

UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

**DESARROLLO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS
PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE ALTO VALOR
AÑADIDO A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN DEL FURFURAL**

Escuela de Ingeniería de Bilbao
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Autor de la tesis

Alberto Jesús Barranca Jiménez

Directores de tesis

Prof. Dr. Iñaki Gandarias Goikoetxea

Prof. Dr. Iker Aguirrezabal Telleria

Bilbao 2021

Agradecimientos

Ya han pasado algo más de tres años desde que cogí un par de maletas y me aventuré a iniciar una etapa cuanto menos desconocida. Desde Andalucía puse rumbo al norte, lleno de ilusión y con ganas de comerme el mundo. Ha sido una experiencia única que viviría una y mil veces más y que me ha hecho mejorar no sólo profesionalmente sino también como persona.

Gracias a mis compañeros de sala: Ainhoa, Jess, María, Rafa, Asier, Paula, Canario, Argote, Nere, David, Solar, Ana, Miryam, Bea, Naia, Mikel... ha sido un placer trabajar día a día con vosotros.

A Clara, por enseñarme cuando menos sabía.

A Josu, Manuela y Olatz. Gracias por los momentos de risa cuando más lo necesitaba.

A Javi, María, Nadia, Irene, Zaida y Natalia. Gracias por acercarme mi tierra, nunca me he sentido lejos gracias a vosotros.

A Rosario, Paula y Marina. Sois únicas, estoy muy orgulloso de teneros a mi lado.

A Ángela, gracias por aportarme tanto, eres especial.

A mis directores de tesis. Gracias por la enseñanza y paciencia mostrada durante este tiempo.

A mi familia, especialmente a mis padres, mi hermano y mis abuelos. Sin vosotros nada de esto hubiera sido posible, gracias por ayudarme en cada paso que doy, por apoyare y por estar siempre a mi lado.

Andalucía, punto y aparte.

Resumen/Summary

Resumen

La presente tesis se llevó a cabo en el grupo de investigación SuPren (Ingeniería de Procesos Sostenibles/Sustainable Process Engineering) del departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería de Bilbao de la UPV/EHU bajo la supervisión del Prof. Dr. Iñaki Gandarias Goikoetxea y del Prof. Dr. Iker Aguirreazabal Telleria.

La dependencia tradicional de la sociedad en general y el sector industrial en particular a las materias primas no renovables, sobre todo el carbón y el petróleo con sus derivados, para la obtención de productos de alto valor añadido y energía, ha supuesto la implementación de herramientas industriales, principalmente las refinerías petroquímicas, y procesos de transformación con alto impacto sobre el medio ambiente. Este hecho junto el agotamiento de dichos recursos no renovables ha hecho que sea necesario la implementación del uso de materias primas renovables.

Es por ello que las instituciones competentes han tratado de elaborar en los últimos años un marco legislativo para la búsqueda de lo que se conoce como desarrollo sostenible, es decir, el conjunto de estrategias para tratar de proseguir el avance tecnológico sin perjuicio de las generaciones futuras, minimizando el impacto ambiental, sin mermar el bienestar social y económico del conjunto de la sociedad. En la búsqueda del desarrollo sostenible, la bioeconomía, se ha convertido en una de las principales respuestas por parte del sector industrial.

La bioeconomía se define como el conjunto de estándares económicos basados en el aprovechamiento de recursos biológicos, de origen animal o vegetal, para la obtención de productos de altos valor añadido evitando así el empleo de materias primas fósiles que necesitan procesos de transformación altamente contaminantes. Una de las bases de cualquier modelo bioeconómico es por tanto la biomasa la cual se define como el conjunto de recursos orgánicos renovables, de origen animal, vegetal o residual que, mediante procesos de transformación naturales o artificiales, se pueden obtener multitud de productos de alto valor añadido y energía. Dicha biomasa se transforma en factorías especiales que reciben el nombre de biorefinerías y que no dejan de ser más que analogías de las refinerías tradicionales, adaptadas para el procesamiento de biomasa, y constituyendo recintos cuyo funcionamiento incide en menor medida de forma perjudicial sobre el medioambiente.

Entre las diferentes clases de biomasa, la biomasa lignocelulósica, es una de las más abundantes ya que procede del material lignocelulósico, el cual, constituye la estructura de las plantas. La hemicelulosa constituye entre un 25-35 % de la biomasa lignocelulósica, siendo químicamente un heteropolímero complejo compuesto de fracciones orgánicas de cinco (C5) y seis (C6) carbonos. La fracción C5 de la hemicelulosa se compone, entre otros polímeros, de xilanos

constituidos a su vez por monómeros de xilasas. Mediante la deshidratación en medio ácido de las xilasas se puede obtener el **furfural**, una de las plataformas químicas de mayor interés por la gran variedad de aplicaciones que aporta.

El furfural es una plataforma química muy versátil ya que se compone de dos grupos funcionales altamente reactivos: un grupo aldehído y un sistema conjugado propio de los compuestos furánicos. Es por ello que el furfural puede reaccionar en una gran diversidad de reacciones químicas: condensación aldólica, oxidación o hidrogenación, entre otras, siendo esta última una de las más interesantes para la comunidad científica por la cantidad de productos de alto grado de aplicaciones que da lugar. Entre dichos productos se encuentran el **2-metilfurano** y el **1,5-pentanodiol**, interesantes en sectores industriales como el farmacéutico, el sector energético o la industria de plástico. Además de éstos, el alcohol furfurílico, el cual se obtiene a partir de la hidrogenación del grupo aldehído del furfural a un grupo alcohol, constituye otra plataforma química para la obtención de multitud de productos de alto valor añadido, por lo que dicho compuesto también es clave durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Actualmente la catálisis heterogénea es una de las principales alternativas para obtener los productos de reacción anteriormente mencionados. Para la formación de 2-metilfurano, los catalizadores bimetálicos de Cu y Co se han postulado como una gran alternativa ya que no repercuten de una forma tan nociva como la cromita de cobre y, además, pueden dar lugar a rendimientos notables para 2-metilfurano. Para la obtención de 1,5-pentanodiol, los catalizadores soportados de platino constituyen una de las principales alternativas para la obtención del mismo siendo a día de hoy objeto de estudio el aumento de la selectividad hacia 1,5-pentanodiol al ser un compuesto difícil de obtener en rendimientos altos.

El presente trabajo trata de desarrollar de forma racional tecnologías catalíticas heterogéneas para la formación de 2-metilfurano y 1,5-pentanodiol mediante la reacción de hidrogenación del furfural, así como, caracterizar dichos sistemas catalíticos para definir los centros activos para la formación de los compuestos de interés, generando por tanto herramientas de interés para implementar en procesos de transformación de biomasa lignocelulósica en productos de alto valor añadido dentro de una biorefinería de segunda generación.

La presente tesis doctoral se divide en tres bloques principales: i) el estudio del efecto de la adición de cloruros en catalizadores monometálicos y bimetálicos de Cu y Co soportados en γ -Al₂O₃ sobre la formación de 2-metilfurano a partir de la hidrogenación del furfural, ii) el estudio de la naturaleza de los centros activos Cu-Co en la actividad y selectividad a 2-MF en catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ y la relación de las mismas sobre la formación de 2-metilfurano a partir de la hidrogenación del furfural y iii) el desarrollo de catalizadores heterogéneos de platino

basados estructuralmente en las hidrotalcitas para la formación de 1,5-pentanodiol a partir de la hidrogenólisis de alcohol furfurílico.

El efecto de la adición de cloruros sobre la formación de 2-metilfurano mediante el empleo de catalizadores bimetálicos Cu-Co co-impregnados soportados sobre γ -Al₂O₃ se estudió desde tres perspectivas diferentes: i) efecto de la adición de cloruros a partir de las sales precursoras, ii) efecto de la adición de cloruros en el medio de impregnación durante el protocolo de síntesis catalítica y iii) efecto de la adición de cloruros directamente al medio de reacción.

En la primera sección se demostró que la ausencia de cloruros en la superficie catalítica fomenta la formación de productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico del furfural, aumentando el rendimiento y selectividad a 2-metilfurano al incorporar cloruros a partir de las sales precursoras obteniéndose el mayor rendimiento de la serie catalítica estudiada en el catalizador 35Cu^N-Co^{Cl}. Este hecho hizo pensar que el cloruro podría interactuar con la fase activa, la cual, probablemente, era Cu⁰ en alta interacción con cobalto en forma parcialmente reducida tal y como se demostró mediante los resultados de XPS para los catalizadores de estudio. En la segunda sección, se demostró la existencia de un contenido superficial de cloruro óptimo, de 2.4 % wt, en el catalizador 35Cu^N-Co^N_[0.5M], el cual se impregnó con una solución de HCl 0.5 M en el medio de impregnación de las sales sobre el soporte, obteniéndose un rendimiento del 77.2 % y una productividad de 17.7 moles_{2-MF}·kg_{catalizador}⁻¹·h⁻¹, mostrando uno de los mejores resultados dentro de la revisión del estado del arte. Finalmente, el efecto de la adición de cloruros directamente al medio de reacción mostró que se podían dar reacciones de competencia entre las fuentes cloradas, diclorometano y ácido clorhídrico, y los centros activos por lo que no se llegó a alcanzar el máximo de rendimiento obtenido mediante la impregnación con HCl. A modo de conclusión, se propuso un mecanismo de reacción en el cual el contenido de cloruro superficial determina el mecanismo de adsorción del alcohol furfurílico sobre los centros activos.

El segundo bloque de resultados trató de discutir la naturaleza de los centros activos de formación de 2-metilfurano a partir de la hidrogenación de furfural en catalizadores soportados de Cu-Co sobre γ -Al₂O₃. Para ello se estudiaron tres parámetros que pueden afectar la naturaleza de los centros activos de un catalizador: i) la ratio metálica Cu:Co, ii) el contenido metálico nominal Cu+Co y iii) el contenido superficial de Cu o de Co, mediante la impregnación secuencial de los catalizadores.

El estudio del efecto del ratio metálico sobre la formación de 2-metilfurano demostró que las interacciones Cu-Co determinan la formación de 2-metilfurano, siendo el catalizador 35(Cu-Co)_[1:1] el que mayor consumo de hidrógeno simultáneo por parte de especies de Cu y Co mostró. Mediante el difractograma de dicho catalizador se confirmó que dicho consumo se debía a la

existencia de una fase mixta Cu/Co que se tradujo en un mayor rendimiento a 2-metilfurano respecto a los catalizadores con otra ratio Cu:Co. En la segunda sección, tomando como referencia el catalizador con ratio Cu:Co de 1, se modificó el contenido metálico a 22.5 y 10 % obteniéndose un mayor rendimiento en el catalizador con un contenido metálico nominal del 35 % al contener una mayor proporción de fases activas Cu-Co para la formación del producto de interés. Finalmente, se demostró la importancia de fases de Cu^0 junto con las fases Cu-Co, ya que, en el catalizador impregnado primero con el precursor de Co y después con el precursor de Cu ($35(\text{Cu}@\text{Co})_{[1:1]}$), y, por tanto, con mayor contenido de Cu^0 superficial, aumentó el rendimiento hasta el 83.1 % y la productividad hasta $20.0 \text{ moles } 2\text{-MF} \cdot \text{kg}_{\text{catalizador}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, siendo el $35(\text{Cu}@\text{Co})_{[1:1]}$ el catalizador bimetálico soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que mostró mayor rendimiento a 2-metilfurano en la presente tesis doctoral. A modo de conclusión, se propuso un mecanismo de reacción para la formación de 2-metilfurano a partir de la hidrogenólisis del alcohol furfúrico. Éste último probablemente se adsorba en los centros de $\text{Co}_y\text{O}_x\text{-Co}^0$. Los cloruros superficiales determinarían el grado de inclinación del anillo furánico sobre las fases activas y, con ello, el rendimiento a 2-metilfurano. El Cu^0 serviría como centro para la quimisorción y disociación de H_2 , haciendo disponible los hidruros necesarios para la formación de 2-metilfurano.

Finalmente, en el último bloque de resultados, se estudió el efecto de la adición de platino sobre estructuras derivadas de hidrotalcita para la formación de 1,5-PDO dentro del contexto de la reacción de hidrogenación del furfural. Las hidrotalcitas son estructuras en capas con una proporción $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ de 4:1. Por un lado, M^{2+} se compuso de la fracción de Mg^{2+} junto con uno de los siguientes metales bivalentes: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Por otro lado, M^{3+} , se constituyó con Al^{3+} para así conformar la estructura típica de una hidrotalcita.

Se demostró la importancia de la presencia de fases Co_yO_x , obteniéndose un rendimiento máximo a 1,5-pentanodiol del 47.5 % en $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, superior a los demás catalizadores de estudio, los cuales, contenían otros metales de transición en la fracción bivalente (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}). Por un lado, se demostró la importancia de la disponibilidad del Pt al medio reaccionante, ya que, en aquellos catalizadores en los que se co-impregnó el Pt durante el protocolo de síntesis catalítica, y, por tanto, no se encontraba dispuesto de forma tan superficial, no se superó el 13.8 % a 1,5-pentanodiol. Por otro lado, al impregnar el Pt de forma secuencial y aumentar la disponibilidad del mismo al medio reaccionante aumentó el rendimiento hasta el 47.5 % en el catalizador $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, demostrándose la importancia de la disponibilidad de los centros de Pt^0 . También se demostró la importancia del contenido de Pt superficial ya que a mayor contenido la disposición del anillo furánico es más inclinada respecto a la superficie catalítica, y, por tanto, se dificultaría la hidrogenólisis del mismo, y, por ende, la formación de 1,5-pentanodiol.

Finalmente se trató de dilucidar el mecanismo de reacción de formación del 1,5-pentanodiol dentro de la reacción de hidrogenación del furfural. Se concluyó que, el alcohol tetrahidrofurfurílico, compuesto derivado de la hidrogenación del anillo furánico del alcohol furfurílico, no es un intermedio de reacción al compuesto de interés, ya que, al partir del alcohol tetrahidrofurfurílico, no se obtuvo rendimiento alguno a 1,5-pentanodiol. Sin embargo, al partir de furfural y alcohol furfurílico, se obtuvieron rendimientos similares a 1,5-pentanodiol concluyéndose que la formación de 1,5-pentanodiol se da a partir de la hidrogenólisis directa del alcohol furfurílico.

A partir de las conclusiones extraídas de los ensayos de actividad y la caracterización físicoquímica de los catalizadores, se propuso que, por un lado, los centros de Pt, probablemente, sirvan como centros de quimisorción y disociación del hidrógeno molecular disponible en el medio reaccionante, facilitando la disponibilidad de hidruros para que se diera la formación del pentanodiol. Por otro lado, se concluyó que los centros activos de Co_yO_x sirven para la adsorción del anillo furánico y, debido a su actividad hidrogenolítica, sirven para la formación de 1,5-pentanodiol a partir de furfural.

Los resultados discutidos en la presente tesis doctoral demuestran que los catalizadores estudiados son viables para la obtención de productos de alto valor añadido a partir de la biomasa lignocelulósica en un proceso que puede ser integrado en una biorrefinería de segunda generación.

