el tiempo de reacción hasta 96 horas. De esta forma, se puede comprobar si, eliminando posibles limitaciones por falta de tiempo para reaccionar, las concentraciones de los productos están condicionadas por agotamiento de reactivos o si alcanzan equilibrios y los rendimientos alcanzados representan el estado estacionario. Para el caso de Mg-Al, tras 96 horas de reacción, se alcanza unas conversiones de 5-HMF y acetona de 53.8 y 28.6 % respectivamente, juntos con unos rendimientos a C9 y C15 de 20.2 y 6.6 % con un balance al carbono similar (85.6 %). Para Mg-Zr las conversiones de 5-HMF y acetona obtenidas tras el mismo periodo de tiempo son 89.3 y 59.9 %, los rendimientos finales a C9 y C15 considerando la termogravimetría ascienden a 13.6 y 25.9 % respectivamente. El balance al carbono incluyendo la TG desciende a 59.7 % pero si se incluye la presencia de depósitos carbonosos asciende a 87.4 %. En ambos casos, los perfiles de concentración tanto para reactivos como para productos se mantienen constantes a partir de las 96 horas, sin que se forme C9 o C15 a pesar de que queden reactivos por reaccionar. Estos resultados concuerdan con la

existencia de un equilibrio de retro-aldolización en ambos pasos, propuesto anteriormente en la condensación aldólica de furfural y acetona (Faba *et al.*, 2012). Se puede concluir que el Mg-Al no es lo suficientemente activo como para formar C15 en cantidades representativas, de manera que la etapa de formación de C9 es más más limitante que para el caso de Mg-Zr.

Como conclusión de estos estudios, se determina que el Mg-Zr es el catalizador más activo en las condiciones de operación planteadas, no sólo por las elevadas conversiones obtenidas, sino por los rendimientos a C15 alcanzados.

4.2.3. Estudio de la estabilidad de los catalizadores (Mg-Al y Mg-Zr)

En términos generales, hay dos diferentes causas de desactivación de los catalizadores durante la condensación aldólica: bloqueo de los centros activos por deposición de los compuestos formados (analizado en el apartado anterior, bien sea C9 y C15 u oligómeros) y la posible lixiviación de los metales del catalizador al medio acuoso. En el caso de que esto ocurriera, la pérdida de catálisis heterogénea podría coincidir con una posible catálisis homogénea, no deseable debido a todos los problemas derivados de la catálisis en fase líquida (comentados anteriormente) y la posible coexistencia de dos mecanismos de reacción diferentes, dificultando el control de la reacción.

La posibilidad de lixiviación de fase activa se estudió mediante análisis ICP-MS de la fase líquida obtenida tras 24 horas de reacción en las condiciones mencionadas en el apartado anterior (323 K, 10 bar de N₂). Los resultados obtenidos se corresponden con una lixiviación del 0.89 y 0.005 % de Mg y Al, respectivamente, con el catalizador Mg-Al, mientras que para el Mg-Zr 1.3 y 0.001 % de Mg y Zr, respectivamente. Por lo tanto, se descarta la lixiviación de los catalizadores en el medio de reacción como proceso relevante, no teniendo lugar la catálisis homogénea. Los resultados obtenidos por ICP son congruentes con las medidas de pH, que se mantiene prácticamente constante durante las 24 horas. Inicialmente, el pH de la reacción fue de 4.04, con una nula evolución en el caso del Mg-Al (3.89 tras 24 horas), y con un ligero ascenso en el caso del Mg-Zr (5.5 tras 24 horas). El ligero ascenso en el caso del Mg-Zr es congruente con la formación de hidróxidos del Mg y Zr lixiviado, mientras que en el caso del Mg-Al, los hidróxidos del Mg se compensan con la acidez producida por la lixiviación del Al.

Tal y como se comentó anteriormente, la otra causa principal de desactivación de catalizadores básicos es el bloqueo de centros activos debido a la adsorción permanente de material carbonoso. Esta posibilidad se estudió analizando los resultados de TPO de los

catalizadores usados. Tal y como se comentó en el apartado anterior, los perfiles de TPO muestran una elevada área correspondiente al CO₂ obtenido por oxidación de la materia carbonosa depositada sobre el catalizador. Considerando las elevadas señales obtenidas en los análisis TPO, se puede considerar que la causa principal de desactivación es la deposición de distintos productos. Para comprobarlo, es necesario realizar un segundo y tercer ciclo de reacción, en donde se utiliza como catalizador en cada caso los sólidos recogidos en el ciclo anterior, filtrado pero sin someterlo a ningún tratamiento de regeneración. Estos estudios se llevaron a cabo con los catalizadores de Mg-Zr y Mg-Al, a 323 K con relación inicial de reactivos 1:1. Los resultados finales se recogen en la *tabla IX*.

Tabla IX. Comparación de los resultados obtenidos tras el primer, segundo y tercer ciclo de reacción de condensación aldólica tras 24 horas.

	Fase líquida					Fase sólida			
	Conversión (%)		Ψ (%)		B. C. (%)	Ψ (%)		B.C. (%)	
	Acetona	5-HMF	C9	C15		C9	C15		
	1 ^{er} ciclo	53.4	68.0	20.7	2.9	60.7	22.7	14.2	86.7
Mg-Zr	2 ^o ciclo	47.3	51.8	20.4	4.7	77.0	-	-	-
	3 ^{er} ciclo	33.0	40.2	24.5	1.6	88.4	15.5	9.4	92.7
	1 ^{er} ciclo	31.8	27.2	12.1	2.1	84.2	13.5	5.2	88.7
Mg-Al	2 ^o ciclo	31.7	10.6	2.2	0	84.0	-	-	-
	3 ^{er} ciclo	7.5	8.4	0	0	91.8	-	-	-

Las conversiones obtenidas con Mg-Zr indican que no hay una desactivación relevante durante los dos primeros ciclos, mientras que estas conversiones disminuyen casi 17 % en el tercer ciclo. Los análisis de TG y TPO (*Figs. 24 y 25*) indican que la pérdida parcial de actividad se debe a la obstrucción de algunos de los centros activos por la continua adsorción de los aductos de condensación sobre la superficie catalítica. Los resultados de TG obtenidos después del primer y tercer ciclo fueron similares, con una cantidad similar de C15 adsorbido y sólo se observa un ligero incremento en la adsorción de C9. Estos resultados son congruentes con el bloqueo de algunos centros activos; haciendo más difícil la segunda condensación (este paso necesita que haya más superficie libre para permitir la interacción entre el C9 y una segunda molécula de 5-HMF). Los perfiles TPO corroboran que no hay reacciones secundarias en los ciclos consecutivos, ya que no se observan picos a temperaturas más altas que podrían sugerir otras reacciones de oligomerización. Cuando

también se considera en fase sólida (la adición de los resultados de los análisis TG a los obtenidos en fase líquida), estos rendimientos finales aumentan hasta 23 y 14.2 %, para C9 y C15, respectivamente. Por otro lado, el Mg-Al muestra un comportamiento mucho más drástico, se observa como en el segundo ciclo ya no se forma C15 y muy poca cantidad de C9. En el tercer ciclo este catalizador se encuentra totalmente desactivado, sin formación de productos de reacción. La adsorción permanente del isómero cis del C9 puede ser la causa principal de esta desactivación.

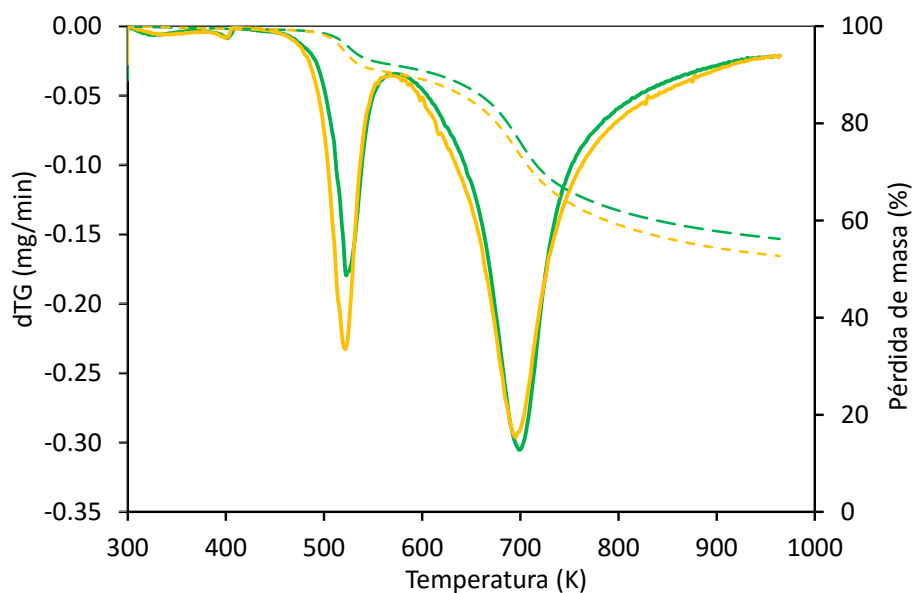


Fig. 24. Termograma obtenido en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K con Mg-Zr, relación inicial de 5-HMF: Ace 1:1, las líneas verdes se corresponden con el primer ciclo de reacción mientras que las amarillas describen el tercer ciclo. Las líneas rayadas representan la pérdida de la masa mientras que las líneas continuas representan la derivada de la masa.

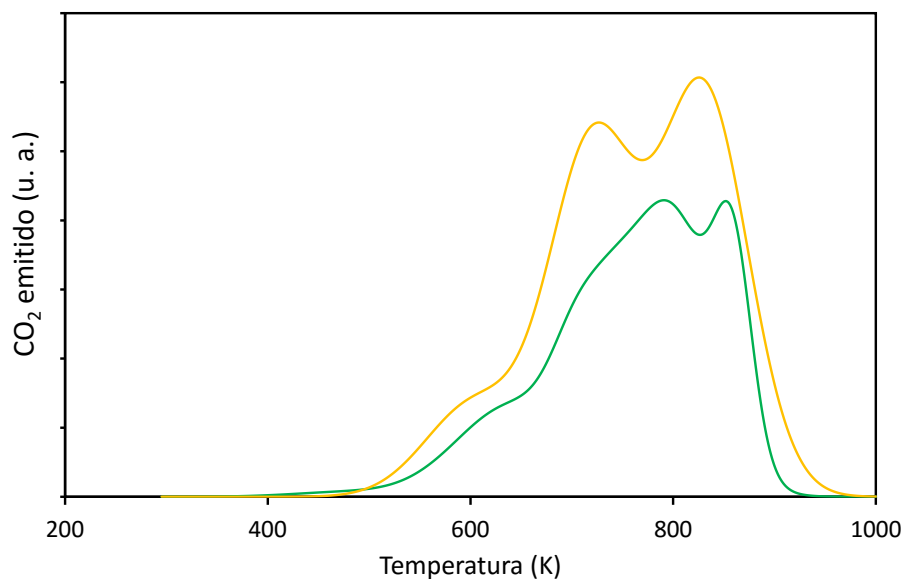


Fig. 25. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales de Mg-Zr: primer ciclo (verde) y tercer ciclo de reacción (amarillo).