Summary

This thesis was carried out in the research group SuPren (Ingeniería de Procesos Sostenibles / Sustainable Process Engineering) of the Department of Chemical and Environmental Engineering of the Bilbao School of Engineering of the UPV / EHU under the supervision of Prof. Dr. Iñaki Gandarias Goikoetxea and Prof. Dr. Iker Aguirreazabal Telleria.

The dependence of the industry on non-renewable raw materials, especially coal and oil with its derivatives, to obtain products with high added value and energy, has meant the implementation of industrial tools, mainly petrochemical refineries, and processes transformation with high impact on the environment. This fact, together with the depletion of these non-renewable resources, has made it necessary to implement the use of renewable raw materials.

For this reason the competent institutions have tried to develop in recent years a legislative framework for the search for what is known as sustainable development, that is, the set of strategies to try to continue technological advance without prejudice to future generations. , minimizing the environmental impact, without reducing the social and economic well-being of society as a whole. In the search for sustainable development, the bioeconomy has become one of the main responses by the industrial sector.

The bioeconomy is defined as the set of economic standards based on the use of biological resources to obtain products with high added value. One of the bases of a bioeconomic model is the biomass, which is defined as the set of renewable organic resources, of animal, vegetable or residual origin that, through natural or artificial transformation processes, can obtain a multitude of high-quality products. added value and energy. Biomass is transformed into special factories that are called biorefineries and that are no more than analogies of traditional refineries, adapted for the processing of biomass, and constituting enclosures whose operation has a less detrimental impact on the environment.

Among the different kinds of biomass, lignocellulosic biomass is one of the most abundant since it comes from lignocellulosic material, which constitutes the structure of plants. Hemicellulose constitutes between 25-35% of the lignocellulosic biomass, being chemically a complex heteropolymer composed of organic fractions of five (C5) and six (C6) carbons. The C5 fraction of hemicellulose is composed, among other polymers, of xylan, which are in turn made up of xylose monomers. Furfural is obtained by dehydration in an acid medium of the xyloses. It is one of the most interesting chemical platforms due to the great variety of applications it provides.

Furfural is a versatile chemical platform. It is composed of two highly reactive functional groups: an aldehyde group and a conjugated system of furanic compounds. That is the reason why furfural

can react in a wide variety of chemical reactions: aldol condensation, oxidation or hydrogenation. The furfural hydrogenation is one of the most interesting for the scientific community due to the amount of high-value products that it provides. Among these products 2-methylfuran and 1,5-pentanediol are interesting in industrial sectors such as pharmaceuticals, the energy sector or the plastics industry. In addition, furfuryl alcohol, which is obtained from the hydrogenation of the aldehyde group of furfural to an alcohol group, constitutes another chemical platform for obtaining a multitude of products with high added value, so this compound is also key during the development of this research work.

Currently, heterogeneous catalysis is one of the main alternatives to obtain the aforementioned reaction products. For the formation of 2-methylfuran, Cu/Co catalysts have been postulated as a great alternative since they do not have as harmful an impact as copper chromite and they can give remarkable yields for 2-methylfuran. To obtain 1,5-pentanediol, platinum supported catalysts are one of the main alternatives for obtaining it, and today the increase in selectivity towards 1,5-pentanediol. 1,5-PDO is an object of study as it is a difficult compound to obtain in high yields.

The present work tries to develop heterogeneous catalytic technologies for the formation of 2-methylfuran and 1,5-pentanediol through the hydrogenation reaction of furfural, as well as to characterize said catalytic systems to define the active centers for the formation of the compounds of interest. The scope of the thesis is to try to implement these catalysts in processes of transformation of lignocellulosic biomass into high added value products within a second generation biorefinery.

Present thesis is divided into three main blocks: i) the study of the effect of the addition of chlorides in monometallic and bimetallic catalysts of Cu and Co supported in γ -Al₂O₃ on the formation of 2-methylfuran from the hydrogenation of furfural, ii) the study of the nature of the active Cu-Co centers in the activity and selectivity to 2-MF in catalysts supported on γ -Al₂O₃ and their relationship on the formation of 2-methylfuran from the hydrogenation of furfural and, iii) the development of heterogeneous platinum catalysts structurally based on hydrotalcites for the formation of 1,5-pentanediol from the hydrogenolysis of furfuryl alcohol.

The effect of the addition of chlorides on the formation of 2-methylfuran by means of the use of bimetallic Cu-Co co-impregnated catalysts supported on γ -Al₂O₃ was studied from three different perspectives: i) effect of the addition of chlorides from the precursor salts, ii) effect of the addition of chlorides in the impregnation medium during the catalytic synthesis protocol and iii) effect of the addition of chlorides directly to the reaction medium.

In the first section it was demonstrated that the absence of chlorides on the catalytic surface encourages the formation of products derived from the hydrogenation of the furan ring of furfural,

increasing the yield and selectivity to 2-methylfuran by incorporating chlorides from the precursor. The higher performance of the catalytic series studied was achieved in $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$ catalyst. This fact led us to think that chloride could interact with the active phase, which was probably Cu^0 in high interaction with cobalt in partially reduced form, as demonstrated by the XPS results for the study catalysts. In the second section, the existence of an optimal surface chloride content of 2.4% wt was demonstrated in the $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}_{[0.5\text{M}]}$ catalyst, which was impregnated with a 0.5 M HCl solution in the impregnation medium of the salts on the support, obtaining a yield of 77.2% and a productivity of $17.7 \text{ moles } 2\text{-MF} \cdot \text{kgcatalyst}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, showing one of the best results within the review of the state of the art. Finally, the effect of adding chlorides directly to the reaction medium showed that competition reactions could occur between the chlorinated sources, dichloromethane and hydrochloric acid. To sum up, a reaction mechanism was proposed in which the surface chloride content determines the adsorption mechanism of furfuryl alcohol on the active centers.

The second block of results tried to discuss the nature of the active centers of formation of 2-methylfuran from the hydrogenation of furfural in supported catalysts of Cu-Co on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. For this, three parameters that can affect the nature of the active centers of a catalyst were studied: i) the metal ratio Cu: Co, ii) the nominal metal content Cu + Co and iii) the surface content of Cu or Co, through the sequential impregnation of the catalysts.

The study of the effect of the metal ratio on the formation of 2-methylfuran showed that Cu-Co interactions determine the formation of 2-methylfuran, being the catalyst $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$ the one with the highest simultaneous hydrogen consumption by Cu and Co species showed. By means of the diffractogram of said catalyst, it was confirmed that the consumption was due to the existence of a mixed Cu/Co phase that resulted in a higher yield of 2-methylfuran with respect to catalysts with another Cu: Co ratio. In the second section, taking as a reference the catalyst with a Cu: Co ratio of 1, the metal content was modified to 22.5 and 10%, obtaining a higher yield in the catalyst with a nominal metal content of 35% as it contains a higher proportion of phases. active Cu-Co for the formation of the product of interest. Finally, the importance of Cu^0 phases together with Cu-Co phases was demonstrated, since, in the catalyst impregnated first with the Co precursor and then with the Cu precursor ($35(\text{Cu} @ \text{Co})_{[1:1]}$), and, therefore, with a higher content of surface Cu^0 , the yield increased to 83.1% and the productivity to $20.0 \text{ moles } 2\text{-MF} \cdot \text{kg catalyst}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, being $35(\text{Cu} @ \text{Co})_{[1:1]}$ the bimetallic catalyst supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ that showed higher performance than 2-methylfuran in the present doctoral thesis. To sum up, a reaction mechanism for the formation of 2-methylfuran from the hydrogenolysis of furfuryl alcohol was proposed. The latter probably adsorbs at the $\text{Co}_y\text{O}_x\text{-Co}^0$ centers. The surface chlorides would determine the degree of inclination of the furan ring on the active phases and, with it, the yield to

2-methylfuran. Cu^0 would serve as the center for H_2 chemisorption and dissociation, making available the hydrides necessary for the formation of 2-methylfuran.

Finally, in the last block of results, the effect of the addition of platinum on structures derived from hydrotalcite for the formation of 1,5-PDO was studied. Hydrotalcites are layered structures with an $\text{M}^{2+} : \text{M}^{3+}$ ratio of 4: 1. On the one hand, M^{2+} was composed of the Mg^{2+} fraction together with one of the following divalent metals: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} . On the other hand, M^{3+} was constituted with Al^{3+} in order to form the typical structure of a hydrotalcite.

The importance of the presence of Co_xO_x phases was demonstrated, obtaining a maximum yield to 1,5-pentanediol of 47.5% in $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, higher than the other study catalysts, which contained other transition metals in the bivalent fraction (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}). On the one hand, the importance of the availability of Pt to the reacting medium was demonstrated, since, in those catalysts in which Pt was co-impregnated during the catalytic synthesis protocol, and, therefore, it was not available so superficially, 13.8% was not exceeded at 1,5-pentanediol. On the other hand, by impregnating the Pt sequentially and increasing its availability to the reacting medium, the yield increased to 47.5% in the $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ catalyst, demonstrating the importance of the availability of Pt^0 centers. The importance of the surface Pt content was also demonstrated since the higher the content the furan ring arrangement is more inclined with respect to the catalytic surface, and, therefore, the hydrogenolysis of the same would be more difficult, and, therefore, the formation of 1-5-pentanediol.

Finally, an attempt was made to elucidate the reaction mechanism for the formation of 1,5-pentanediol within the hydrogenation reaction of furfural. It was concluded that tetrahydrofurfuryl alcohol, a compound derived from the hydrogenation of the furan ring of furfuryl alcohol, is not a reaction intermediate to the compound of interest, since, when starting from tetrahydrofurfuryl alcohol, no yield was obtained to 1-5 pentanediol. However, when starting from furfural and furfuryl alcohol, similar yields were obtained to 1,5-pentanediol, concluding that the formation of 1,5-pentanediol occurs from the direct hydrogenolysis of furfuryl alcohol.

Based on the conclusions drawn from the activity tests and the physicochemical characterization of the catalysts, it was proposed that, on the one hand, the Pt centers probably serve as chemisorption and dissociation centers of the molecular hydrogen available in the reacting medium, facilitating the availability of hydrides for the formation of pentanediol to occur. On the other hand, it was concluded that the active centers of Co_xO_x serve for the adsorption of the furan ring and, due to their hydrogenolytic activity, they serve for the formation of 1,5-pentanediol from furfural.

Resumen/Summary

The results discussed in present thesis show that the catalysts studied are viable for obtaining products with high added value from lignocellulosic biomass in a process that could be integrated into a second generation biorefinery.

Capítulo I

Introducción

Tabla de contenidos

Lista de acrónimos	26
1.1. Resumen	28
1.2. Contexto actual y evolución de las materias primas	28
1.3. La biomasa como materia prima renovable	29
1.4. La biorrefinería lignocelulósica	30
1.4.1. Concepto de biorrefinería y clasificación	30
1.4.2. Biomasa lignocelulósica	33
1.5. El furfural	34
1.5.1. Síntesis industrial del furfural.....	35
1.5.2. Características físico químicas y aplicaciones del furfural	39
1.5.3. Principales productos obtenidos a partir del furfural	40
1.6. Principales productos derivados de la reacción hidrogenación del furfural 41	
1.6.1. Furfuril alcohol (FAL).....	41
1.6.2. 2-metilfurano (2-MF)	42
1.6.3. 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF)	43
1.6.4. Ciclopentanonas (CPO)	44
1.6.6. Tetrahidrofurfuril alcohol (THFA).....	44
1.6.7. 1,5-Pentanodiol (1,5-PDO)	45
1.7. Bibliografía	46

Lista de acrónimos

1,5-PDO	1,5-Pentanodiol
2-MF	2-metilfurano
2-MTHF	2-Metiltetrahidrofurano
CPO	Ciclopentanona
FAL	Alcohol furfurílico
FUR	Furfural
IEA	International Energy Agency
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OECD	Organización para la Co-operación y el Desarrollo Económico
THFA	Alcohol tetrahidrofurfurílico

1.1. Resumen

En el presente capítulo se desarrollará el marco teórico que ha motivado la ejecución de la tesis doctoral. La problemática ambiental derivada del empleo de materias primas fósiles ha propiciado la búsqueda de alternativas basadas en el uso de materias primas renovables, como la biomasa, y de forma particular la biomasa lignocelulósica, a partir de la cual se pueden obtener multitud de plataformas químicas, precursores de compuestos de alto valor añadido con aplicaciones en un amplio espectro de sectores industriales. El furfural es una de las plataformas químicas procedentes de la biomasa lignocelulósica con mayor potencial de uso como reactivo en una gran variedad de reacciones, como la hidrogenación, para la obtención de compuestos como el 2-metilfurano o el 1,5-pentanodiol.

1.2. Contexto actual y evolución de las materias primas

Los países desarrollados presentan una gran dependencia de materias primas fósiles, en especial el petróleo, que debido a su uso intensivo y a su carácter no renovable se encuentran en constante disminución. Este hecho ha propiciado una gran volatilidad en los precios del crudo, que, junto al perjuicio medioambiental que supone el tratamiento y transformación del mismo en energía y productos químicos de interés, motivado especialmente por la emisión de gases de efecto invernadero, ha obligado a las autoridades competentes a llegar a acuerdos para fomentar el desarrollo tecnológico sostenible y los recursos renovables.

El desarrollo sostenible se define como el conjunto de estrategias para tratar de buscar el avance tecnológico sin perjuicio de las generaciones futuras, minimizando el impacto ambiental, sin mermar el bienestar social y económico del conjunto de la sociedad,^[1] y que derive en el empleo de alternativas renovables sustitutas de materias primas fósiles. Entre los acuerdos alcanzados en este sentido se encuentran, a nivel mundial, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático celebrada en el año 2016 en la ciudad de París (conocido como el **Tratado de París**), con el fin de formular y establecer medidas en favor de la reducción de gases de efecto invernadero. Este tratado entró en vigor en el año 2020 al finalizar la vigencia del **protocolo de Kioto**, formulado y aprobado en el año 1997.^[2,3] A nivel europeo, se ha desarrollado el conocido **paquete 20/20/20** que compromete a los países pertenecientes a la Unión Europea a obtener un 20 % de su energía total a partir de fuentes renovables, a reducir el 20 % de las emisiones de gases de efecto invernadero en relación a la tasa de 1990, y a reducir un 20 % el consumo energético total.^[4]

Una de las respuestas del sector industrial para alcanzar dichos objetivos es tratar de implementar estándares económicos basados en el empleo de recursos renovables bajo el modelo económico conocido como bioeconomía.

Introducción

La bioeconomía se define como el sistema económico basado, fundamentalmente, en el empleo de toda materia de origen biológico, animal o vegetal, para la obtención de productos de alto valor añadido de interés en una gran variedad de sectores: el alimentario, el energético, el químico o el de la construcción, entre otros.^[5] La bioeconomía busca la reducción del impacto ambiental generado en procesos de transformación convencionales de fuentes energéticas fósiles mitigando la emisión de gases de efecto invernadero mediante la implementación de procesos industriales sostenibles, buscando el bienestar social y económico, potenciando el desarrollo regional, la creación de nuevos sectores de inversión y la reducción de la dependencia en combustibles fósiles.

El término bioeconomía se introdujo por primera vez en el año 2004 por parte de la Organización para la Co-operación y el Desarrollo Económico (OECD) mediante la publicación del documento **“Biotecnología para el crecimiento y desarrollo sostenibles”**. En el año 2012, la Comisión Europea desarrolló la estrategia: **“Innovación para el crecimiento sostenible: Un modelo bioeconómico para Europa”**, renovándose dicha estrategia en el año 2018,^[6] lo que convierte al sector bioeconómico en un campo de conocimiento aún en desarrollo.

La obtención de productos de alto valor añadido a partir del pretratamiento y transformación de la biomasa se ha convertido en uno de los pilares fundamentales sobre los que se sustenta cualquier modelo basado en bioeconomía.

1.3. La biomasa como materia prima renovable

De forma general, se define biomasa como toda materia orgánica renovable, de origen animal, vegetal o de residuos urbanos procedentes de la transformación mediante mecanismos naturales o artificiales de la misma.^[7] Dentro del marco legislativo europeo, mediante la **directiva 2009/28/CE**, se define biomasa como “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”.^[8]

Actualmente, la producción anual mundial de biomasa es del orden de 170-200 billones de toneladas anuales.^[9] Ésta tiene el potencial para reemplazar gran parte de los recursos fósiles empleados como materia de partida en multitud de procesos industriales, bien para la obtención de energía o bien para la síntesis de productos químicos de interés,^[10] por lo que buena parte de los esfuerzos del sector I+D+i actual se centran en desarrollar procesos viables, desde un punto de vista social, económico y medioambiental a partir de la biomasa.

En este contexto surge el concepto de biorrefinería.^[8] El objetivo es desarrollar instalaciones donde se trate la biomasa de forma integrada y sostenible, mediante diversos procesos que pueden ser de

índole mecánica-física, bioquímica, química, termoquímica o físico-química para, no solo obtener energía, si no también productos químicos y biocombustibles.

1.4. La biorrefinería lignocelulósica

En el presente apartado se tratará el concepto y clasificación de biorrefinería, y, en mayor detalle, la biorrefinería lignocelulósica, así como la materia prima empleada en este tipo de instalaciones para la obtención de productos de alto valor añadido.

1.4.1. Concepto de biorrefinería y clasificación

La definición de biorrefinería es análoga al de una refinería convencional (Figura 1. Esquema de las analogías entre una refinería convencional y una biorrefinería.^[14]), en la cual, a partir del petróleo se produce energía y productos químicos de interés. De forma general, se puede definir biorrefinería como una instalación o conjunto de instalaciones integradas, en la cual o en las cuales, se transforma la biomasa de partida en compuestos conocidos como plataformas químicas.

Una plataforma se define como un producto químico intermedio que se obtiene en el procesado inicial de la biomasa, y que se puede transformar en etapas posteriores del proceso integrado en un amplio espectro de productos de alto valor añadido, o en vectores energéticos como calor o combustibles, mediante la integración de tecnologías o procesos físico-mecánicos, termoquímicos o biológicos, con el fin de tratar de sustituir otros procesos análogos con alto impacto a nivel ambiental.^[11,12]

El concepto de biorrefinería, a pesar de contener aspectos comunes para todas las definiciones, es variado según la institución que lo formule. Según el National Renewable Energy Laboratory (*NREL*), de forma paralela a una refinería petroquímica, se define biorefinería como “aquella instalación que integra procesos de transformación de biomasa y equipos adecuados para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de la biomasa”.^[13] La Agencia Internacional de la Energía (conocida como *International Energy Agency, IEA*) aporta una de las definiciones más precisas actualmente: “Se define biorrefinería como la instalación o conjunto de instalaciones, el proceso o la planta, de carácter sostenible, para la conversión de biomasa en un amplio espectro de productos de alto valor añadido y energía”.^[10]

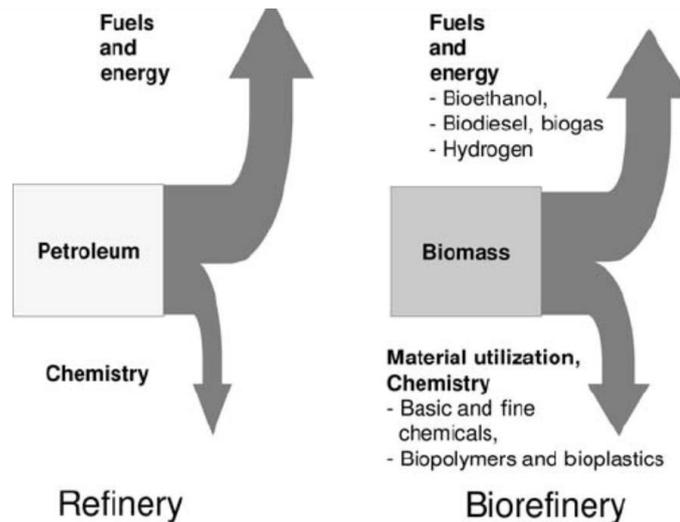


Figura 1. Esquema de las analogías entre una refinería convencional y una biorrefinería.^[14]

Los criterios para clasificar las biorrefinerías son diversos. Se pueden clasificar en función de la tecnología de transformación de la materia de partida empleada en tres grandes grupos: biorrefinerías de primera generación (tecnología simple o convencional), biorrefinerías de segunda generación (tecnología avanzada) y tercera generación (tecnología avanzada con alto nivel de integración y flexibilidad).^[15] La IEA elaboró una de las clasificaciones más precisas y completas actualmente (Figura 2), en la cual, se clasifican las biorrefinerías según cuatro criterios principales: i) según la plataforma de partida para la obtención de bioproductos y energía (biorrefinerías de plataformas de gas de síntesis, de azúcares o de lignina, entre otras), ii) según los productos que se obtienen, iii) según las materias primas de partida y iv) según los procesos de transformación de la materia prima.^[16] Otras clasificaciones aluden al tipo de biomasa empleada como materia prima de partida, clasificándose en: i) biorrefinerías de cultivo completo (emplean cereales como materia prima), ii) biorrefinería marina (emplean biomasa procedente de ecosistemas acuáticos como materia prima) o iii) la biorrefinería lignocelulósica (aquella que parte de biomasa lignocelulósica que se fracciona en sus tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina).^[15]

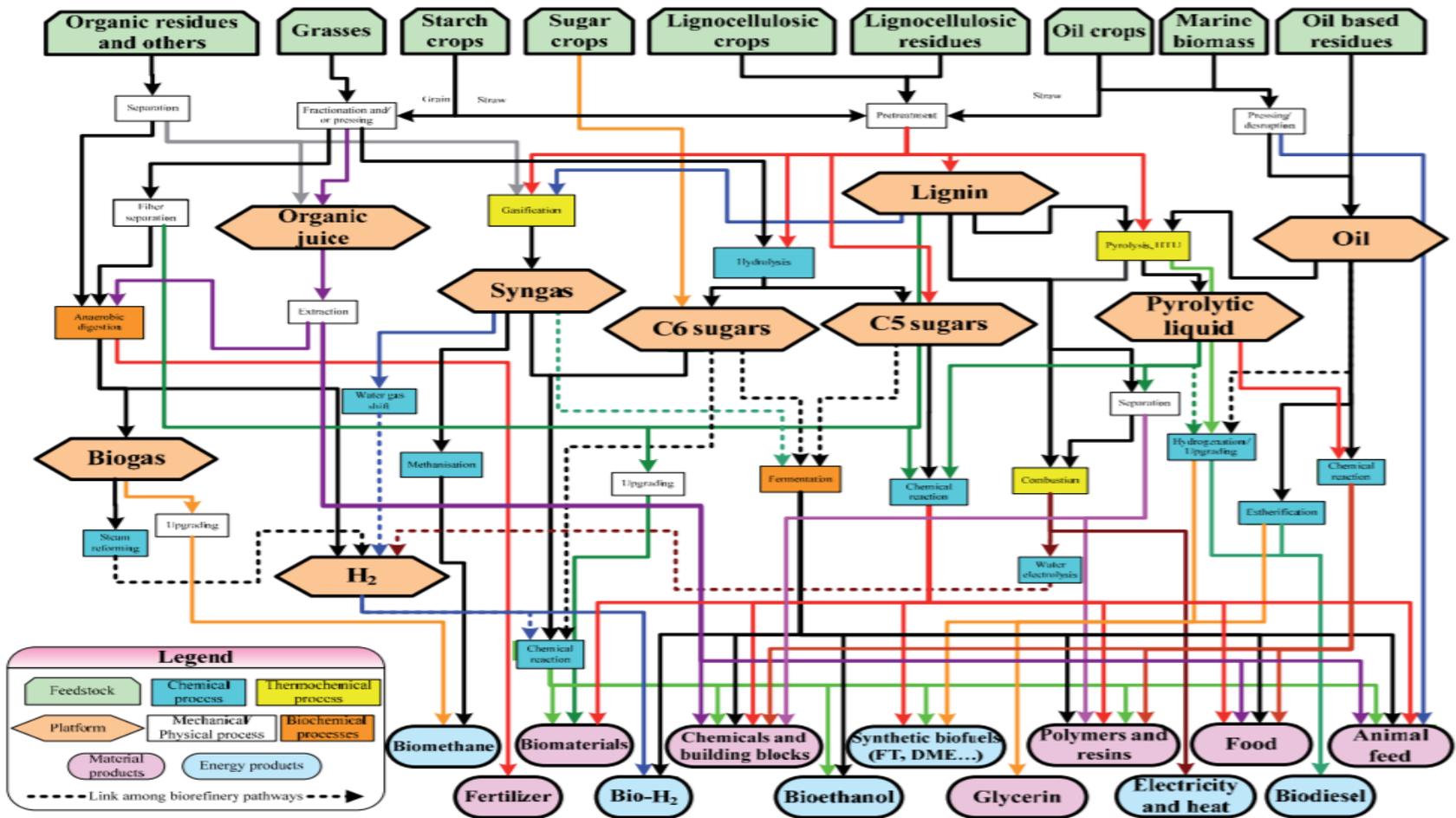


Figura 2. Clasificación completa de las biorefinerías implantada por la IEA.^[16]

La presente tesis doctoral se enmarca dentro del aprovechamiento de la plataforma de azúcares, en la cual, se encuentra la biomasa lignocelulósica como fuente de azúcares C6 (procedentes de la reacción de hidrólisis de la celulosa o la hemicelulosa) y C5 (procedentes de la hidrólisis de la hemicelulosa).

1.4.2. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica destaca por su abundancia (sólo en España en el año 2007 se generó un total de 37.4 millones de toneladas de biomasa lignocelulósica del sector agro-forestal),^[17] ya que, el material lignocelulósico es el componente estructural esencial de las plantas.^[18] Además, la biomasa lignocelulósica es altamente aprovechable y no requiere de gran coste energético para su tratamiento.^[18]

La biomasa lignocelulósica (Figura 3. Estructura de la biomasa lignocelulósica.^[22]) se compone principalmente de i) lignina (15-20 wt %), ii) hemicelulosa (23-35 wt %) y iii) celulosa (40-50 wt %).^[18] A continuación, se detallan las principales características de cada una de las tres fracciones:

- a) La **lignina** es un polímero amorfo compuesto por estructuras de fenil-propano, las cuales, confieren a las plantas de rigidez estructural y un sistema vascular hidrofóbico para el correcto transporte interno de agua y solutos.^[19,20] La lignina sella la fracción de celulosa y hemicelulosa, conformando una estructura tridimensional reticulada con aspecto de resina,^[21] por lo que suele ser necesario una etapa de pretratamiento inicial para despolimerizar la lignina y hacer a la biomasa disponible para las diferentes tecnologías de transformación. Debido a su naturaleza recalcitrante, en la actualidad, la lignina se emplea para la obtención, esencialmente, de calor y energía. No obstante, esta fracción tiene un gran potencial como precursor de compuestos aromáticos.
- b) La **hemicelulosa** es un oligómero heterogéneo unido a la lignina, compuesto principalmente por glucosa (C6), galactosa (C6), manosa (C6), xilosas (C5) y arabinosas (C5), unidas mediante enlaces β 1-4 glucosídico y β 1,3 glucosídico.^[21] Su extracción e hidrólisis es sencilla generando un buen rendimiento de obtención de azúcares.
- c) La **celulosa**, unida a la fracción de hemicelulosa, es el biopolímero más abundante de la naturaleza, y su producción anual se estima en las $100 \cdot 10^9$ toneladas.^[18] Se trata de un homopolímero, constituido por glucosas (C6) unidas mediante un enlace β -glucosídico, conformando una estructura lineal.^[22,23] Su principal aplicación es la producción de papel, aunque también se emplea para la fabricación de nuevos biomateriales o la producción de bioetanol.

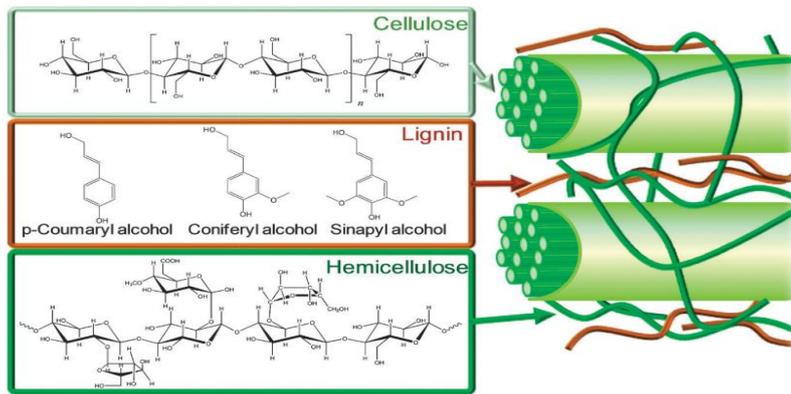


Figura 3. Estructura de la biomasa lignocelulósica.^[22]

A partir de la biomasa lignocelulósica, se pueden obtener una gran variedad de plataformas químicas de gran potencial para ser transformados en productos de alto valor añadido (Figura 4).^[14] Entre las principales moléculas plataforma extraídas a partir de la biomasa lignocelulósica, se encuentran el 5-hidroximetilfurfural, el ácido levulínico o el furfural.^[24]

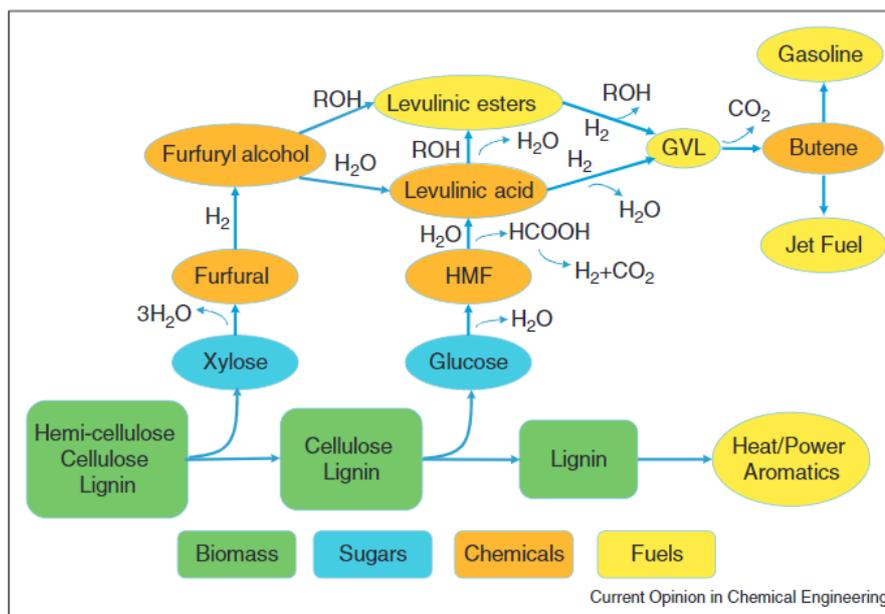


Figura 4. Esquema de la obtención de las plataformas químicas a partir de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica.^[25]

1.5. El furfural

En el presente apartado se mostrará los principios característicos del método de obtención del furfural (FUR) a nivel industrial, así como, los principales métodos y modificaciones implementadas a lo largo de la historia para la obtención del mismo. También se discutirán las principales características físico-químicas del FUR que lo convierten en una de las moléculas

plataforma de mayor potencial de uso en la actualidad. Además, se expondrán las características de los principales compuestos obtenidos a partir de las reacciones del FUR.