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. La desactivación de Mg-Zr está relacionada con el bloqueo de los sitios activos por la adsorción permanente de productos de condensación, no existiendo una contribución significativa de reacción homogénea por lixiviación del catalizador.

4.2.4. Influencia de la masa de catalizador en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona

De acuerdo con los resultados anteriores, en los que se observaba una elevada adsorción de los productos de reacción sobre la superficie catalítica y, teniendo en cuenta que la adsorción es un fenómeno directamente ligado a la superficie disponible, se llevan a cabo experimentos en los que se varía la masa de catalizador (Mg-Zr) para estudiar la influencia de este fenómeno en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona. Como se especificó anteriormente, se hacen experimentos con 0.5, 0.25 y 0.1 g de catalizador, manteniendo el resto de condiciones de las reacciones anteriores: temperatura de operación de 323 K, relación de reactivos 1:1 (5-HMF: ACE) y tiempo de reacción es de 24 horas. Los perfiles en los que se muestra la evolución de la concentración tanto de reactivos como de productos cuando se utilizan 0.5, 0.25 y 0.1 g de Mg-Zr se pueden consultar en el Anexo. Asimismo, en la Fig. 26 se muestran los resultados obtenidos en términos de conversión, rendimientos atómicos para C9 y C15 y balances al carbono considerando tanto la fase líquida, la TG y los

análisis TPO. En la *Fig. 27* se muestra una comparativa de los resultados obtenidos a partir de la TG para las distintas cargas de catalizador. Por otro lado, en la *Fig. 28* se presentan los resultados de los análisis TPO para las tres cargas de catalizador utilizadas.

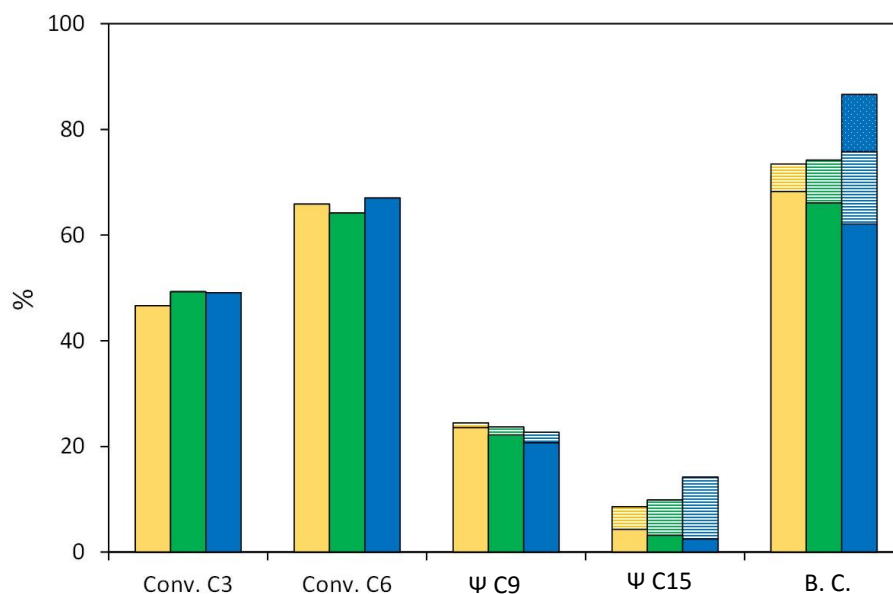


Fig. 26. Resultados finales en términos de conversión, rendimiento atómico y balance al carbono tras 24 horas de reacción a 323 K utilizando distintas masas de Mg-Zr; 0.1 g (amarillo), 0.25 g (verde) y 0.5 (azul). Los colores sólidos se corresponden con los resultados obtenidos en fase líquida, la zona rayada horizontalmente indica los resultados considerando la TG y la zona punteada muestra los resultados considerando los TPO.

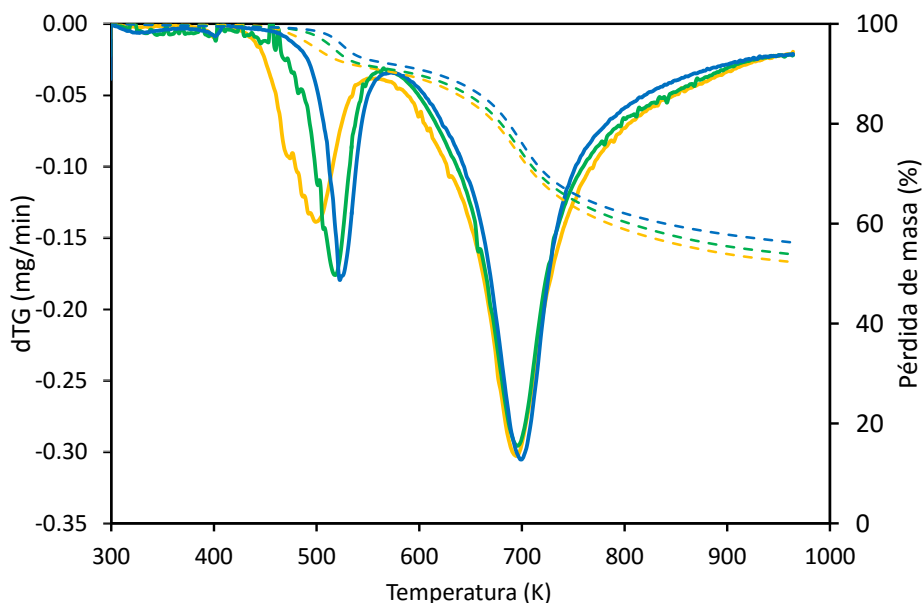


Fig. 27. Termogramas obtenidos para distinta carga de Mg-Zr: 0.5 g (azul), 0.25 g (verde), 0.1 g (amarillo) en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona a 323 K y relación inicial de reactivos 1:1. DTG se corresponde con las líneas continuas mientras que la pérdida son las líneas discontinuas.

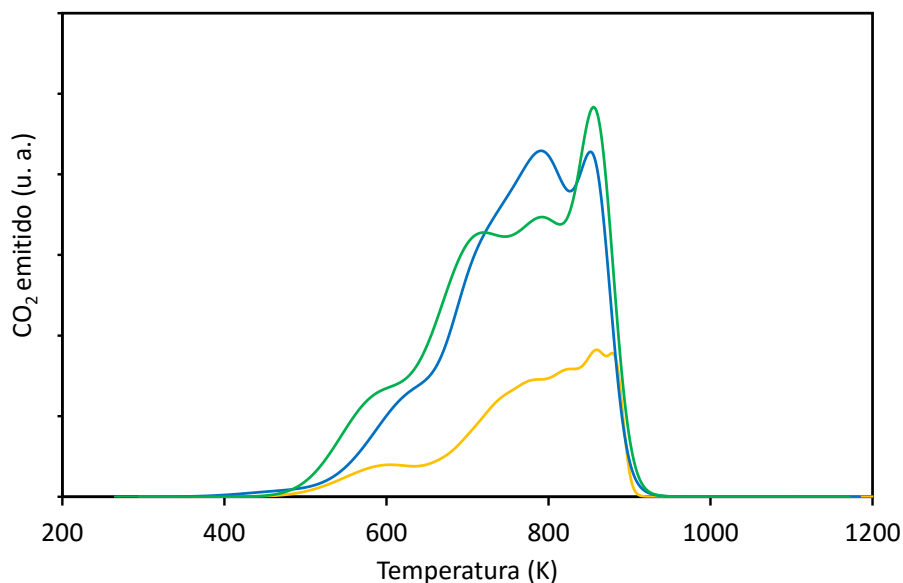


Fig. 28. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para 0.5 (azul), 0.25 (verde) y 0.1 (amarillo) g de Mg-Zr.

No se observan diferencias significativas en cuanto a la evolución de las concentraciones de reactivos y productos en la fase líquida al variar la carga de catalizador. Comparando los resultados de 0.5 y 0.1 g de catalizador, se observa una diferencia del 3 % en la conversión de 5-HMF mientras que la diferencia para la conversión de acetona es de un 4 %. Asimismo, la conversión de acetona es prácticamente la misma en el caso de 0.25 y 0.5 g de Mg-Zr, mientras que la diferencia en la conversión de 5-HMF es de un 6 %. Los rendimientos a C9 y C15 en fase líquida aumentan siempre que la carga de catalizador disminuye (hay menos superficie disponible para que se produzca de adsorción de estos productos sobre la superficie del catalizador), suceso que ocurre al contrario si se consideran los análisis termogravimétricos.

Comparando los resultados de las dos fases, se puede concluir que al variar la masa de catalizador no se observan grandes cambios en la primera condensación (formación de C9) ya que los rendimientos son muy parecidos en los tres casos. Sin embargo, cuando se utiliza como masa de catalizador 0.5 g el rendimiento a C15 aumenta desde un 2.6 hasta un 12.6 % (con las otras cargas no se supera el 10 % a C15), también se recoge más masa de sólido final en este último caso (1.6 g) en comparación con las masas obtenidas para las otras cargas (0.88 g para 0.25 g de catalizador y 0.65 g para 0.1 g de Mg-Zr). Estos resultados indican que se necesita una superficie mínima para mejorar la adsorción de C9 y producir la segunda condensación (formación de C15). Por otro lado, en los ensayos de TPO sólo se aprecia la formación de oligómeros cuando se emplean más de 0.25 g de Mg-Zr confirmando que el C15 es el precursor de estos depósitos. Se obtienen las mismas temperaturas de

oxidación con las distintas cargas catalíticas lo que indica que no tengan lugar distintos procesos de oligomeración al variar este parámetro.

Como conclusión, se observa que la carga catalítica óptima es 0.5 g de Mg-Zr ya que es el caso práctico en el que mayores rendimientos a C15 se obtienen, no observándose diferencias apreciables en el rendimiento a C9.