1.5.1. Síntesis industrial del furfural

A nivel general, la síntesis de FUR se divide en dos etapas principales (Figura 5. Hidrólisis ácida de la fracción hemicelulósica, y posterior deshidratación, para obtención del FUR.^[26]): i) obtención de las xilosas a partir del xilano de la fracción hemicelulósica de la biomasa, mediante la reacción de hidrólisis del enlace β -1,4-D-xilopiranososa, generalmente ácida utilizando catalizadores homogéneos como el H_2SO_4 , a temperaturas de entre 473-523 K. Posteriormente ii) los monómeros de xilosa se deshidratan en el medio ácido dando lugar al FUR.

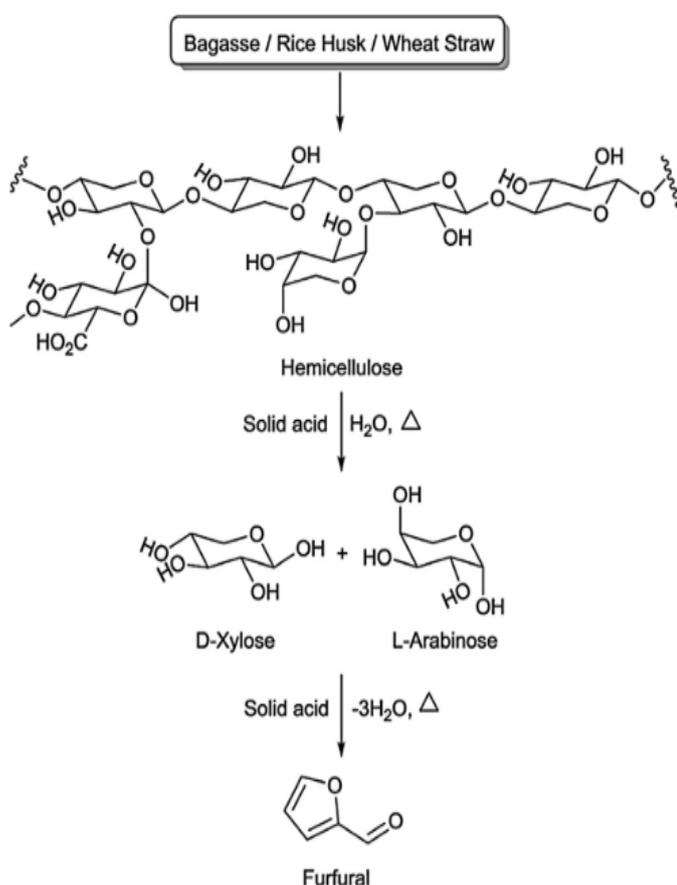


Figura 5. Hidrólisis ácida de la fracción hemicelulósica, y posterior deshidratación, para obtención del FUR.^[26]

La producción industrial actual del FUR toma como biomasa de partida residuos de mazorcas de maíz o cáscaras de avena, ya que su fracción hemicelulósica posee un contenido en xilanos elevado, de aproximadamente el 30 %.^[27] El primer proceso industrial se remonta al año 1921, cuando se implantó el proceso en modo discontinuo Quaker Oats (Tabla 2, entrada 1). Este proceso consistía en mezclar la materia prima con una disolución acuoso de ácido sulfúrico, calentándose la mezcla

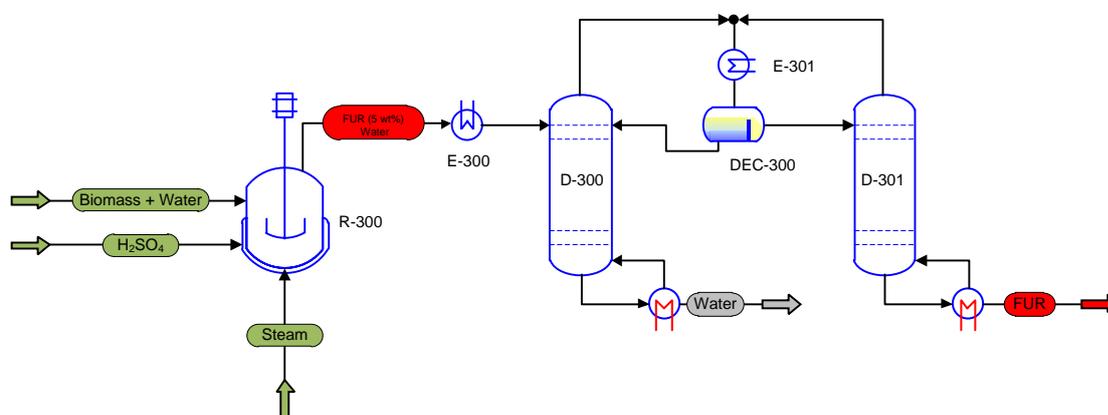
hasta los 423 K durante 5 horas.^[28] Posteriormente, se obtenía una disolución acuosa de FUR, la cual, se destilaba para tratar de obtener FUR de alta pureza.

En la actualidad el proceso de síntesis de FUR ha sido modificado respecto al inicial (Figura 6. Esquema simplificado de la síntesis industrial del FUR empleando ácido sulfúrico y una corriente de vapor de agua como agente de *stripping*. (adaptado de ^[32])). Con el objetivo de evitar la degradación del FUR a resinas y productos de condensación en el medio ácido en el que se produce, se introduce en el reactor un agente de *stripping*, vapor de agua, en una relación elevada de vapor de agua/FUR. De esta forma, el FUR producido se extrae con la fase vapor evitando su degradación. Dicha corriente gaseosa se condensa, obteniéndose una fase acuosa de en torno al 5-6 % FUR p/p.^[29] La corriente es purificada mediante doble destilación con el fin de obtener un producto de alta pureza de FUR, superior al 94 % FUR p/p.^[30,31]

En la actualidad, la producción de FUR presenta inconvenientes medioambientales, propiciado fundamentalmente por el empleo de catalizadores homogéneos ácidos y, al requerir de un sistema de bi-destilación para obtener un producto final puro, hace que el proceso sea muy intensivo a nivel energético y económico. Este hecho hace que los países con mayor producción anual de FUR posean políticas medioambientales laxas (Tabla 1), abarcando una producción anual a nivel mundial de 280 kton.^[31]

Tabla 1. Principales países productores de FUR en la actualidad.^[31]

País	Producción anual (kton/año)
China	196
República Dominicana	32.0
Sudáfrica	20.0



Introducción

Figura 6. Esquema simplificado de la síntesis industrial del FUR empleando ácido sulfúrico y una corriente de vapor de agua como agente de *stripping*. (adaptado de ^[32])

En la (Tabla 2, entradas 2-13), se resumen los principales procesos desarrollados a lo largo del tiempo y se puede observar como la tendencia del diseño de procesos es aumentar la temperatura con el objetivo de tratar de aumentar el rendimiento de FUR. Además, se trata de restringir el empleo de H_2SO_4 por el perjuicio que supone a nivel ambiental y logístico, siendo los propios ácidos orgánicos de la biomasa los que actúan como catalizadores del proceso.

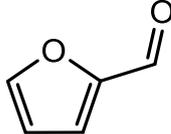
Tabla 2. Principales procesos desarrollados para la obtención del FUR, a escala de laboratorio y a escala industrial.^[28,33]

Proceso	Modo de operación	Materia de partida	Características principales
1 Quaker Oats	Discontinuo	Cáscaras de avena	Alimentación: 6 % wt H ₂ SO ₄ + materia prima (cáscaras de avena), T:426 K, t: 5 h
2 Proceso usado en China	Discontinuo	Restos de mazorcas de maíz	Alimentación: 4% wt H ₂ SO ₄ + materia prima T: 433 K, t: 5 h, P : 7 bar
3 Agrifurane o Petrole chimie	Discontinuo	Fangos de biomasa y residuo acuosos ácidos	Alimentación: 1% wt H ₂ SO ₄ +materia prima 2 reactores dispuestos en serie T1: 433 K y T2: 450 K
4 EscherWyss	Continuo	Materia sin alto contenido en humedad. Alta sensibilidad a la humedad	Alimentación: 3% wt H ₂ SO ₄ +materia prima Reactor de lecho fluidizado, 433 K, Tiempo de residencia: 54 min.
5 Rosenlew	Continuo	Bagazo (tamizado previo de la materia prima)	Reactor en contracorriente. P: 10 bar, tiempo de residencia: 120 min. Reacción autocatalizada.
6 Supratherm	Continuo	Bagazo	T: (473 -513) K por inyección de vapor de agua. Incorpora un ciclón para separar la pulpa.
7 Stake	Continuo	Madera o bagazo	T: 503 K. Hidrólisis seguida de exposición de vapor en la biomasa. Reacción autocatalizada.
8 Suprayield	Continuo	Bagazo. Se mezcla con la fracción líquida de la recirculación.	T: 513 K. H ₂ SO ₄ en temperaturas moderadas, no se emplea a altas temperaturas. Separación in-situ del FUR.
9 Oaker Oats en continuo	Continuo	Bagazo	T= 923 K P= 10 bar. Se emplea vapor de agua sobrecalentado. Tiempo de residencia 1 h.
10 Verdernikov	.	Residuos de celulosa	Empleo de un catalizador ácido
11 CIMV	-	Bálago, madera o bagazo	Procesado con disolventes orgánicos.
12 Lignol	-	Licor derivado del proceso organosolv	Se producen: FUR, lignina, ácido acético y etanol.
13 MTC(Multi Turbine Column)	Continuo	Bálago	Burbujeo de vapor de agua contracorriente con la alimentación. El FUR que se forma pasa a la fase vapor <i>stripping</i> .

1.5.2. Características físico químicas y aplicaciones del furfural

El FUR, o 2-furan-2-carboxialdehído, es un líquido viscoso e incoloro cuyo punto de ebullición es de 433 K (ver otras propiedades físico-químicas en Tabla 3). Se caracteriza por tener un olor característico similar al del caramelo o a la almendra amarga, y modifica su coloración cuando se prolonga su exposición al aire.^[34] La estructura química del FUR se caracteriza por tener dos grupos funcionales altamente reactivos:^[35] un grupo aldehído y un sistema conjugado que forma parte del anillo furánico. Por un lado, el grupo aldehído, puede reaccionar en reacciones como la acetilación, acilación, condensación aldólica o reducción a alcoholes, entre otras. Por otro lado, el anillo furánico, permite que se lleven a cabo reacciones de alquilación, hidrogenación, oxidación, halogenaciones, aperturas del anillo furánico y reacciones de nitración.^[31]

Tabla 3. Principales propiedades físico-químicas del FUR.^[36]

Estructura molecular	 FUR
Peso molecular (g/mol)	96.082
Punto de ebullición (a 1 atm, K)	435
Punto de congelación (K)	237
Polaridad espectroscópica (E_T^N)	0.4
ΔH_f^0 (fase líquida, kJ/mol)	-201.67
ΔH_f^0 (fase gas, kJ/mol)	-151.04
Temperatura de ignición (K)	588
Temperatura flash (K)	332
Temperatura de congelación (K)	236.5
Solubilidad en agua (a 293 K)	8.3 g FUR/100 mL H ₂ O

El FUR se aisló por primera vez en el año 1832 por el químico alemán Johan Wolfgang Döbereiner, como subproducto de la síntesis de ácido fórmico.^[37] Más tarde, en el año 1840, el químico escocés John Stenhouse lo obtuvo por primera vez a partir de biomasa, mediante la mezcla de ácido sulfúrico con residuos agrarios.^[9] Las aplicaciones del FUR pueden ser muy diversas. Se emplea mayoritariamente en la producción de resinas para moldes de fundición. También, se puede emplear como disolvente selectivo, en la producción de lubricantes a partir de petróleo. Además, otras aplicaciones son su empleo como fungicida, nematocida, adhesivo, y precursor de otros productos químicos y polímeros.^[38,39] En la Tabla 4 se detallan los principales campos de aplicación del FUR.

Tabla 4. Campos de aplicación y principales aplicaciones del FUR a escala industrial.^[39]

Aplicaciones	
Agente extractante	<ul style="list-style-type: none"> • Extracción de compuestos aromáticos de aceites lubricantes para la mejora de la relación viscosidad/temperatura. • Eliminación de compuestos aromáticos de combustibles para la mejora de la capacidad de ignición. • Obtención de compuestos insaturados a partir de aceites vegetales para la formación de aceites secantes (<i>“drying oils”</i>) de interés en pinturas y barnices.
Agente fungicida	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibición de la especie <i>Tilletia foetens</i>. • Tratamiento de semillas sin perjudicar el crecimiento de las mismas.
Agente nematocida	<ul style="list-style-type: none"> • Pretratamiento de suelos evitando el crecimiento de nemátodos, sin coste elevado y de forma ambientalmente sostenibles.
Otras	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de plataformas químicas como el FAL. • Síntesis de concentrados de compuestos de interés en la industria agroalimentaria. • Síntesis de Urea y formol.

1.5.3. Principales productos obtenidos a partir del furfural

Tal y como se ha comentado con anterioridad, la versatilidad del FUR debido a su estructura química hace que se puedan obtener multitud de compuestos a partir de reacciones de oxidación, hidrogenación y acoplamiento (Figura 7). Los compuestos derivados del FUR se pueden clasificar en cinco grandes familias:^[31] i) biocombustibles o aditivos de combustibles que se obtienen directamente del FUR (2-metilfurano (2-MF), alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA), 2-metiltetrahidrofurfuril alcohol (2-MTHF)), ii) intermedios de reacción que proceden directamente del FUR y a partir de los cuales se pueden obtener biocombustibles o aditivos para combustibles (ciclopentanona (CPO), o γ -valerolactona), iii) compuestos furánicos con aplicaciones industriales directamente producidos a partir del FUR (alcohol furfurílico (FAL), furfuril amina o el furano, iv) compuestos con aplicaciones industriales pero que no se encuentran en fase de comercialización

(ácido levulínico, las furanonas y el 1,5-pentanodiol (1,5-PDO)) y v) petroquímicos que se pueden obtener directamente del FUR (ácido maleíco o el ácido succínico). Este hecho hace que, en la actualidad, se haya catalogado más de 80 compuestos derivados de forma directa o indirecta a partir del FUR.^[14]

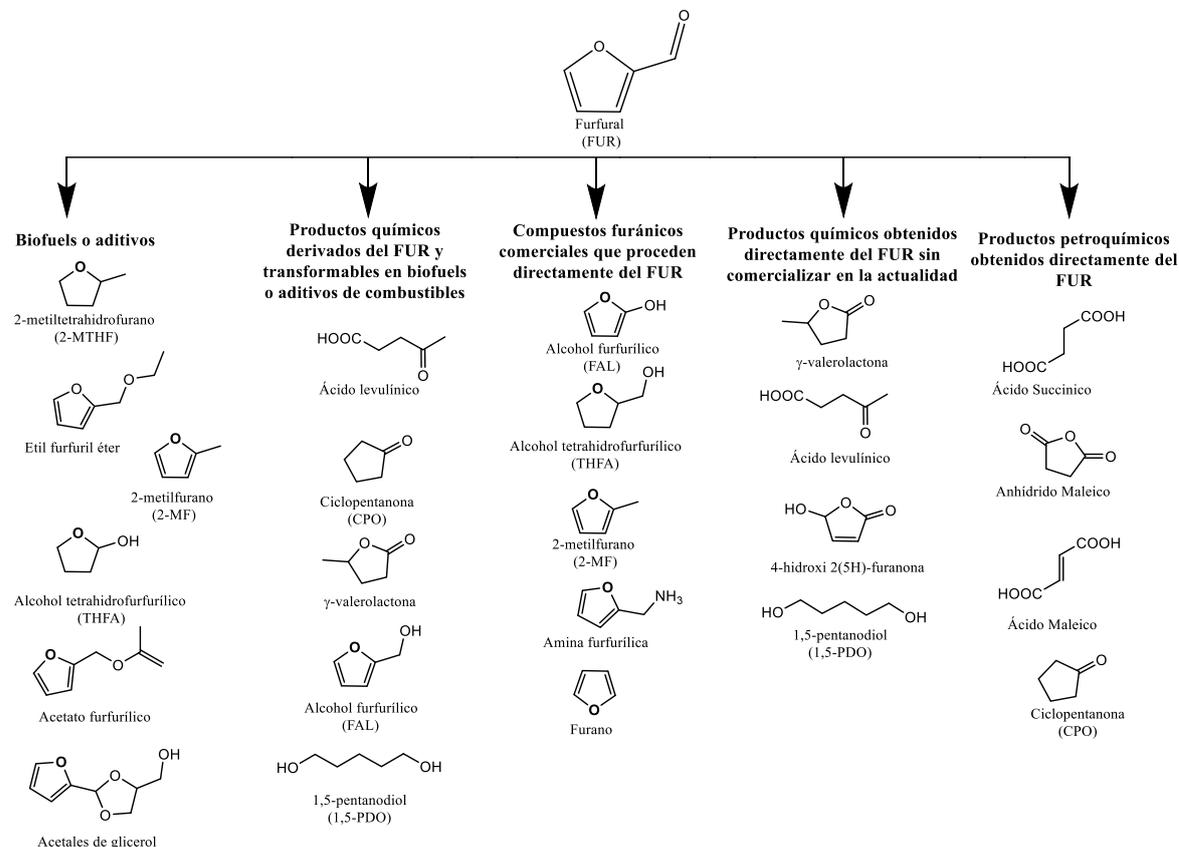


Figura 7. Principales productos de reacción obtenidos a partir del FUR (Adaptado de ^[31]).

1.6. Principales productos derivados de la reacción hidrogenación del furfural

La presente tesis se centra en la obtención de dos productos de alto valor añadido, el 2-MF y el 1,5-PDO, a través de reacciones de hidrogenación del FUR. A continuación, se describen las rutas de reacción y las características de los principales productos que se pueden obtener a partir de reacciones de hidrogenación del FUR.

1.6.1. Furfuril alcohol (FAL)

El FAL es el compuesto que resulta de la hidrogenación del grupo aldehído del FUR a un grupo hidroxilo (Figura 8). El FAL es el compuesto derivado de la hidrogenación del FUR con mayor índice de producción. Se estima que el 62 % del FUR producido a escala global se convierte en

FAL, por lo que se considera uno de los productos químicos más importantes de la hidrogenación del FUR a escala industrial.^[40]

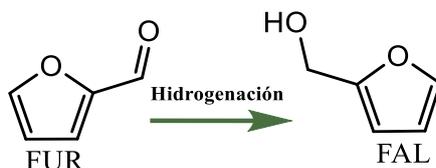


Figura 8. Paso de FUR a FAL.

La principal aplicación del FAL reside en la producción de resinas de fundición, las cuales, se sintetizan a partir de polímeros de FAL, dotando al producto final de gran capacidad anti-corrosiva, resistencia térmica y química.^[41] El FAL también se emplea en la fabricación de plásticos reforzados para ser utilizados en la construcción de tuberías, en la fabricación de resinas epoxi y en la síntesis de espumas de poliuretano y poliésteres.^[31,41] Además, el FAL, se puede emplear como intermediario químico en la fabricación de lisina, vitamina C, lubricantes, agentes dispersantes y de la industria del plástico.^[42] Además, el FAL destaca por ser una plataforma química para la obtención de otros compuestos de interés industrial tales como el ácido levulínico o la γ -valerolactona, aunque estos también se pueden obtener directamente a partir del FUR.

A nivel industrial, el FAL se obtiene principalmente a partir de la reacción de hidrogenación del grupo aldehído del FUR a un grupo alcohol. Se puede obtener en fase gas o en fase líquida. Los sistemas operativos en fase gas trabajan en continuo, requiriendo de un gran volumen de inversión económico y altas presiones de hidrógeno. En cuanto a la operativa en fase líquida, generalmente es en modalidad discontinua, y, debido al empleo de disolventes, pueden generar impactos indeseados sobre el medio ambiente, y, al igual que en fase gas, se requiere de altas presiones de hidrógeno, incrementando los costos del proceso.^[43]

En cuanto a las herramientas catalíticas empleadas, por un lado, en el caso de la síntesis en fase gas, tradicionalmente se ha empleado cromita de cobre ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), pero debido al perjuicio ambiental que supone el empleo de este tipo de catalizador, se han desarrollado alternativas libres de cromo mediante el empleo de catalizadores de Cu, Ni, Co, Pd y Pt.^[43] Por otro lado, en el caso de la síntesis en fase líquida destaca el empleo de catalizadores monometálicos homogéneos o heterogéneos de Pd, Pt, Ru, Ni, Cu y bimetálicos como los de Pd-Ni, Pd-Ir, Pd-Ru o Pt-Sn.^[17]

1.6.2. 2-metilfurano (2-MF)

El 2-MF, también conocido como silván, es el compuesto que resulta cuando se da la hidrogenación del grupo aldehído del FUR a un grupo hidroxilo, para dar FAL, y, en serie, tiene lugar la hidrogenólisis del grupo hidroxilo del FAL a un grupo metilo para dar 2-MF (Figura 9).

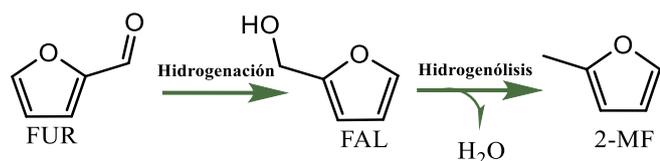


Figura 9. Paso de FUR a 2-MF.

Se trata de un compuesto incoloro líquido. Su punto de ebullición se encuentra en torno a los 336 K.^[44] El 2-MF resulta interesante en diversos sectores: la industria del perfume, en la industria farmacéutica como medicamento antimalárico.^[45] Algunas de las propiedades de 2-MF, como su elevado número de octanos (100.7) o su baja fracción de oxígeno (19.49 %) (Tabla 5) lo convierten en un biocombustible con alto potencial.

Tabla 5. Comparativa de las propiedades del 2-MF con otros combustibles.(adaptado de ^[46])

Propiedad	RON 95	Etanol	2-MF
Fracción de oxígeno (%)	2.26	34.73	19.49
Densidad (kg/m³)	737	786	910
Temperatura de ebullición (°C)	41.5-173.5	78	64
Densidad energética (MJ/kg)	45.69	26.62	31.2
Entalpía de vaporización (kJ/Kg)	397	912	358
Número de octanos	96.3	108.6	100.7
Lower heating value	30.8	21.1	27.6
Pureza (%)	-	>98.8	>99.8

1.6.3. 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF)

El 2-MTHF se puede obtener a partir del FAL a partir de dos rutas de reacción principales (Figura 10).^[47-49] La primera de ellas, mediante la hidrogenólisis del grupo hidroxilo de FAL, dando consigo 2-MF, y, mediante la posterior reacción de hidrogenación del anillo furánico, dando lugar al 2-MTHF. La segunda, a través de la hidrogenación del anillo furánico del FAL, que da lugar al THFA y, tras la hidrogenólisis del grupo hidroxilo de THFA, daría consigo a 2-MTHF.

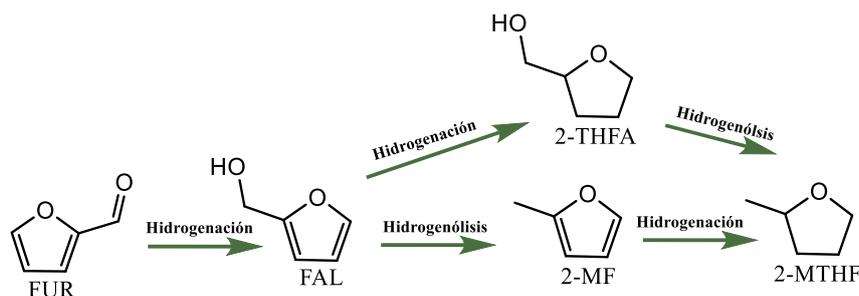


Figura 10. Alternativas de formación de FUR a 2-MTHF.

El 2-MTHF se considera un disolvente muy polar y soluble en agua. A nivel industrial, se emplea en la formulación de electrolitos para la fabricación de electrodos secundarios de litio, y como aditivo en combustibles alternativos a los combustibles fósiles.^[40]

1.6.4. Ciclopentanonas (CPO)

Las CPO se pueden obtener a partir de procesos petroquímicos, aunque la hidrogenación del FUR (Figura 11) se plantea como una alternativa más sostenible a dichos procesos. Yang et al.^[50] determinaron un posible mecanismo de reacción de FUR a CPO, el cual, se inicia con la hidrogenación del grupo aldehído de FUR para dar FAL. En medio acuoso, y en presencia de protones, el FAL se reordena para dar 4-hidroxi-2-ciclopentanona. Posteriormente, dicho intermediario se hidrogena para formar 2-ciclopentenona, y a través de la hidrogenación del enlace insaturado se forma la ciclopentanona.

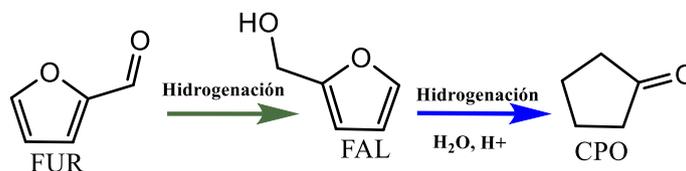


Figura 11. Paso de conversión de FUR a CPO.

La CPO es un compuesto incoloro con un fuerte aroma característico. Es un compuesto de interés en la industria farmacéutica, en la industria del insecticida, en la industria del caucho, en la industria del perfume, y en la industria alimentaria por su utilidad para la síntesis de compuestos saborizantes.^[50,51]

1.6.6. Tetrahidrofurfuril alcohol (THFA)

El THFA se obtiene a partir de la hidrogenación del anillo furánico del FAL (Figura 12). A condiciones normales, su punto de ebullición es de 339 K y es un compuesto miscible en agua.^[40,52]

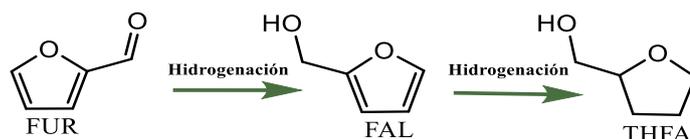


Figura 12. Paso de conversión de FUR a THFA.

Se considera un disolvente verde, usado en multitud de aplicaciones agrícolas, para la fabricación de tintas de impresión y en la síntesis de limpiadores industriales y electrónicos. El país con mayor producción anual de este compuesto es Japón, con un volumen de producción anual de aproximadamente 30 t.

1.6.7. 1,5-Pentanodiol (1,5-PDO)

En lo referente al mecanismo de hidrogenación del FUR a 1,5-PDO (Figura 13), se han planteado dos alternativas: i) la hidrogenólisis del THFA^[53] o ii) la hidrogenólisis del FAL mediante la formación de los intermedios inestables 1,5-hidroxi-2-pentanona y 1,2,5-pentanetriol, para dar el 1,5-PDO.^[54] Los posibles mecanismos de formación del 1,5-PDO se detallarán en mayor profundidad en el capítulo II de la presente tesis dedicado a la revisión del estado del arte.

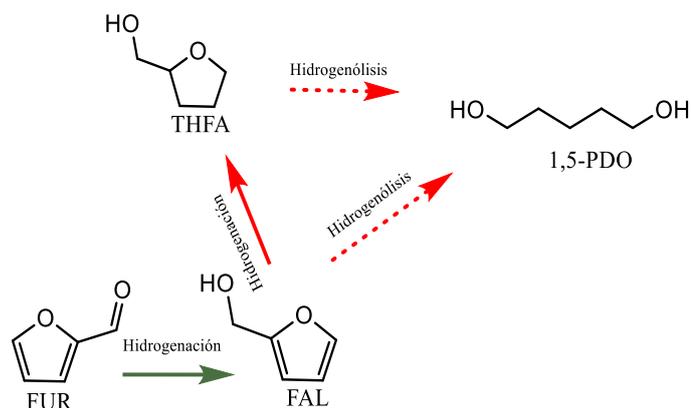


Figura 13. Mecanismo de reacción de FUR a 1,5-PDO.

El 1,5-PDO es un compuesto interesante dentro del sector energético ya que, mediante reacciones de esterificación o eterificación, pueden dar lugar a compuestos con potencial uso como biocombustibles (pentil valerato o pentanodiol divalerato).^[55] Mediante reacciones de aminación se pueden obtener diaminas que pueden emplearse para la formación de poliamidas.^[56] Además, el 1,5-PDO, también es interesante en el sector plástico ya que pueden emplearse como precursor de gran variedad de poliésteres y poliuretanos.^[57]

En el siguiente capítulo se desarrollará la revisión y discusión del estado del arte sobre los principales sistemas de reacción y catalizadores heterogéneos investigados en la formación de 2-MF y 1,5-PDO a partir del FUR.