4.2.5. Influencia de la temperatura de reacción en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona

Como consecuencia de los resultados anteriores, el siguiente paso es estudiar la influencia de la temperatura en la reacción de condensación aldólica con el fin de valorar qué fenómeno tiene mayor peso sobre el rendimiento final: la menor formación de sólido a menores temperaturas o el aumento de la solubilidad de los productos de reacción al aumentar la temperatura. Las reacciones se llevaron a cabo con 0.5 g de Mg-Zr, relación inicial de 5- HMF:Ace 1:1 y a distintas temperaturas: 303, 323 y 343 K. No se han considerado temperaturas superiores por varios motivos: al aumentar la temperatura aumenta la presencia de reacciones secundarias y por otro lado, el interés práctico de este tipo de soluciones tecnológicas radica en conseguir las transformaciones con el menor coste energético posible. En el *Anexo* se pueden consultar los distintos perfiles de concentración y balance al carbono en fase líquida para las diferentes temperaturas de operación. Los resultados obtenidos en términos de rendimientos atómicos a C9 y C15, junto con conversiones y balance al carbono teniendo en cuenta tanto la fase líquida, sólida y los análisis TPO se pueden observar en la *Fig. 29*. La comparativa de los análisis cuantitativos de TG se puede observar en la *Fig. 30* mientras que los resultados de los análisis TPO se presentan en la *31*.

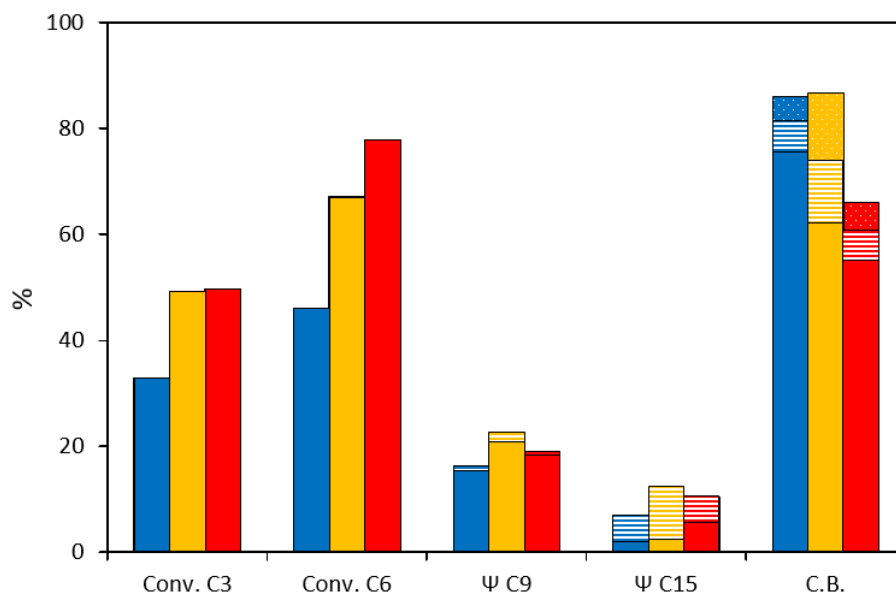


Fig. 29. Resultados finales en términos de conversión, rendimiento atómico y balance al carbono tras 24 horas de reacción utilizando 0.5 de Mg-Zr y distintas temperaturas; 303 K (azul), 323 K (amarillo) y 343 K (rojo). Los colores sólidos se corresponden con los resultados obtenidos en fase líquida, la zona rayada horizontalmente indica los resultados considerando la TG y la zona con puntos muestra los resultados considerando los TPO.

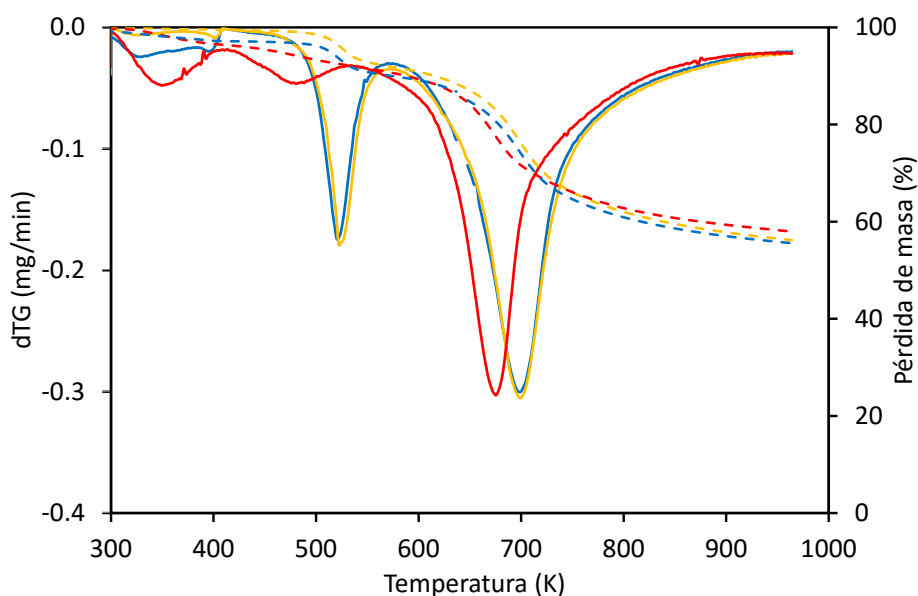


Fig. 30. Termogramas obtenidos para distintas temperaturas de operación utilizando 0.5 g de Mg-Zr: 323 K (amarillo), 343 K (rojo), 303 K (azul) en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona con relación inicial de reactivos 1:1. DTG se corresponde con las líneas continuas mientras que la pérdida de la masa correspondiente a las distintas temperaturas se corresponde con las líneas discontinuas.

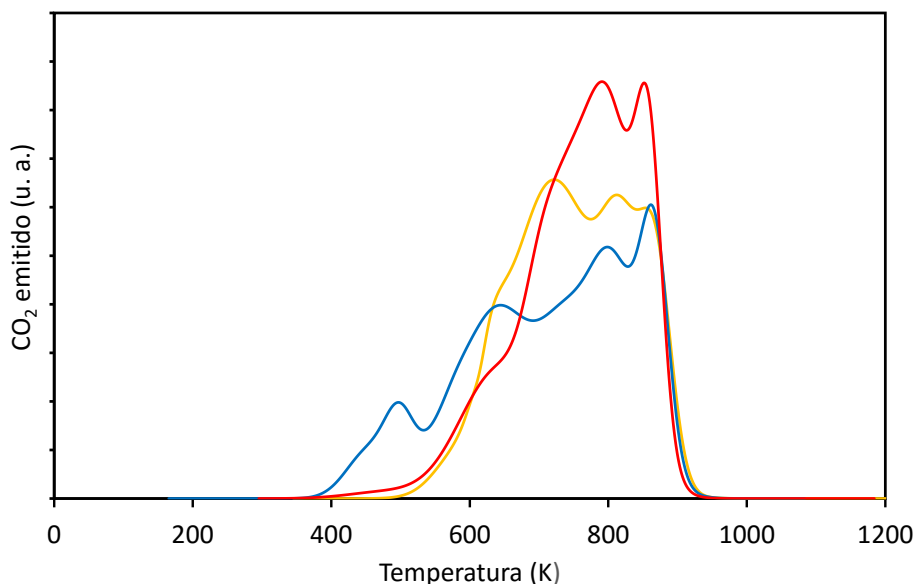


Fig. 31. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para 0.5 g de Mg-Zr a distintas temperaturas: 343 K (rojo), 323 K (amarillo) y 303 K (azul).

Como era de esperar, las conversiones aumentan al aumentar la temperatura, siendo más pronunciado el incremento en la conversión de 5-HMF. La conversión de acetona se incrementa desde un 32.9 % a 303 K, hasta un 49.8 % a 343 K (muy parecido al valor de 323 K) mientras que la del 5-HMF aumenta desde un 45.9 hasta un 77.8 % en el mismo intervalo de temperaturas. En este caso, la conversión de 5-HMF a 323 K es intermedia, 65.5 %. Sin embargo, estas variaciones en las conversiones de los reactivos no están relacionadas directamente con un aumento en el rendimiento a los productos de reacción. En el caso del C9, sólo hay un 3 % de diferencia en el rendimiento considerando 303 y 343 K, se obtiene el máximo rendimiento de C9 en las condiciones intermedias de temperatura (323 K) 20.1 %. El efecto positivo de incrementar la temperatura se observa en el rendimiento a C15 en fase líquida, aumentando desde un 2.0 % (303 K) y un 2.7 % (323 K) hasta un 5.5 % (343 K). Aun así, estos valores son demasiado bajos y no se corresponden con las variaciones en los valores de las conversiones. El efecto de la temperatura también se relaciona con la cantidad de sólido final obtenido tras 24 horas y los análisis TPO. El balance al carbono en fase líquida a 343 K es muy bajo (55.2 %) mientras que a 303 K tiene un valor de 75.6 %. Observando la *Fig. 30*, los perfiles de la TG tanto para 303 y 323 K son similares observándose en ambos dos picos de descomposición de C9 y de C15. Para el caso de 343 K, la situación es diferente; se observan picos desconocidos de posibles productos de reacción no deseados y un posible pico de un isómero de C15 a temperaturas algo inferiores a las previstas. Considerando los análisis cuantitativos de TG, los rendimientos a C9 y C15 a 303 K son, respectivamente, 16.1 y 7.1 %; mientras que para 343 K ascienden a 19 y 10.5 %, respectivamente. Los balances al carbono en las reacciones de 303 K y 343 K ascienden a

81.6 y 60.9 %, respectivamente. Considerando, los análisis TPO la mayor formación de oligómeros se presenta a la temperatura intermedia de 323 K (8 %), mientras que en los casos de 303 K y 343 K se forma respectivamente 5.2 y 6.1 % de coque. Estos resultados muestran que la temperatura de 343 K es demasiado alta para tenerse en cuenta ya que se producen reacciones secundarias de degradación (aunque se considere la formación de oligómeros, el balance al carbono final obtenido para esta temperatura es de un 67 %). Por otro lado, 303 K es una temperatura demasiado baja para poder llegar a formar C15 en concentraciones significativas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la temperatura óptima de operación es de 323 K consiguiendo un rendimiento global a productos de un 37 %.