1.7. Bibliografía

- [1] C. J. Barrow, **2018**, DOI 10.1002/9781118924396.wbiea1463.
- [2] S. Di Pietro, *Coop. Desarro.* **2017**, 25, DOI 10.16925/co.v25i111.1874.
- [3] D. French, *J. Environ. Law* **1998**, 10, 215–224.
- [4] D. Štreimikiene, T. Balezentis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 58, 1108–1113.
- [5] C. K. Yamakawa, F. Qin, S. I. Mussatto, *Biomass and Bioenergy* **2018**, 119, 54–60.
- [6] G. Liobikiene, T. Balezentis, D. Streimikiene, X. Chen, *Sustain. Dev.* **2019**, 27, 955–964.
- [7] E. Navarro, A. Abril, *Etanol a Partir de Biomasa Lignocelulósica*, **2012**.
- [8] B. Kamm, M. Kamm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, 64, 137–145.
- [9] W. De Jong, G. Marcotullio, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, 8, DOI 10.2202/1542-6580.2174.
- [10] F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.* **2010**, 51, 1412–1421.
- [11] R. Zwart, S. R. Technology, E. De Jong, **2006**.
- [12] A. R. Morais, R. Bogel-Lukasik, *Sustain. Chem. Process.* **2013**, 1, 18.
- [13] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, *Energy and Fuels* **2006**, 20, 1727–1737.
- [14] **2015**.
- [15] E. De Jong, G. Jungmeier, *Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries*, Elsevier B.V., **2015**.
- [16] A. Sonnenberg, J. Baars, P. Hendrickx, *IEA Bioenergy* **2013**, 28.
- [17] J. Van Groenestijn, P. Harmsen, H. Bos, **2019**.
- [18] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, **2010**, 1493–1513.
- [19] G. W. Huber, I. Sara, A. Corma, *Chem Rev.* **2006**, 2, 4044–4098.
- [20] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, **2004**, 20, 131–141.
- [21] L. Petrus, M. A. Noordermeer, *Green Chem.* **2006**, 8, 861–867.
- [22] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, D. M. Alonso, G. Wettstein, J. A. Dumesic, **2012**, 41, DOI 10.1039/c2cs35188a.
- [23] S. Mailaram, P. Kumar, A. Kunamalla, P. Saklecha, S. K. Maity, *3. Biomass, Biorefinery, and Biofuels*, INC, **2021**.
- [24] T. W. Pacific, N. National, G. P. National, R. Energy, **n.d.**
- [25] S. G. Wettstein, D. Martin Alonso, E. I. Gürbüz, J. A. Dumesic, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, 1, 218–224.

- [26] M. Kabbour, R. Luque, *Furfural as a Platform Chemical : From Production to Applications*, Elsevier B.V., **2020**.
- [27] M. J. Campos Molina, **2015**, 304.
- [28] Q. Oats, **1921**.
- [29] K. J. J. Zeitsch, *Sugar Ser. Vol. 13, Elsevier, Netherlands* **2001**, 13, 338–339.
- [30] A. S. Mamman, J. Lee, Y. Kim, I. T. Hwang, N. Park, Y. K. Hwang, J. Chang, **2008**, 438–454.
- [31] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1144–1189.
- [32] I. Agirre, I. Gandarias, M. L. Granados, P. L. Arias, *Biomass Convers. Biorefinery* **2020**, 10, 1021–1033.
- [33] A. Catalizadores, P. Biorrefiner, D. E. Furfural, S. U. Transformaci, P. D. E. Condensaci, L. Memoria, *Tesis Dr.* **2012**.
- [34] A. E. Eseyin, P. H. Steele, *Int. J. Adv. Chem.* **2015**, 3, 42.
- [35] S. Dutta, S. De, B. Saha, I. Alam, **2012**, 2025–2036.
- [36] C. Reichardt, *Sugar Ser.* **2000**, 13, 234–239.
- [37] J. W. Döbereiner, *Ann. Pharm.* **1832**, 3, 141–146.
- [38] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1203–1379.
- [39] K. J. Zeitsch, *Chem. Technol. furfural its many by-products* **2000**, 98–103.
- [40] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 38, 663–676.
- [41] J. B. Barr, S. B. Wallon, *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, 15, 1079–1090.
- [42] M. Nellis, *J. Adolesc.* **1987**, 10, 317–319.
- [43] C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia, D. Durán-Martín, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, *J. Catal.* **2016**, 336, 107–115.
- [44] **N.d.**, 229–230.
- [45] Z. Fu, Z. Wang, W. Lin, W. Song, S. Li, *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 547, 248–255.
- [46] I. Gandarias, S. García-Fernández, I. Obregón, I. Agirrezabal-Telleria, P. L. Arias, *Fuel Process. Technol.* **2018**, 178, 336–343.
- [47] X. Chang, A. F. Liu, B. Cai, J. Y. Luo, H. Pan, Y. B. Huang, *ChemSusChem* **2016**, 9, 3330–3337.
- [48] D. Sun, T. Saito, S. Otsuka, T. Ozawa, Y. Yamada, S. Sato, *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, 590, 117309.
- [49] G. M. González Maldonado, R. S. Assary, J. Dumesic, L. A. Curtiss, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6981–6989.
- [50] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, *Green Chem.* **2013**, 15, 1932–1940.
- [51] M. Hronec, K. Fulajtarová, *Catal. Commun.* **2012**, 24, 100–104.

- [52] **1948**, 78, 1948.
- [53] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1144–1189.
- [54] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2535–2549.
- [55] J. P. Lange, E. Van Der Heide, J. Van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* **2012**, 5, 150–166.
- [56] M. Schlaf, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, 4645–4653.
- [57] J. Guan, G. Peng, Q. Cao, X. Mu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 25555–25566.

Capítulo II

Estado del arte

Tabla de contenidos

Lista de acrónimos	54
2.1. Resumen	57
2.2. Mecanismos de reacción	57
2.2.1. Mecanismos de adsorción del FUR.....	58
2.2.2. Mecanismos de hidrogenación e hidrogenólisis	61
2.3. Sistemas catalíticos para la producción de 2-MF a partir del FUR	64
2.3.1. Sistemas catalíticos basados en cobre	66
2.3.1.1. Cromita de cobre ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	66
2.3.1.2. Otros catalizadores monometálicos de cobre	70
2.3.1.3. Catalizadores bimetálicos Cu-M.....	71
2.3.2. Catalizadores basados en metales nobles.....	77
2.3.2.1. Catalizadores de Pt.....	77
2.3.2.2. Catalizadores de Pd	81
2.3.2.3. Catalizadores de Ru e Ir.....	86
2.3.2.4. Estudios de estabilidad en catalizadores soportados con metales nobles .	88
2.3.3. Efecto del disolvente sobre la hidrogenación del FUR a 2-MF.....	90
2.4. Sistemas catalíticos para la síntesis de 1,5-PDO a partir de la hidrogenación/hidrogenólisis de FUR	95
2.4.1. Catalizadores basados en metales nobles.....	96
2.4.1.1. Catalizadores de Rodio	96
2.4.1.2. Catalizadores de Rutenio	101
2.4.1.3. Catalizadores de platino y paladio	103
2.4.2. Catalizadores basados en metales no nobles	107
2.4.2.1. Catalizadores basados en CuCr_2O_7	107
2.4.2.2. Catalizadores con metales no nobles	107
2.5. Conclusiones	112
2.6. Bibliografía	113

Lista de acrónimos

1,2-DME	1,2-dimetoxietano
1,4-BDO	1,4-butanodiol
1,6-HDO	1,6-hexanediol
1,2,5-PTR	1,2,5-pentanotriol
1-PTN	1-pentanol
2-PTN	2-pentanol
2-MF	2-metilfurano
2-MTHF	2-Metiltetrahidrofurano
5-HPT	5-hidroxipentanal
DHP	Dihidropirano
CPO	Ciclopentanona
CTA	Crotonaldehido
DFT	Density functional theory
DTP	Desorción a temperatura programada
ERTP	Espectrometría de reducción a temperatura programada
EXAFS	Del inglés <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FAL	Alcohol furfurílico
FRN	Furano
FTIR	Fourier transform infrared
FUR	Furfural
HRLEES	Espectroscopia electrónica de alta resolución
IAU	Impregnación asistida por ultrasonidos
LDH	Layered doubled hydroxide
MMO	Mixed metal oxide
PDO	Pentanodiol
S	Selectividad
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

STEM

Microscopía electrónica de transmisión
de barrido

RTP

Reducción a temperatura programa

DRX

Difracción de rayos X

THF

Tetrahidrofurano

THFA

Alcohol tetrahidrofurfurílico

X

Conversión

Y

Rendimiento

2.1. Resumen

En el presente capítulo se desarrolla el estado del arte del campo de estudio de la tesis con el objetivo de presentar una visión crítica de los diferentes trabajos de investigación y patentes publicados sobre la síntesis del 2-metilfurano y del 1,5-pentanodiol a partir del furfural. El estado del arte se divide en cuatro bloques principales detallados a continuación.

En primer lugar, se analizan los diferentes mecanismos de adsorción e hidrogenación del furfural según los tipos de centros activos disponibles en la superficie del catalizador. En segundo lugar, se discuten los principales estudios relacionados con la producción de 2-metilfurano, incluyendo los diferentes sistemas catalíticos, y condiciones de operación de los sistemas de reacción más prometedoras. En el tercer bloque, se resume el estado del arte sobre el estudio del efecto del disolvente en la reacción de hidrogenación del furfural, mientras que, en el último bloque, se tratan los sistemas catalíticos y de reacción más prometedores para la síntesis de 1,5-pentanodiol a partir de la hidrogenación del furfural.

2.2. Mecanismos de reacción

El 2-metilfurano (2-MF) y el 1,5-pentanodiol (1,5-PDO) se pueden sintetizar a partir de la reacción de hidrogenación del FUR (Figura 1),^[1]. El FUR es una molécula plataforma que se puede obtener a partir de la hidrólisis ácida y posterior deshidratación de la fracción hemicelulósica de la biomasa.^[2] El primer paso de la reacción para formar 2-MF es la hidrogenación del FUR a alcohol furfúrico (FAL). Posteriormente, la hidrogenólisis del enlace C-O del grupo hidroxilo del FAL da lugar al 2-MF. El 2-MF se puede transformar en un posterior paso en 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) a través de la hidrogenación del anillo furánico. La reacción de hidrogenólisis del grupo hidroxilo del FAL compite con la reacción de hidrogenación de su anillo furánico, que da lugar al alcohol tetrahidrofurfúrico (THFA). Además, la apertura del anillo furánico puede conllevar a otra reacción de hidrogenólisis para producir pentanodiolos (1,5, 1,4 y 1,2-PDOs). Estos también se podrían obtener directamente del FAL. En medio acuoso en presencia de H⁺, también se pueden producir ciclopentanonas (CPOs) o la resinificación a productos de alto peso molecular que pueden afectar al FUR o al FAL.

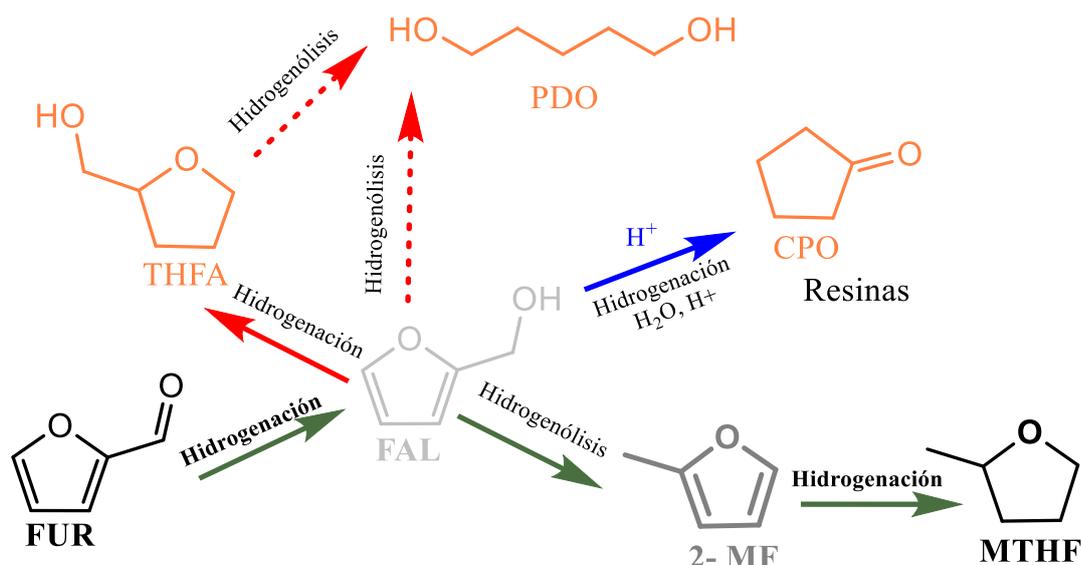


Figura 1. Esquema general de la hidrogenación de FUR.

2.2.1. Mecanismos de adsorción del FUR

Una de las primeras etapas limitantes en las reacciones catalíticas como la hidrogenación del FUR es su adsorción en la superficie del catalizador. Los mecanismos de adsorción del FUR se pueden clasificar bajo dos criterios: el primero de ellos basados en la disposición del anillo furánico del FUR respecto a la superficie del catalizador, y, el segundo criterio en base a la interacción directa del grupo aldehído del FUR sobre la superficie catalítica.

Según la disposición del anillo furánico, se pueden dar tres conformaciones.^[3]

- 1) Disposición de bandera (flat conformation): el anillo furánico se dispone de forma paralela respecto a la superficie del catalizador.

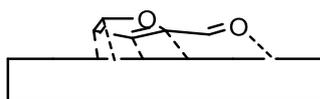


Figura 2. Flat conformation o conformación de bandera del FUR sobre una superficie catalítica.

- 2) Disposición doblada (bent conformation): el anillo furánico se encuentra tornado respecto a la superficie del catalizador.

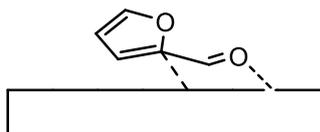


Figura 3. Bent conformation o disposición doblada del FUR sobre una superficie catalítica

- 3) Disposición vertical (upright conformation): el anillo furánico se encuentra totalmente vertical respecto a la superficie catalítica.

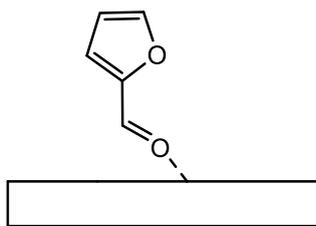


Figura 4. Upright conformation o disposición vertical del FUR sobre una superficie catalítica.

La interacción del FUR a través del grupo aldehído se puede dar mediante la configuración η^1 -(O)-aldehído, mediante el oxígeno del grupo aldehído del FUR, o la conformación η^2 -(C-O)-aldehído.^[4,5], mediante el carbono y el oxígeno del grupo aldehído del FUR. El tipo de adsorción dependerá del metal de transición activo del que conste el catalizador (de Cu o metales de transición del grupo VIII). La Figura 5 define la nomenclatura de los átomos en la molécula de FUR, de manera que se pueda facilitar la comprensión de la revisión de los diferentes mecanismos de reacción para formar 2-MF y 1,5-PDO.

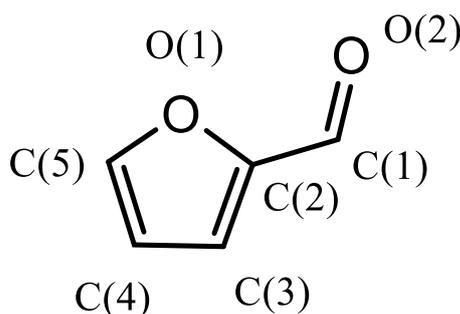


Figura 5. Esquema identificado de la molécula de FUR.

a) Conformación η^1 -(O)-aldehído.

La conformación η^1 -(O)-aldehído se da especialmente en catalizadores de Cu.^[1,3,4,6], fruto de la interacción de los electrones desapareados del O(2) del grupo aldehído del FUR con los del Cu (**Figura 6**, A). Estudios de density functional theory (DFT) han determinado fuerzas de repulsión entre el anillo furánico y Cu, atribuido a que los electrones de la banda 3d del Cu se superponen parcialmente al orbital antienlace O(1) del anillo furánico.^[4] Dicha repulsión da como resultado la disposición perpendicular del anillo furánico respecto a la superficie del catalizador, e impide, a su vez, la interacción del C(1) del grupo carbonilo con la superficie metálica. Estas fuerzas de repulsión conllevan a una interacción débil entre el FUR y la superficie.^[4]

b) Conformación η^2 -(C-O)-aldehído.

Esta configuración se da preferentemente en los metales de transición del grupo VIII (entre los que se encuentra el Pd, Pt o Ru), que no presentan fuerzas de repulsión propias de catalizadores de Cu permitiendo la interacción del C(1) y O(2) del grupo carbonilo.^[1] Es una disposición fruto del solapamiento del orbital π del grupo carbonilo y los electrones de la banda d del metal (fenómeno conocido como back-bonding), lo que conlleva a una interacción fuerte entre el FUR y el centro activo, y una disposición del anillo furánico paralela respecto a la superficie del catalizador (**Figura 6,B**).

c) Conformación η^2 -(C-C)-anillo furánico.

Esta configuración, según estudios DFT, se da favorablemente en catalizadores con centros de Pt y Pd.^[7,8] Se basa en la interacción de los enlaces C=C del anillo furánico (C(2)=C(3) y C(4)=C(5)) mediante una disposición paralela del anillo furánico y una menor interacción entre el grupo carbonilo y el catalizador que mediante las conformaciones η^2 -(C-O)-aldehído y η^1 -(O)-aldehído.

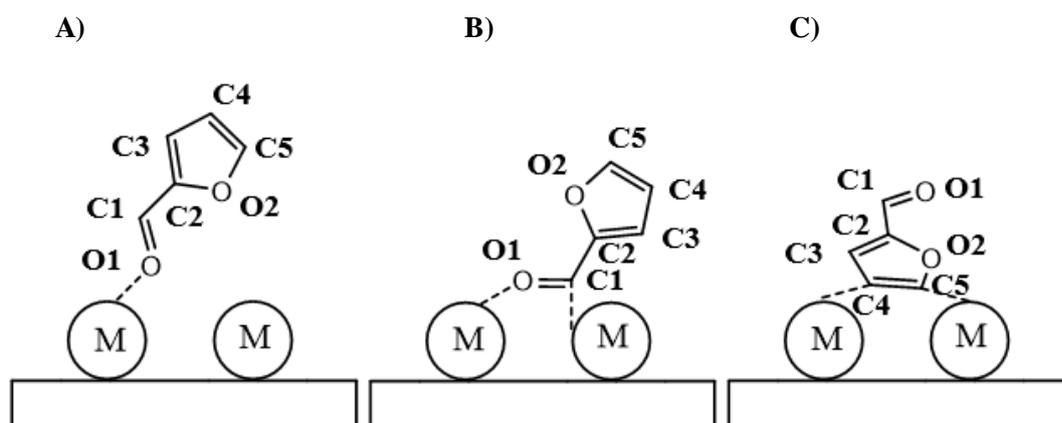


Figura 6. En A) se esquematiza la interacción del FUR sobre una superficie reactiva en conformación η^1 -(O)-aldehído (en disposición vertical), en B) se representa la interacción del FUR sobre una superficie reactiva en conformación η^2 -(C-O)-aldehído (en disposición doblada) y en C) se esquematiza la interacción del anillo furánico con la superficie del catalizador.

2.2.2. Mecanismos de hidrogenación e hidrogenólisis

Los mecanismos de adsorción descritos anteriormente condicionan el mecanismo de hidrogenación del FUR. Se pueden dar dos mecanismos principales:

a) Hidrogenación en conformación η^1 -(O(2))-aldehído

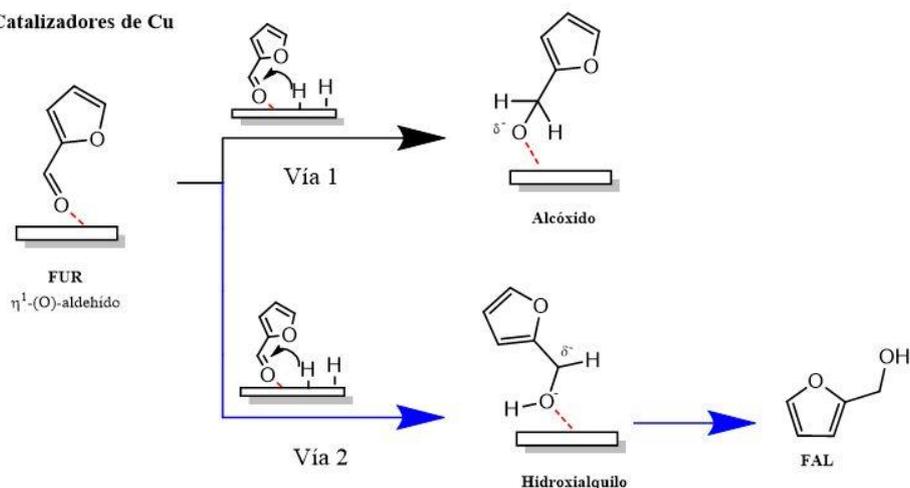
Se pueden dar dos vías de ataque del hidruro al FUR (Figura 7A):^[4] i) mediante el C(1) del grupo carbonilo o ii) mediante el O(2) del grupo carbonilo.

En la primera de ellas (vía 1), se produce un intermedio de reacción alcóxido (con un desapareamiento electrónico en O(1)) a diferencia de la segunda (vía 2), en el que se da un intermedio de reacción hidroxialquilo (con un desapareamiento electrónico en C(1)), de mayor estabilidad que el alcóxido.^[4] El intermedio hidroxialquilo, es más estable al deslocalizarse los electrones hacia el anillo furánico, siendo posible la formación de FAL. Sin embargo, la inestabilidad del intermedio alcóxido no conduciría a la formación de productos de reacción.

b) Hidrogenación en conformación η^2 -(C(1)-O(2))-aldehído

Puede dar lugar a dos mecanismos de reacción (Figura 7B), para formar 2-MF (vías 1 y 3) o furano (FRN, vía 2).

A) Catalizadores de Cu



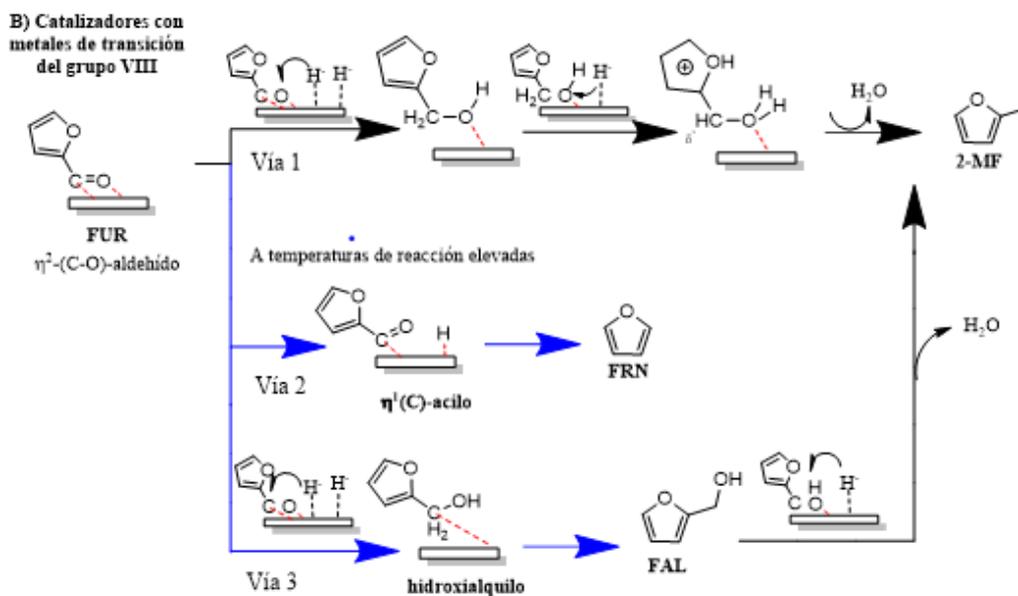


Figura 7. Posibles mecanismos de hidrogenación del FUR en función del mecanismo de adsorción en la superficie catalítica. En A) se muestran las posibilidades de ataque del hidrógeno al FUR cuando la conformación es η^1 -(O(2)-aldehído y B) cuando la adsorción se da en configuración en η^2 -(C(1)-O(2))-aldehído (adaptación de ^[9]).

La hidrogenólisis del enlace C(1)-O(2) de FAL, se puede dar mediante i) reordenamiento electrónico del anillo furánico o mediante ii) la hidrogenólisis directa del FAL.

La primera de las vías i) reordenamiento electrónico del anillo furánico, se da por un reajuste electrónico dentro del anillo furánico, descrito en los pasos elementales en la Figura 8.^[10] La inserción del hidruro en el C(3) (paso 1)) crea un electrón desapareado en el C(2). Con el fin de ajustar cargas, se genera un reordenamiento de enlaces (paso 2)) entre el C(2) y el C(1) del grupo carbonilo, estableciéndose un doble enlace entre ambos y una estructura resonante entre los carbonos C(3)-C(2)-C(1) (paso 3). De esta forma, se produce la desactivación del anillo furánico, estableciéndose un doble enlace entre C(3)-C(2). Tras la hidrogenación del grupo C(1)-CH₂ se forma un grupo metilo que da paso a la formación de 2-MF y la liberación de una molécula de agua (paso 4).

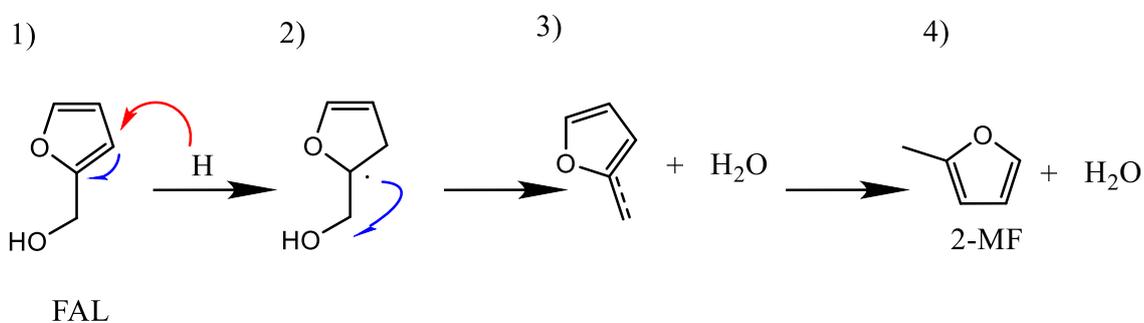


Figura 8. Esquema del reordenamiento electrónico durante la formación de 2-MF mediante activación del anillo furánico (adaptado de ^[10]).

Estado del arte

La segunda de ellas ii) hidrogenólisis directa del FAL, se da por un fenómeno de adsorción a la superficie catalítica activa del par de electrones desapareados del O(2) del FAL, lo que hace que el FAL se adsorba en la superficie del catalizador (**Figura 9**). El segundo paso se basa en el ataque del hidruro al O(2) del grupo hidroxilo, de manera que configura un grupo hidroxialquilo. Como consecuencia se libera H₂O conllevando a una carga positiva sobre el C(1) del grupo alquilo (carbocatión). De esta manera se adiciona el hidruro que estabiliza cargas y forma 2-MF.^[11]

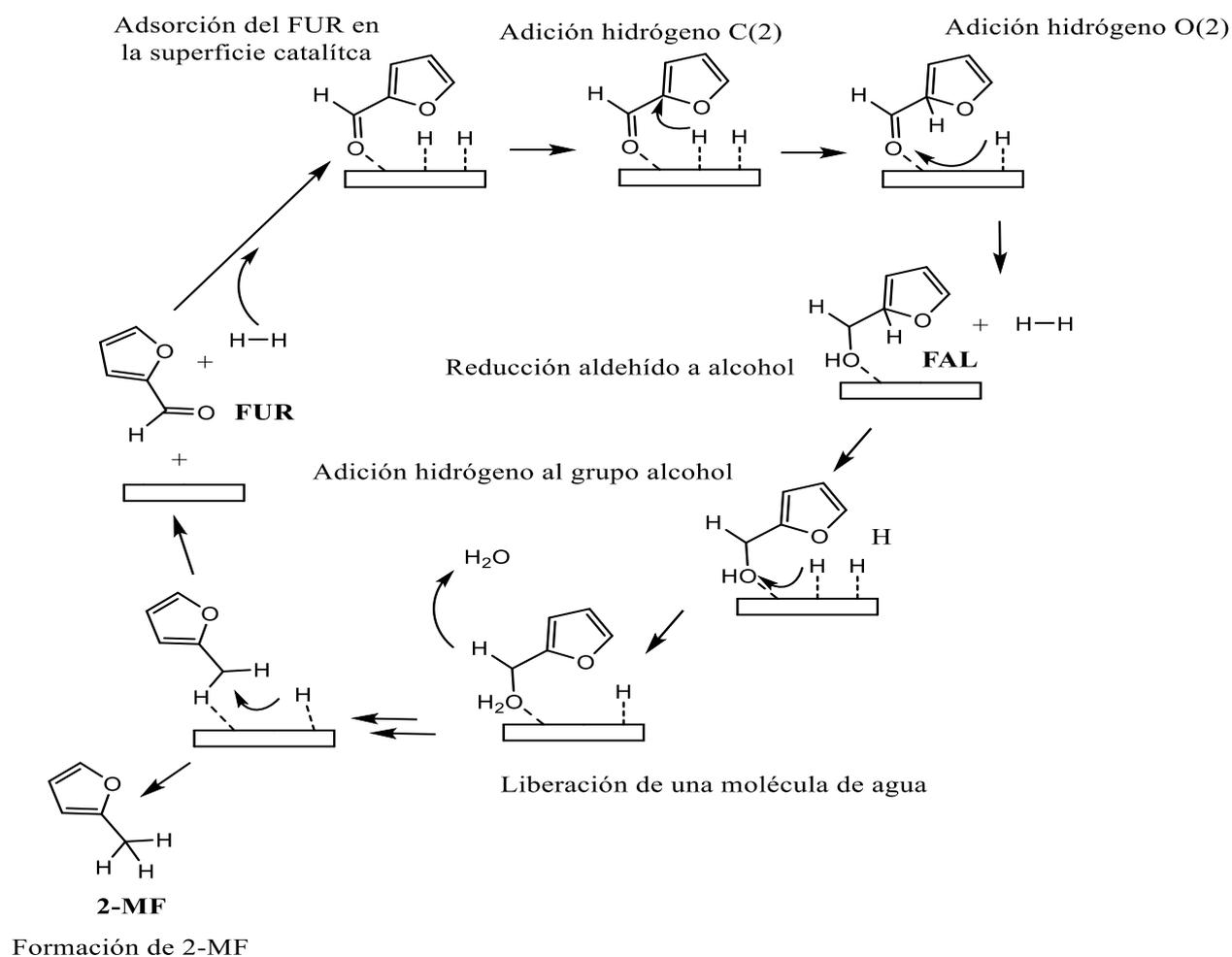


Figura 9. Esquema de hidrogenólisis directa de FAL (adaptado de ^[11])

c) Hidrogenación en conformación η^2 -(C-C)-anillo furánico

La adsorción del FUR en la superficie activa catalítica a través del anillo furánico, mediante los enlaces C=C, puede dar lugar a la hidrogenación de los enlaces conjugados y formar productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico como el THFA o pentanodiolos (1,5-PDO, 1,4-PDO y 1,2-PDO). A continuación, se detallará el posible mecanismo de formación del 1,5-PDO, que junto a 2-MF constituyen los productos de interés de la presente tesis doctoral.