4.2.6. Influencia de la relación inicial de concentración de reactivos (5-HMF: Ace) en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona

Para comprobar la influencia de la relación de reactivos en la mezcla inicial, se han estudiado tres diferentes relaciones de 5-HMF:Ace, considerando condiciones estequiométricas y de exceso de ambos reactivos (1:2 y 2:1). Los perfiles obtenidos tras 24 horas de reacción a 323 K con 0.5 g de Mg-Zr se muestran en el *Anexo*. La comparativa con los resultados finales en términos de conversiones, rendimientos atómicos a C9 y C15 y balance al carbono teniendo en cuenta la fase líquida, la fase sólida (TG) y los análisis TPO se muestra en la *Fig. 32*. Mientras que la comparativa de los análisis cuantitativos de TG se muestra en la *Fig. 33* y los resultados de los análisis TPO en la *34*.

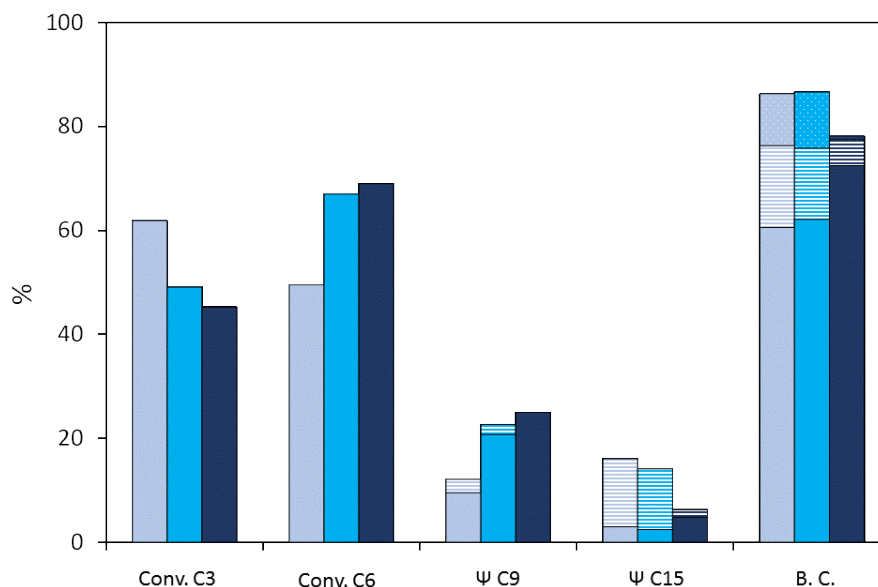


Fig. 32. Resultados finales en términos de conversión, rendimiento atómico y balance al carbono tras 24 horas de reacción a 323 K utilizando 0.5 de Mg-Zr y distintas relaciones iniciales 5-HMF: Ace; 2:1 (azul claro), 1:1 (azul intermedio) y 1:2 (azul oscuro). La zona con colores sólidos se corresponde con los resultados obtenidos en fase líquida, la zona rayada indica los resultados considerando la TG y la zona punteada muestra los resultados considerando los TPO.

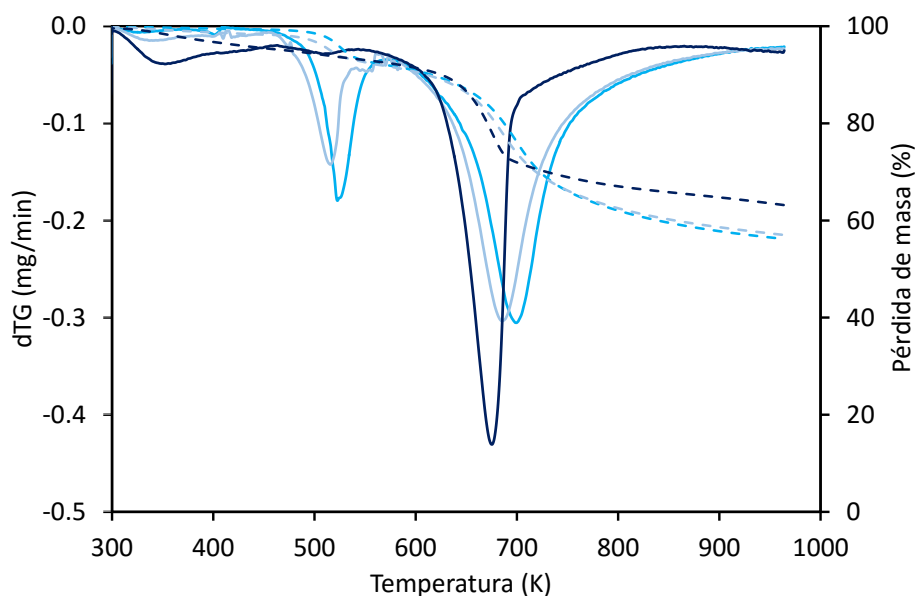


Fig. 33. Termogramas obtenidos para distintas relaciones iniciales 5-HMF: Ace utilizando 0.5 g de Mg-Zr a 323 K; 2:1 (azul claro), 1:1 (azul intermedio), 1:2 (azul oscuro) en la condensación aldólica del 5-HMF y acetona. DTG se corresponde con las líneas continuas mientras que la pérdida de la masa correspondiente a las distintas temperaturas se corresponde con las líneas discontinuas.

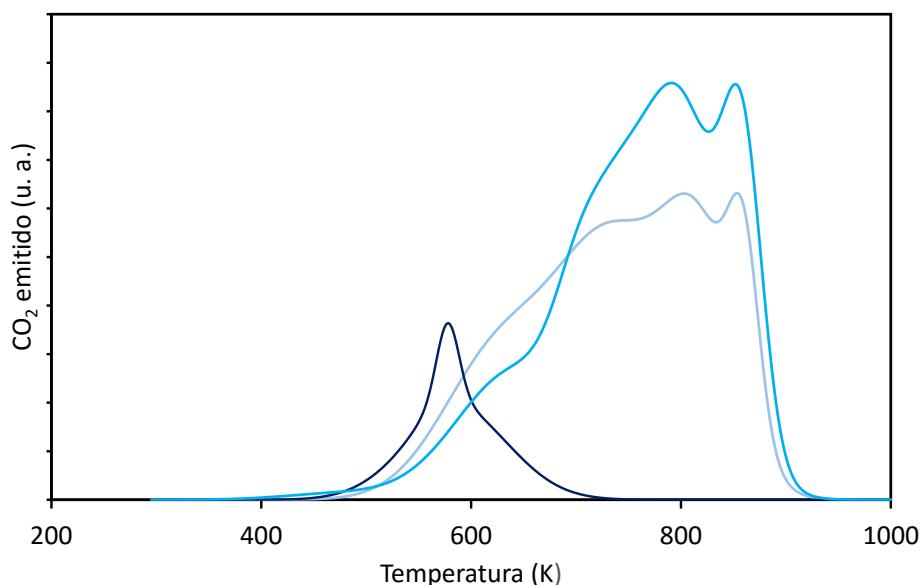


Fig. 34. Espectros obtenidos tras realizar los ensayos TPO a los sólidos finales para 0.5 g de Mg-Zr a 323 K con distintas relaciones molares (5-HMF: Ace): 1:1 (azul intermedio), 2:1 (azul claro) y 1:2 (azul oscuro).

Como cabría esperar, la conversión del 5-HMF alcanza valores superiores al 80 % cuando se trabaja en exceso de acetona (1:2). La evolución de la conversión de acetona no está del todo clara, finalmente alcanza un valor del 62 % cuando se trabaja en estas condiciones. Considerando exclusivamente la fase líquida, los rendimientos a los productos aumentan en exceso de acetona, principalmente en el caso de C9 que alcanza un valor de rendimiento del 25 %. Si se analizan los resultados considerando la TG, el exceso de acetona mejora la solubilidad de C9 y C15: no hay señal de C9 y el área del pico de C15 es más pequeña en comparación con otros análisis. La mayor solubilidad justifica un aumento en la actividad del catalizador (una menor cantidad de sólido se forma en estas condiciones por lo que el bloqueo de los centros activos por deposición es menor).

Las condiciones óptimas se deben escoger analizando tanto la fase sólida como la líquida. Los resultados después de 24 horas cuando se considera los análisis de TG, muestran rendimientos más elevados cuando se trabaja en exceso de 5-HMF (16.1 %), mientras sólo el 6 % se obtiene en exceso de acetona. Sin embargo, si se consideran los dos productos de reacción juntos, mejores resultados se obtienen en condiciones equimolares, consiguiendo un rendimiento global del 37 % mientras que el 28.1 % se alcanza cuando se trabaja en exceso de 5-HMF. El exceso de acetona se descarta ya que el 80 % del rendimiento global se corresponde con la primera condensación. Para poder seleccionar las condiciones óptimas, se analizan los resultados de TPO. Cuando se trabaja con una relación inicial de 1:2 (exceso de acetona) se descarta ningún proceso de oligomeración pero sí se observan

reacciones secundarias (considerando el trabajo previo (Faba *et al.*, 2012), podría ser autocondensación de acetona). Los balances al carbono finales obtenidos en relaciones equimolares o en exceso de 5-HMF son muy similares (muy cercanos al 87 %), obteniendo en ambos casos aproximadamente un 10 % de oligómeros

Estos resultados son diferentes a los que se obtienen en la condensación aldólica de furfural y acetona previamente publicados por este grupo de investigación (Faba *et al.*, 2012). En ese caso, las condiciones equimolares eran las óptimas para maximizar el rendimiento a C13 mientras que un exceso de furfural favorecía un rendimiento global a C8 y C13 más elevado (Faba *et al.*, 2012). Estas diferencias son congruentes ya que el 5-HMF interactúa en mayor medida con la superficie catalítica en comparación con el furfural.

Los resultados obtenidos no son concluyentes, se debe llegar a una situación de compromiso: si se desea un rendimiento global alto se debe seleccionar una relación inicial de reactivos 1:1, mientras que si se quiere obtener el máximo rendimiento a C15 se debe trabajar en exceso de 5-HMF.

4.2.7. Estudio del mecanismo de reacción en fase líquida

Con el fin de proponer un mecanismo de reacción que se ajuste a los resultados obtenidos en las secciones anteriores, se muestra en la Fig. 35 la evolución de las selectividades en función de la conversión de 5-HMF, cuando se utiliza Mg-Zr como catalizador.

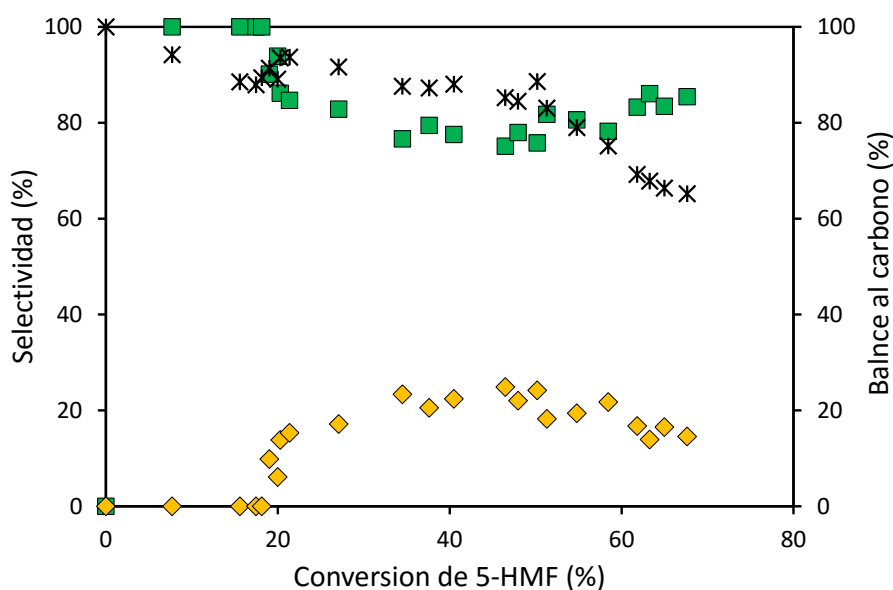


Fig. 35. Evolución de las selectividades de los principales productos de reacción en función de la conversión de 5-HMF cuando se utilizan 0.5 g de Mg-Zr a 323 K. Símbolos: (■) C9; (♦) C15; (*) balance al carbono.

De acuerdo con estos resultados, el C9 se identifica como el primer producto de condensación, con un 100 % de selectividad con bajas conversiones. Se necesita un 20 % de conversión de 5-HMF para observar la presencia del segundo aducto (C15), aumentando su selectividad simultáneamente con el descenso de la del C9. Para conversiones más altas, la selectividad de C15 disminuye debido a la oligomerización de este compuesto en precursores de coque, como se justificó anteriormente.

Estas evoluciones son congruentes con el mecanismo de reacción propuesto anteriormente para la condensación aldólica de furfural y acetona (Faba *et al.*, 2012). Teniendo en cuenta este mecanismo de reacción, la capacidad de los catalizadores para abstraer el protón α de la acetona es determinante para que la reacción comience formando un carbanión que ataca al grupo carbonilo de la molécula de 5-HMF adsorbida en un centro activo contiguo. Como consecuencia de este ataque se forma un intermedio β -hidroxil-cetona. Sin embargo, este intermedio nunca se observa en el transcurso de la reacción debido a que es muy inestable y sufre una rápida rehidratación, formando el aducto de condensación. Al mismo tiempo, el agua presente en el medio regenera los centros activos de la superficie catalítica. De igual forma, el C15 se obtiene a partir de la abstracción del protón α de la molécula de C9, formando el carbanión que ataca al grupo carbonilo de otra molécula de 5-HMF. El mecanismo de esta reacción se puede observar en la Fig. 36.

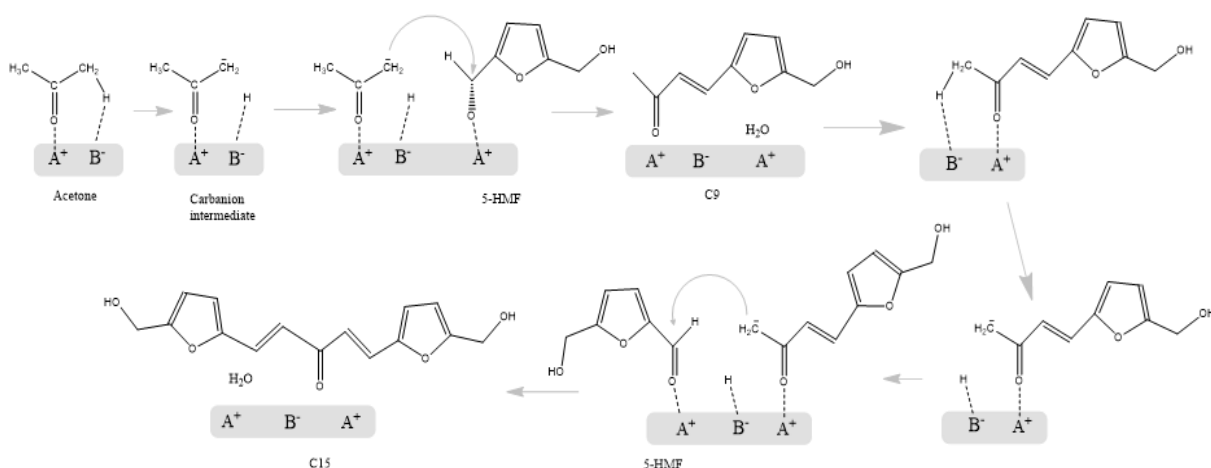


Fig. 36. Esquema de mecanismo de reacción de la condensación aldólica de 5-HMF y acetona.

Con los datos obtenidos en las secciones previas y de acuerdo al mecanismo propuesto, se puede desarrollar un modelo cinético que complete el estudio de la reacción. La cinética real debe considerar tanto la cinética de la reacción química (cinética intrínseca), como la transferencia de materia de los reactivos desde la fase en la que se encuentran al ser añadidos al reactor hasta el interior de los poros del catalizador y de todos los productos desde el interior del catalizador hacia sus fases respectivas.

Se considera el modelo de reactor discontinuo agitado en suspensión. El modelo debe considerar, además, los posibles efectos térmicos. En este aspecto, se considera que se está utilizando un modelo ideal de mezcla perfecta, y que la agitación empleada a lo largo de todo el proceso es muy enérgica. Cabe destacar que la reacción de aldolización es ligeramente exotérmica (Vollhardt y Schore, 2014) pero la dilución de la reacción es suficiente como para considerar que la liberación de energía es fácilmente asimilable por el sistema sin implicar cambios significativos en la temperatura de la masa reaccionante. Además, la carga de catalizador es relativamente elevada, lo que añade inercia térmica al sistema.

Se han probado distintos modelos cinéticos obteniendo los mejores resultados con el que se propone a continuación. Ambos productos de reacción (C9 y C15) se obtienen considerando una dependencia de primer orden respecto a la concentración del compuesto que sufre la enolización (acetona y C9, respectivamente) y asumiendo una dependencia de orden cero respecto al 5-HMF, que se considera completamente adsorbido sobre la superficie del catalizador (k_1 y k_2). Se asumen etapas de equilibrio en ambos pasos por lo que se definen las constantes cinéticas de las reacciones inversas (k_{-1} y k_{-2}). La adsorción de los dos aductos de condensación (C9 y C15) y su posible oligomerización por reacciones secundarias se refleja añadiendo dos constantes cinéticas de pseudo-primer orden (k_{D9} y k_{D15}) así como la adsorción inicial del 5-HMF (k_{D6}). El modelo cinético se resume en las ecuaciones 9-12. La identificación de las constantes cinéticas se puede realizar en la Fig. 37.

$$\frac{d(C3)}{dt} = -k_1 \cdot C3 + k_{-1} \cdot C9 \quad [9]$$

$$\frac{d(C6)}{dt} = -k_{D6} \cdot C6 - k_1 \cdot C3 + k_{-1} \cdot C9 - k_2 \cdot C9 + k_{-2} \cdot C15 \quad [10]$$

$$\frac{d(C9)}{dt} = k_1 \cdot C3 - k_{-1} \cdot C9 - k_2 \cdot C9 + k_{-2} \cdot C15 - k_{D9} \cdot C9 \quad [11]$$

$$\frac{d(C15)}{dt} = k_2 \cdot C9 - k_{-2} \cdot C15 - k_{D15} \cdot C15 \quad [12]$$

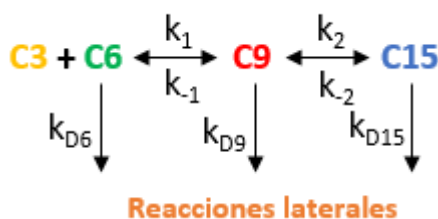


Fig. 37. Identificación de las constantes cinéticas para el modelo cinético propuesto para la condensación aldólica de 5-HMF y acetona.

El modelo utilizado se aplicó mediante el software SCIENTIST, con un ajuste estadístico de los datos experimentales basados en el método de mínimos cuadrados. Tradicionalmente este método es considerado el más fiable para la estimación de los

parámetros de ajuste. El algoritmo de minimización utilizado por el programa ha sido el de Powell, considerado el más adecuado cuando se trata de ajustar sistemas de ecuaciones no lineales, como son las que contiene el modelo. En la *Fig. 38* y en el *Anexo* se puede observar la buena correspondencia entre los datos experimentales y los propuestos por el modelo cinético supuesto. Por su parte, en la *tabla X* se pueden consultar las distintas constantes cinéticas normalizadas por masa de catalizador obtenidas tras ajustar los datos experimentales al modelo cinético propuesto así como las distintas energías de activación y los factores pre-exponenciales para las distintas temperaturas de operación tras aplicar la ecuación de Arrhenius.

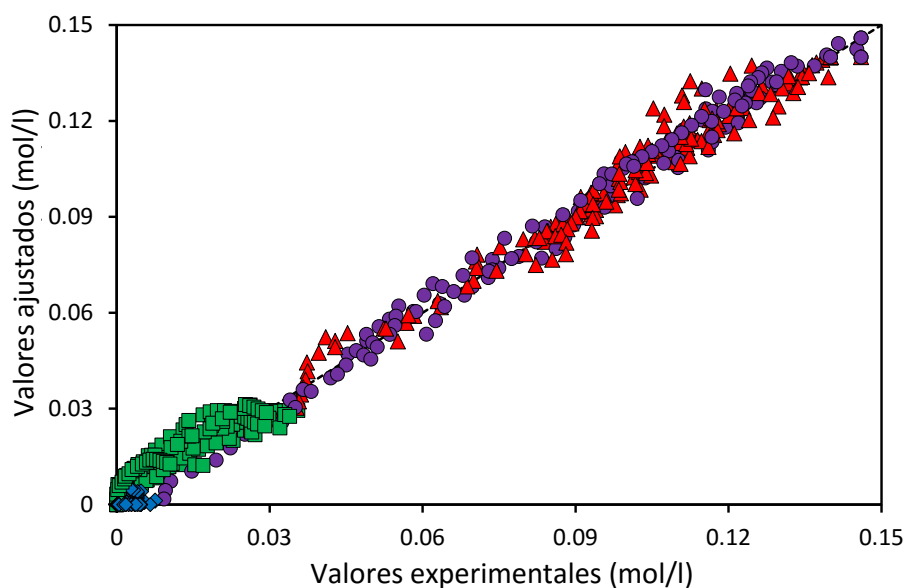


Fig. 38. Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos a través del modelo cinético supuesto. Símbolos: (▲) C3; (●) C6; (■) C9 y (◆) C15.

Tabla X. Resumen de los parámetros cinéticos según el modelo cinético propuesto. Las unidades de las distintas constantes cinéticas son $L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Catalizador (Temperatura)	k_1	k_2	k_{-1}	k_{-2}	k_{D6}	k_{D9}	k_{D15}
Mg-Al (323 K)	0.0443	$1.3 \cdot 10^{-19}$	0.1535	$1.3 \cdot 10^{-17}$	$2.7 \cdot 10^{-17}$	0.6205	$2.6 \cdot 10^{-30}$
Mg-Zr (303 K)	0.0250	0.0074	0.0633	$3.2 \cdot 10^{-11}$	0.0004	0.0003	$1.8 \cdot 10^{-8}$
Mg-Zr (323 K)	0.0851	0.0096	0.0919	$1.7 \cdot 10^{-8}$	0.0004	0.0058	$2.9 \cdot 10^{-6}$
Mg-Zr (343 K)	0.1955	0.0144	0.1045	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0.0003	0.0084	$6.1 \cdot 10^{-5}$
Ea (kJ/mol)	44.6	14.3	71.8	72.8	3.6	10.9	176.9
k_0	$1.29 \cdot 10^6$	2.11	$8.13 \cdot 10^{10}$	$2.22 \cdot 10^{-5}$	$1.84 \cdot 10^2$	5.04	$1.5 \cdot 10^{-23}$

Observando los resultados, se obtiene un buen ajuste para todos los compuestos (aunque la baja concentración de C15 distorsiona en menor medida los ajustes obtenidos). Teniendo en cuenta que la estructura morfológica de los dos materiales es similar, se descartan las limitaciones de tamaño. De acuerdo al software de simulación *ChemDraw*, los diámetros moleculares de C9 y C15 son respectivamente, 1.08 y 1.33 nm. Estos valores son diez veces más pequeños que el diámetro de poro medio, por lo que se descartan los efectos difusionales para los dos materiales. Como consecuencia, la diferente actividad catalítica de estos catalizadores sólo se puede justificar por la distinta distribución y concentración de los centros ácidos y básicos.

La abstracción inicial del protón (H^+) sólo es posible si la molécula de 5-HMF es adsorbida inicialmente sobre la superficie del catalizador y si la molécula enólica interactúa con un sitio básico de fuerza media (Faba *et al.*, 2012). En los óxidos mixtos, un centro básico está asociado a un centro ácido de fuerza media, obteniendo pares ácido-base. Estos ácidos también son necesarios para promover la deshidratación del intermedio β -hidroxil-cetona obtenido por la reacción de aldolización (Faba *et al.*, 2012). En consecuencia, ambos centros son relevantes para el proceso. Dada la elevada concentración de los centros ácido-base presentes en el material Mg-Zr (*tabla VI*), se obtienen mayores valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 para este catalizador. Estos valores así como los bajos valores de las constantes de retroaldolización (k_{-1} y k_{-2}) justifican el buen comportamiento de este catalizador en el proceso.

De acuerdo a los valores de las constantes cinéticas, la primera condensación que implica la formación del C9 es dos veces más baja cuando se utiliza Mg-Al como catalizador (la concentración de pares ácido-base de fuerza media se reduce casi a la mitad con este material), mientras que la segunda condensación (formación de C15) se ve impedida cuando

se utiliza este catalizador. La baja acidez del protón α del aducto C9 justifica que se necesite una adsorción fuerte para producir la abstracción de protones. En consecuencia, la fuerza de estos centros básico de fuerza media debe ser más elevada, como ocurría con Mg-Zr.

La menor concentración de centros ácidos de fuerza media observados en el Mg-Al también justifica la mayor relevancia de las reacciones de retroaldolización (k_{-1} y k_{-2}), ya que la deshidratación del intermedio de reacción no es lo suficientemente rápida para que no tenga lugar la reacción inversa (Faba *et al.*, 2013). En la condensación aldólica de 5-HMF y acetona también influye la adsorción permanente del aldehído y ambos aductos de condensación en la superficie catalítica. Esta adsorción se ve reforzada por los grupos hidroxilo y su interacción con los centros ácidos fuertes en la superficie catalítica (Feng *et al.*, 2015).

Comparando los valores de las constantes cinéticas con los publicados previamente para la condensación aldólica de furfural y acetona (Faba *et al.*, 2012), se obtienen relaciones similares k_1/k_{-1} , independientemente del catalizador empleado, lo que indica una actividad catalítica similar para la primera condensación para las dos moléculas plataforma (furfural y 5-HMF). Esta hipótesis concuerda con el hecho de que la enolización se lleva a cabo por parte de la acetona, por lo que la reacción no está directamente influenciada por el aldehído de partida. Con ambos materiales, la primera condensación de 5-HMF se ve más favorecida que la segunda, siendo más evidente en el caso de Mg-Al (k_1/k_2 es $3.4 \cdot 10^{17}$ y 8.86 para Mg-Al y Mg-Zr, respectivamente). El comportamiento opuesto se observa en la condensación aldólica de furfural, con relaciones de k_1/k_2 inferior a 1 (0.001 y 0.35 para Mg-Al y Mg-Zr, respectivamente). Estas diferencias se justifican por una mayor estabilidad del primer aducto de condensación, la acidez inferior de los protones α y limitaciones estereoisoméricas debido al grupo hidroxilo.

Tras ajustar las distintas constantes cinéticas aplicando la ecuación de Arrhenius se puede ver que la energía de activación en ambas etapas de equilibrio es más alta para la reacción inversa, lo que justifica que los equilibrios de ambas etapas son desplazados a la reacción directa. Todos los valores obtenidos para las reacciones directas son congruentes con valores reportados previamente para otras condensaciones de moléculas plataforma (Casanova *et al.*, 2009; O'Neill *et al.*, 2014; Sitthisa *et al.*, 2011) así como los calculados teóricamente para la condensación de 5-HMF y acetona (Chen *et al.*, 2015).

5. CONCLUSIONES

-
- ✓ Los estudios de condensación de 5-HMF y acetona catalizados por centros básicos han puesto de manifiesto la complejidad de esta reacción, obteniéndose no sólo los productos deseados en la fase líquida, sino también una fase sólida en la que se observan dos contribuciones: la adsorción de los propios productos de reacción y la precipitación de oligómeros no deseados.
 - ✓ En igualdad de condiciones de reacción, el catalizador de MgZr ha mostrado una mayor actividad catalítica, alcanzando conversiones del 51 % en el caso de la acetona y 66 % de 5-HMF y un rendimiento a productos del 22 y 12.5 %, para C9 y C15, respectivamente.
 - ✓ En cuanto a la estabilidad de estos materiales, se ha descartado un efecto de catálisis homogénea por lixiviación del material activo hacia la fase acuosa. 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. La desactivación de Mg-Zr está relacionada con el bloqueo de los centros activos por la adsorción permanente de productos de condensación.
 - ✓ El efecto de la masa de catalizador no es evidente en la fase líquida, obteniéndose resultados similares. Considerando conjuntamente las fases líquida y sólida, la masa óptima de catalizador es 0.5 g, masa con la que se maximiza el rendimientos a C15, no observándose diferencias apreciables en el rendimiento a C9.
 - ✓ En cuanto a la optimización de la temperatura de reacción, se estudiaron tres temperaturas, maximizando los rendimientos a productos cuando la reacción se lleva a cabo a 323 K (con la misma carga de catalizador, 0.5 g de Mg-Zr, en todos los casos). Temperaturas más bajas (303 K) no consiguen activar los catalizadores, mientras que temperaturas más elevadas (343 K) favorecen la aparición de reacciones secundarias de descomposición no deseadas.
 - ✓ Los estudios referentes a la influencia de la relación inicial de reactivos no han mostrado resultados concluyentes: condiciones equimolares mejoran el rendimiento global, pero un valor más alto de rendimiento atómico a C15 se obtiene trabajando en exceso de 5-HMF (2:1).
 - ✓ Los datos experimentales se han ajustado correctamente 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 sobre la superficie del catalizador.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ADDEPALLY, U. y THULLURI, C. Recent progress in production of fuel range liquid hydrocarbons from biomass-derived furanics via strategic catalytic routes. *Fuel*, 2015, **159**, 935-942.
 - ALONSO, D. M. *et al.* Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 2010, **12**(9), 1493-1513.
 - ARAMENDÍA, M. A. A. *et al.* Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **218**(1), 81-90.
 - ATANDA, L. *et al.* Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethyl-furfural with a Phosphated TiO₂ Catalyst. *ChemCatChem*, 2015, **7**(5), 781-790.
 - AZAD, A. K. *et al.* Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **43**(0), 331-351.
 - BOND, J. Q. *et al.* Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(4), 1500-1523.
 - BOZELL, J. J. y PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry*, 2010, **12**(4), 539-554.
 - CASANOVA, O. *et al.* Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria. *Journal of Catalysis*, 2009, **265**(1), 109-116.
 - CORMA, A. *et al.* Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(6), 2411-2502.
 - CHATTERJEE, M. *et al.* Production of linear alkane via hydrogenative ring opening of a furfural-derived compound in supercritical carbon dioxide. *Green Chemistry*, 2010, **12**(5), 779-782.
 - CHEN, S. *et al.* Theoretical study on the reaction mechanisms of the aldol-condensation of 5-hydroxymethylfurfural with acetone catalyzed by MgO and MgO⁺. *Catalysis Today*, 2015, **245**, 100-107.
 - CHHEDA, J. N. y DUMESIC, J. A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today*, 2007, **123**(1-4), 59-70.

-
- CHHEDA, J. N. *et al.* Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**(38), 7164-7183.
 - DE, S. *et al.* Self-assembly of mesoporous TiO₂ nanospheres via aspartic acid templating pathway and its catalytic application for 5-hydroxymethyl-furfural synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(43), 17505-17510.
 - DÍEZ, V. *et al.* Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. *Journal of Catalysis*, 2006, **240**(2), 235-244.
 - FABÁ, L. *et al.* Hydrodeoxygenation of acetone-furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014a, **160**, 436-444.
 - FABÁ, L. *et al.* One-pot Aldol Condensation and Hydrodeoxygenation of Biomass-derived Carbonyl Compounds for Biodiesel Synthesis. *ChemSusChem*, 2014b, **7**(10), 2816-2820.
 - FABÁ, L. *et al.* Performance of bifunctional Pd/M_xN_yO (M= Mg, Ca; N= Zr, Al) catalysts for aldolization–hydrogenation of furfural–acetone mixtures. *Catalysis Today*, 2011, **164**(1), 451-456.
 - FABÁ, L. *et al.* Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **113–114**(0), 201-211.
 - FABÁ, L. *et al.* Improvement on the Catalytic Performance of Mg–Zr Mixed Oxides for Furfural–Acetone Aldol Condensation by Supporting on Mesoporous Carbons. *ChemSusChem*, 2013, **6**(3), 463-473.
 - FABÁ, L. *et al.* Hemicellulose hydrolysis and hydrolytic hydrogenation over proton- and metal modified beta zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014c, **189**, 189-199.
 - FANG, Z. *et al.* Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(9), 3424-3430.
 - FENG, J. *et al.* Effect of hydroxyl group of carboxylic acids on the adsorption of Acid Red G and Methylene Blue on TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269**, 316-322.
 - GOH, C. S. y LEE K. T. Second-generation biofuel (SGB) in Southeast Asia via lignocellulosic biorefinery: Penny-foolish but pound-wise. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**(6), 2714-2718.
 - HORA, L. *et al.* Aldol condensation of furfural and acetone over Mg-Al layered double hydroxides and mixed oxides. *Catalysis Today*, 2014, **223**, 138-147.

-
- HORA, L. *et al.* 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*, 2015, **241**, 221-230.
 - HU, L. *et al.* Magnetic lignin-derived carbonaceous catalyst for the dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**(0), 299-308.
 - HUANG, X. M. *et al.* Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(8), 973-978.
 - HUBER, G. W. *et al.* Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science*, 2005, **308**(5727), 1446-1450.
 - HUBER, G. W. *et al.* An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*, 2006a, **111**(1-2), 119-132.
 - KIKHTYANIN, O. *et al.* Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catalysis Today*, 2014a, **227**, 154-162.
 - KUMAR, P. *et al.* Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(8), 3713-3729.
 - KUSEMA, B. T. *et al.* Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst. *Catalysis Today*, 2012, **196**(1), 26-33.
 - LANZAFAME, P. *et al.* The role of acid sites induced by defects in the etherification of HMF on Silicalite-1 catalysts. *Journal of Catalysis*, 2015, **330**, 558-568.
 - LANZAFAME, P. *et al.* Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts. *Catalysis Today*, 2011, **175**(1), 435-441.
 - LEE, J. C. *et al.* High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **140**, 98-107.
 - LEON, M. *et al.* Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**(8), 3663-3671.
 - MEYLAN, W. M. *et al.* Improved method for estimating water solubility from octanol/water partition coefficient. *Environmental toxicology and chemistry*, 1996, **15**(2), 100-106.

-
- MURZIN, D. Y. *et al.* Arabinogalactan hydrolysis and hydrolytic hydrogenation using functionalized carbon materials. *Catalysis Today*, 2015, **257**, 169-176.
 - NAIK, S. N. *et al.* Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**(2), 578-597.
 - O'NEILL, R. E., L. VANOYE, C. DE BELLEFON AND F. AIOUACHE Aldol-condensation of furfural by activated dolomite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **144**, 46-56.
 - ORDÓÑEZ, S. *et al.* Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C–C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catalysis Today*, 2011, **167**(1), 71-76.
 - PUPOVAC, K. y PALKOVITS R. Cu/MgAl₂O₄ as Bifunctional Catalyst for Aldol Condensation of 5-Hydroxymethylfurfural and Selective Transfer Hydrogenation. *ChemSusChem*, 2013, **6**(11), 2103-2110.
 - QURESHI, N. y EZEJI, T. C. Butanol, 'a superior biofuel' production from agricultural residues (renewable biomass): recent progress in technology. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2008, **2**(4), 319-330.
 - SHAHBAZI, A. y ZHANG, B. Dilute and concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioalcohol Production*. Woodhead Publishing, 2010, 143-158.
 - SHEN, W. *et al.* Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO₂ and shape-selective nitrogen-substituted NaY. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **392**(1–2), 57-68.
 - SITTHISA, S. *et al.* Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2011, **277**(1), 1-13.
 - STEIN, S. E. y BROWN, R. L. Estimation of normal boiling points from group contributions. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1994, **34**(3), 581-587.
 - STOCKER, M. Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**(48), 9200-9211.
 - SUN, Y. y CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 2002, **83**(1), 1-11.
 - TOFTGAARD PEDERSEN, A. *et al.* Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **273**, 455-464.
 - VAN PUTTEN, R.J. *et al.* Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical Reviews*, 2013, **113**(3), 1499-1597.

- VANHOLME, R. *et al.* Lignin engineering. *Current Opinion in Plant Biology*, 2008, **11**(3), 278-285.
- VOLLHARDT, K. P. C. y SCHORE, N. E. *Organic Chemistry: Structure and Function*. Edition ed.: W. H. Freeman, 2014. ISBN 9781464120275.
- WEST, R. M. *et al.* Carbon–carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **296** (1–2), 18-27.
- WETTSTEIN, S. G. *et al.* A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2012, **1**(3), 218-224.
- XU, W. *et al.* Effective production of octane from biomass derivatives under mild conditions. *ChemSusChem*, 2011, **4**(12), 1758-1761.
- YABUSHITA, M. *et al.* Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **145**, 1-9.
- ZHANG, J. *et al.* Effect of phosphoric acid pretreatment on enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Biotechnology Advances*, 2010, **28**(5), 613-619.

ANEXO DE FIGURAS

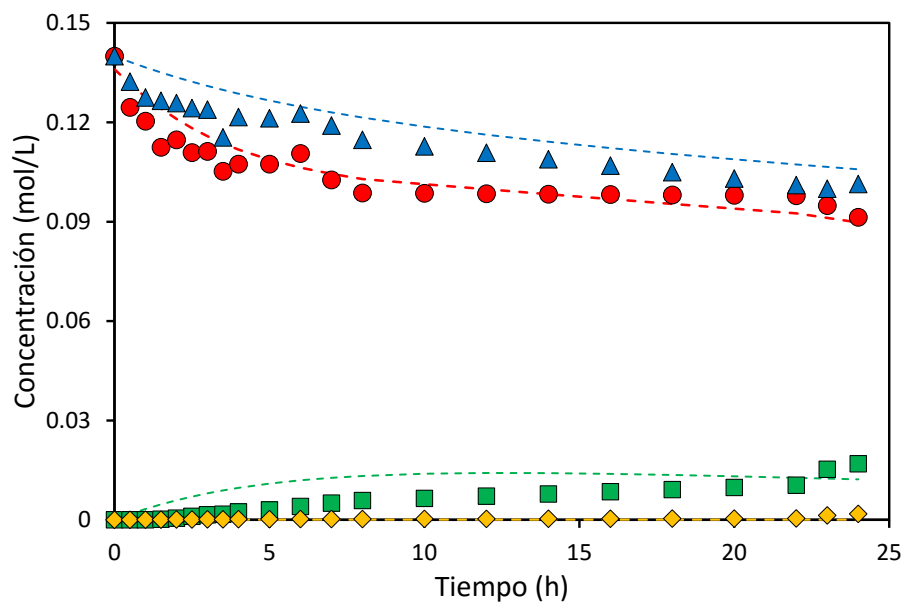


Fig. A1. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (1:1) a 323 K catalizada por 0.5 g de Mg-Al. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

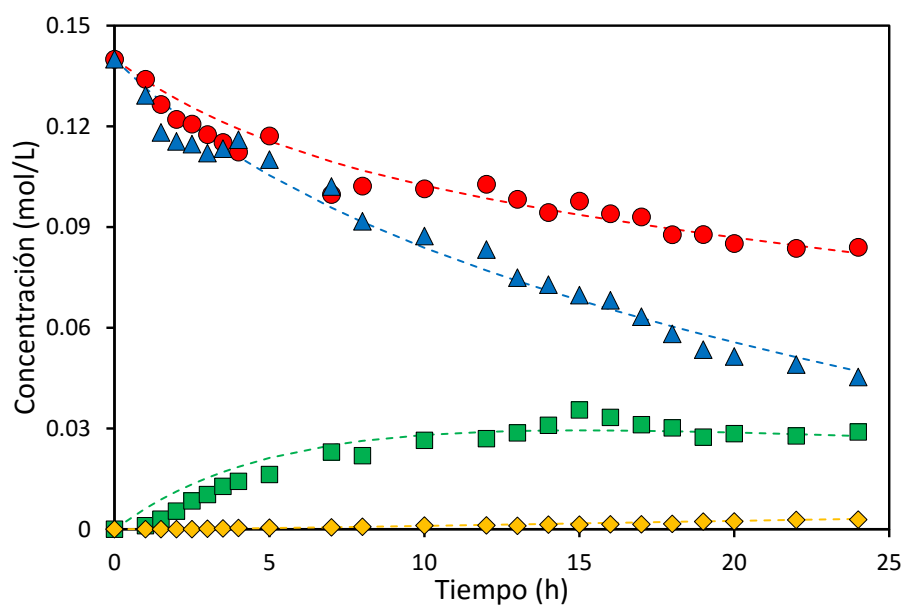


Fig. A2. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (1:1) a 323 K catalizada por 0.5 g de Mg-Zr. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

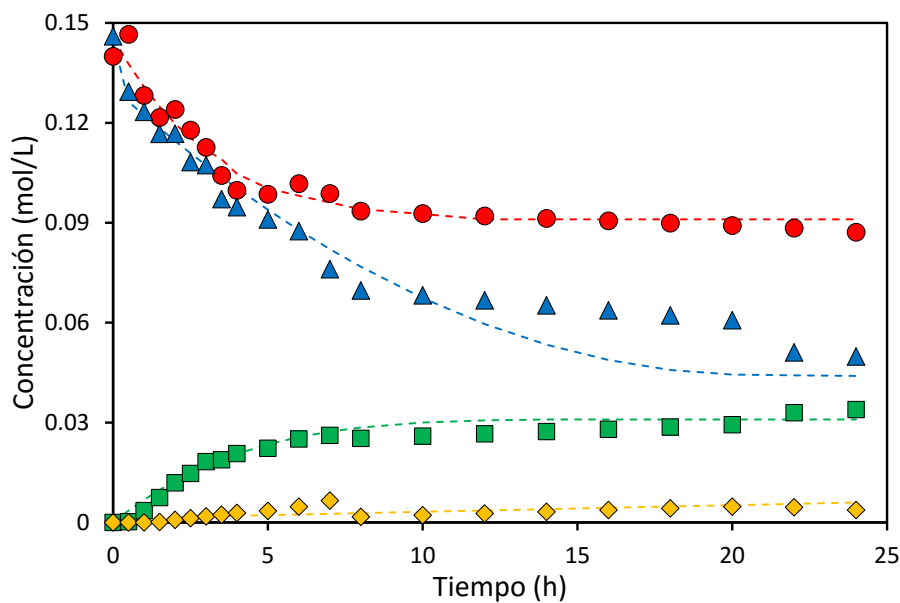


Fig. A3. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (1:1) a 323 K catalizada por 0.1 g de Mg-Zr. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

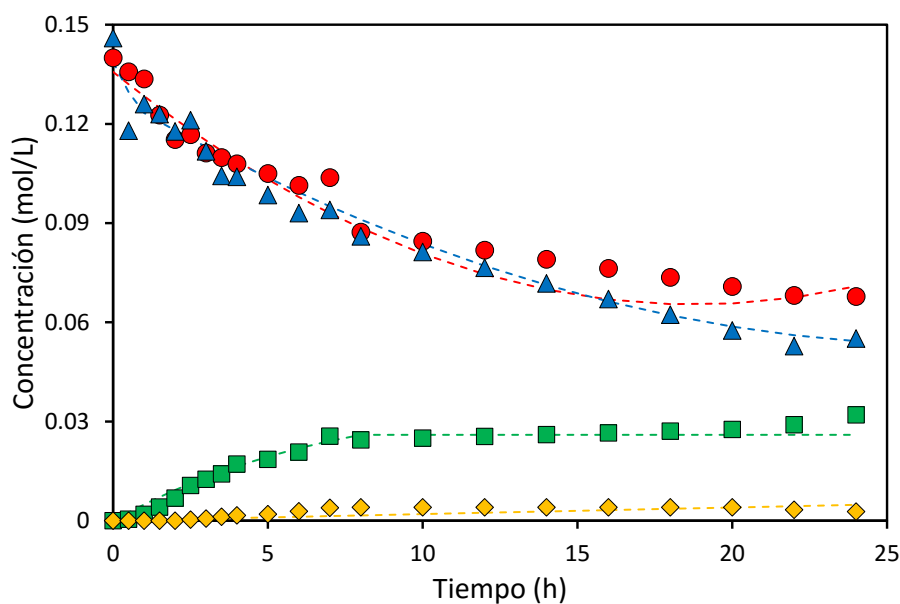


Fig. A4. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (1:1) a 323 K catalizada por 0.25 g de Mg-Zr. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

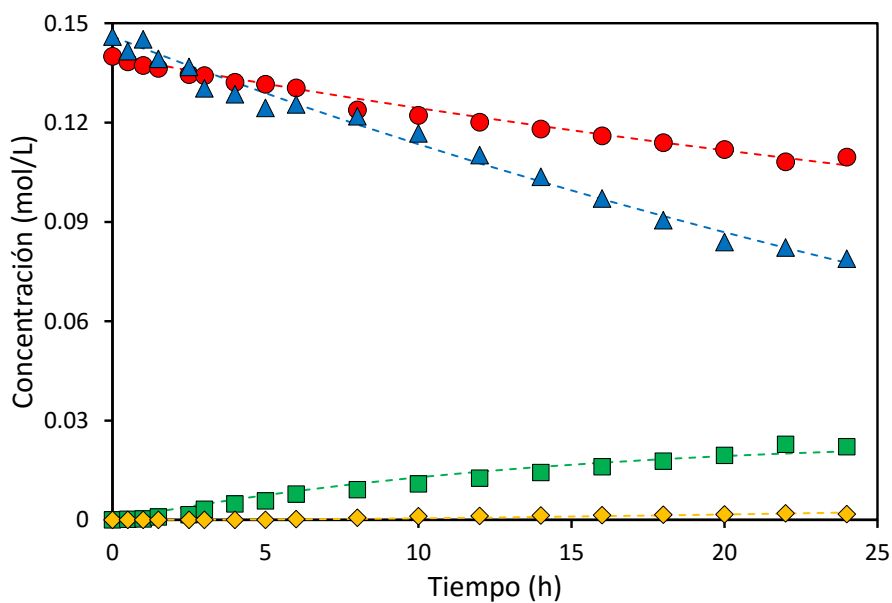


Fig. A5. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (1:1) a 303 K catalizada por 0.5 g de Mg-Zr. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

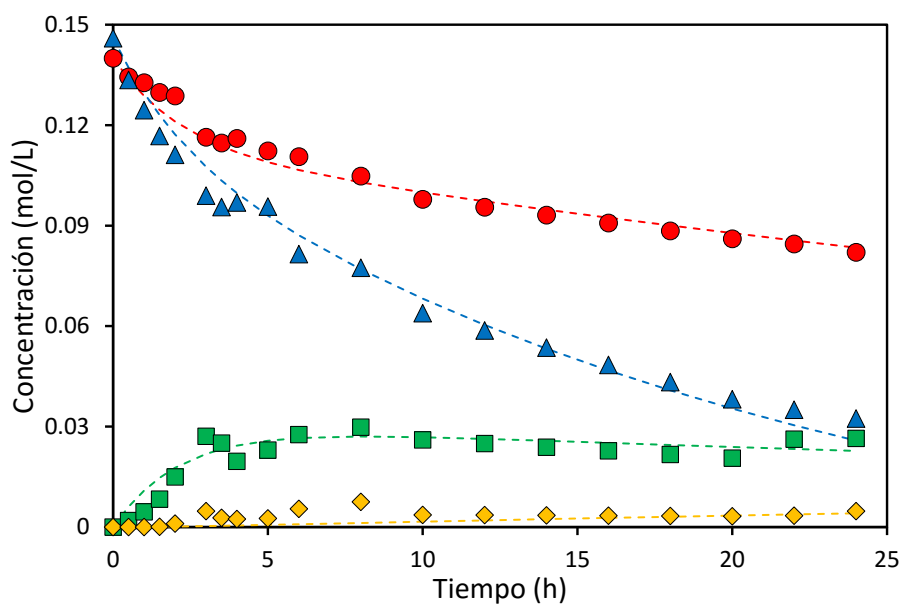


Fig. A6. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (1:1) a 343 K catalizada por 0.5 g de Mg-Zr. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

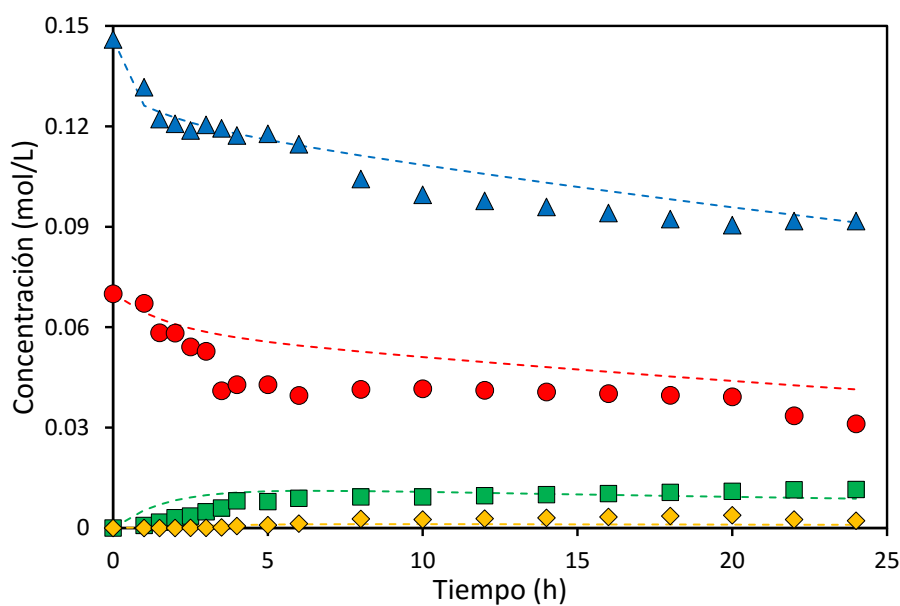


Fig. A7. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (2:1) a 323 K catalizada por 0.5 g de Mg-Zr. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

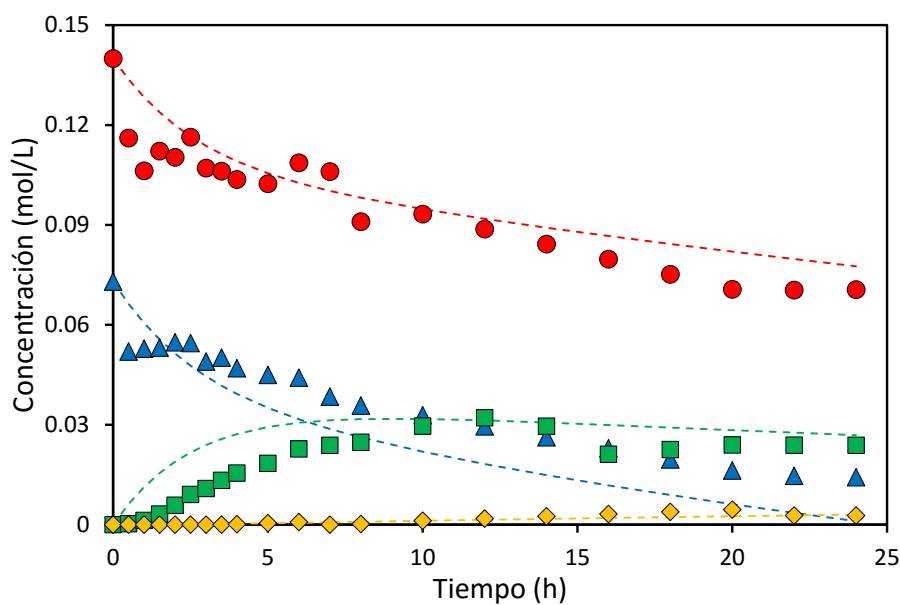


Fig. A8. Evolución temporal de los diferentes compuestos de reacción en la condensación aldólica de 5 HMF y acetona (1:2) a 323 K catalizada por 0.5 g de Mg-Zr. Símbolos (●) acetona; (▲) 5-HMF; (■) C9 y (◆) C15. Las líneas discontinuas se corresponden con los valores propuestos por el ajuste cinético.