La hidrogenación e hidrogenólisis del FUR a 1,5-PDO puede ocurrir mediante dos mecanismos: i) la hidrogenólisis del THFA^[1] (cuyos pasos de reacción están señalados en color rojo) o ii) a través de la hidrogenólisis del FAL (cuyos pasos de reacción están señalados en color verde) (**Figura 10**).^[12] La hidrogenólisis directa del THFA (pasos de reacción 2, 3, 4 y 5) es la más aceptada por la bibliografía. El mecanismo se basa en el ataque de un hidruro y la posterior protonación del intermedio aniónico de baja estabilidad por el desapareamiento electrónico en el átomo O(1) mediante el ataque del hidruro en el C(2) o en el C(5) del THFA. Esto conforma intermedios aniónicos fruto de la ruptura de los enlaces C(2-O(1)) y C(5)-O(1), respectivamente. La posterior protonación de cada uno de los intermedios aniónicos da consigo a la formación de 1,5-PDO y 1,2-PDO respectivamente.^[13] Si la hidrogenólisis tiene lugar entre el carbono contiguo al grupo hidroxilo del FAL y el O(2) del FAL se constituye el 2-MTHF.

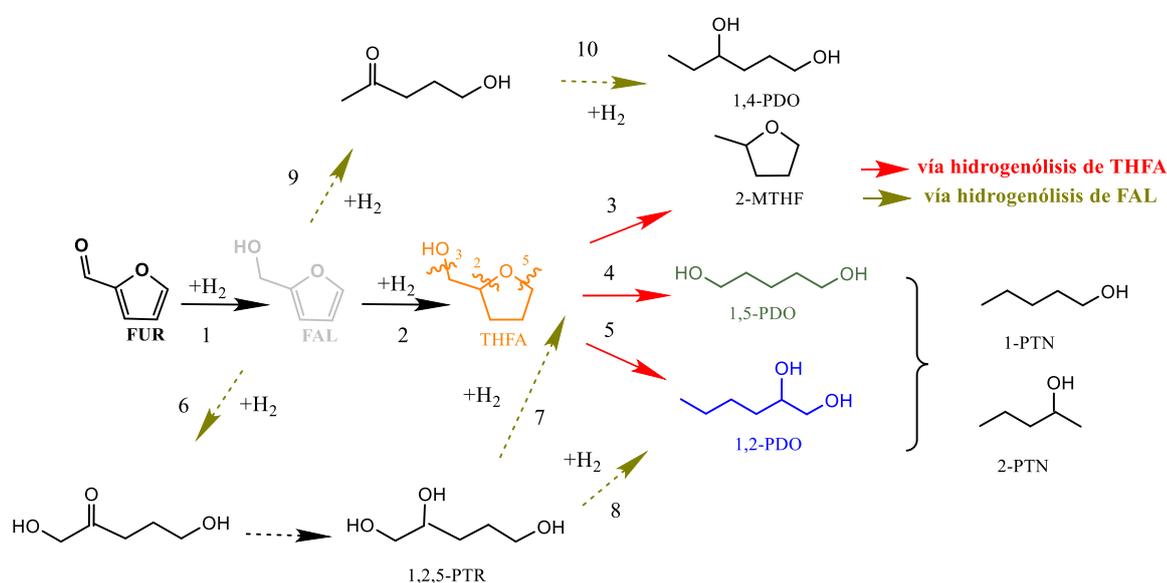


Figura 10. Posibles mecanismos de hidrogenación del FUR a 1,5-PDO mediante la hidrogenólisis de FAL o 1,5-PDO (adaptación de ^[12]).

2.3. Sistemas catalíticos para la producción de 2-MF a partir del FUR

La revisión del estado del arte continua con la discusión de los principales sistemas catalíticos que se han utilizado hasta la fecha en la formación de 2-MF. Éste apartado se ha clasificado en dos bloques fundamentales. El primero de ellos, detalla los sistemas catalíticos de Cu. Éste primer bloque se ha dividido a su vez en dos secciones. La primera sección se dedica al empleo de la cromita de cobre, sistema catalítico de uso tradicional para la producción de 2-MF, mientras que la segunda sección se centra en catalizadores de Cu en ausencia de Cr (monometálicos y

Estado del arte

bimetálicos), al ser una alternativa frente al impacto ambiental nocivo de la cromita de cobre. El segundo de los bloques detalla los catalizadores soportados con metales de transición nobles en ausencia de cromo. Dicho bloque se ha dividido en catalizadores de platino (Pt), paladio (Pd), Rutenio (Ru) e iridio (Ir).

Los siguientes parámetros pretenden describir y comparar los resultados de cada estudio:

- 1) **Relación $g_{CAT} \cdot g_{REACTIVO}^{-1}$** . Se define como los gramos de catalizador introducidos en el medio de reacción por gramo de reactivo de cuando el tiempo de reacción es cero (generalmente FUR o FAL).
- 2) **Velocidad espacial (Space Velocity, SV)**: se determina en reactores de flujo continuo según tres variables:
 - a) **WHSV (Weight Hourly Space Velocity, h^{-1})**: flujo másico de reactivo por unidad de tiempo y por masa de catalizador.
 - b) **LHSV (Liquid Hourly Space Velocity, h^{-1})**: flujo volumétrico de la fase líquida de reactivo por unidad de tiempo y por volumen de lecho catalítico.
 - c) **GHSV (Gas Hourly Space Velocity, h^{-1})**: flujo volumétrico de reactivo en fase gas por unidad de tiempo y por volumen de lecho catalítico.
- 3) **Time on stream (TOS, h)**: Periodo de tiempo en el que un sistema de reacción en continuo se encuentra en funcionamiento.
- 4) **Frecuencia de recambio (TOF, h^{-1})**: moles de reactivo limitante consumidos por mol de centro activo por unidad de tiempo.
- 5) **Conversión (X_{FUR})**: moles de reactivo limitante que han reaccionado respecto a los moles de reactivo limitante iniciales.

$$Conversión (X_{FUR}) = 100 \cdot \frac{N_{FUR}^i - N_{FUR}^f}{N_{FUR}^i} [\%]$$

Donde:

N_{FUR}^i : moles de furfural iniciales antes de la reacción

N_{FUR}^f : moles de furfural después de la reacción

- 6) **Rendimiento a 2-MF (Y_{2-MF}):** moles de 2-MF producidos entre los moles de reactivo limitante iniciales.

$$\text{Rendimiento } (Y_{2-MF}) = 100 \cdot \frac{N_{2-MF}}{N_{FUR}^i} [\%]$$

Donde:

N_{2-MF} : moles de furfural iniciales antes de la reacción

N_{FUR}^i : moles de furfural iniciales

- 7) **Selectividad a 2-MF (S_{2-MF}):** moles de 2-MF producidos respecto a los moles de reactivo limitante que han reaccionado, definidos como el rendimiento a 2-MF respecto a la conversión del FUR.

$$\text{Selectividad } (S_{2-MF}) = 100 \cdot \frac{Y_{2-MF}}{X_{FUR}} [\%]$$

- 8) **Productividad a 2-MF (moles_{2-MF} kg_{CAT}⁻¹·h⁻¹):** moles de 2-MF producidos por kg de catalizador y hora de reacción. En el caso que no se pudiera calcular la productividad, bien por falta de conversión o bien por falta de los datos necesario para calcularla, se definió como N.D. (no determinado).

2.3.1. Sistemas catalíticos basados en cobre

En primer lugar, se muestran los trabajos en los que se ha utilizado la cromita de cobre como catalizador, ya que ha sido el sistema catalítico empleado inicialmente en la industria para la hidrogenación del FUR. Debido a la toxicidad de este catalizador, se han intentado desarrollar catalizadores heterogéneos soportados de Cu, en ausencia de cromita, que presenten la misma o mayor actividad que los industriales de cromita de cobre pero con un menor impacto medioambiental,^[14,15] para integrarlos en biorefinerías sostenibles.^[16] Por ello, en segundo lugar, se muestran las alternativas de catalizadores monometálicos de cobre, y los sistemas bimetálicos formados por cobre y otro metal diferente al Cr.

2.3.1.1. Cromita de cobre (Cu₂Cr₂O₇)

A escala industrial, la CuCr₂O₇ se ha utilizado en un amplio rango de reacciones de hidrogenación de aldehídos, incluido el FUR al tener la predominancia de hidrogenar grupos carbonilos (C(1)=O(2)) respecto a enlaces insaturados C(2)=C(3) y C(4)=C(5).^[17] Esta característica permite lograr altas selectividades y rendimientos a 2-MF bajo condiciones moderadas de presión y temperatura.^[18]

En el año 1931, se describe la alta eficacia de la CuCr₂O₇ en la hidrogenación de diversos compuestos orgánicos, tales como, la acetona, el benzaldehído o el FUR. En la hidrogenación de FUR se obtuvo rendimiento de FAL del 100% (Tabla 1, entrada 1).^[19] Los primeros trabajos

Estado del arte

exclusivos sobre el empleo de CuCr_2O_7 en la hidrogenación de FUR se remontan a una patente del año 1937,^[20] donde se utiliza un reactor discontinuo que opera en fase líquida, a 100-120 bar de presión de H_2 y una temperatura de 413-463 K. Se obtuvo conversión completa de FUR, aunque el producto mayoritario fue el FAL. Una patente posterior, de 1947, estudió la hidrogenación de FUR en fase gas a 523 K (Tabla 1, entrada 2),^[21] con un rendimiento a 2-MF del 92.5 % en el producto destilado. En 1949, se patentó una metodología de síntesis de 2-MF con un rendimiento del 80 % a través de la hidrogenación de FUR en fase gas mediante el empleo de $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 473 K (Tabla 1, entrada 3).^[22] En el año 1962, se patentó otro proceso con el mismo sistema catalítico para la síntesis selectiva de 2-MF a través de la hidrogenación en fase gas de FAL con un rendimiento a 2-MF del 99 % (Tabla 1, entrada 4).^[22]

La principal desventaja de CuCr_2O_7 es su rápida desactivación^[23]. Los mecanismos de desactivación se pueden dar fundamentalmente por: i) sinterizado de centros activos de Cu, o ii) formación y deposición sobre los centros activos de Cu de residuos carbonosos (coque) u otros productos de alto peso molecular derivados de reacciones secundarias de resinificación.^[17,24]

Los trabajos de investigación se centran en el estudio del mecanismo de desactivación, así como en el desarrollo de estrategias para mejorar su estabilidad. Rao. et al.^[17] llevaron a cabo la hidrogenación del FUR a 2-MF con CuCr_2O_7 y se comparó con la hidrogenación de crotonaldehído (CTA), una molécula con los mismos grupos funcionales que el FUR (doble enlace y un grupo aldehído) (Tabla 1, entrada 5). Se alcanzó una selectividad del 60 % a FAL y se observaron fenómenos de desactivación drásticos en la hidrogenación del FUR a diferencia de la hidrogenación de CTA, con una bajada de la velocidad de reacción del 92 % en 5.8 horas de reacción por deposición de coque o compuestos de alto peso molecular que bloquearon los centros activos.

La desactivación de CuCr_2O_7 también se estudió en fase gas a 473 K, TOS = 4 h y diferentes temperaturas de reducción, de 473 y 573 K (Tabla 1, entrada 6).^[23] La conversión de FUR y la velocidad de reacción se redujo del 22 % al 10 % y la productividad cayó en torno al 50.0 % respectivamente. Se concluyó por XPS fenómenos de migración de especies cromadas ya que, a mayor temperatura de reducción, la composición superficial se vio alterada, aumentando la relación Cr/Cu, traduciéndose, probablemente, en el recubrimiento de centros activos de Cu por especies de Cr por lo que se asociaron dichos fenómenos de descomposición de especies de Cr en la desactivación catalítica.

La deposición de capa atómica (Atomic Layer Deposition, ALD) se presenta como una estrategia interesante para mejorar la estabilidad de $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Se trata de una técnica para depositar capas fina y con un grosor controlado de un metal sobre una superficie.^[25] La técnica ALD puede

modificar la superficie del soporte y/o de los componentes activos del catalizador, de manera que permite selectivamente modificar la superficie del catalizador.^[26]

Zhang et al. estudiaron la deposición de TiO_2 mediante ALD en un catalizador de CuCr_2O_7 (Tabla 1, entrada 7).^[27] Se obtuvo como producto mayoritario FAL, sin superar el 5 % de rendimiento a 2-MF en ningún caso. El rendimiento de $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se redujo un 80 % tras 12 h de reacción, probablemente, por fenómenos de deposición de coque y de especies cromadas sobre los centros activos, mientras que el rendimiento del $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ modificado con TiO_2 mediante ALD se redujo sólo un 15 % a las mismas condiciones de operación. Se puede deber a que a mayor cantidad de TiO_2 se incrementó la estabilidad del catalizador, probablemente, por interacciones electrónicas entre el Cu y la capa de TiO_2 . Además de TiO_2 , la Al_2O_3 también se ha empleado en estudios de mejora para la estabilidad de CuCr_2O_7 mediante ALD (Tabla 1, entrada 8).^[18] Estos estudios reportan la formación de complejos Cu-Al y el consiguiente aumento en la temperatura de reducción del Cu como la causa de la mejora en la estabilidad del $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. No obstante, la capacidad hidrogenante del catalizador se vio mermada.

Tabla 1. Resumen de estudios sobre el empleo de CuCr_2O_7 en la hidrogenación de FUR.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Fase	Condiciones de operación	X	2-MF		Prod. ($\text{mol}_{2\text{MF}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ref.
							Y	S		
1	CuCr_2O_7	FUR	Continuo	Líquida	T = 423 K, P_{H_2} = (100-150) bar, WHSV = 12.49 h ⁻¹ (liq.), FUR puro, TOS = 2 h	N.D.	0.00	0.00	0.00	[19]
2	CuCr_2O_7	FUR	Continuo	Gas	T = 523 K, P_{H_2} = 1 bar, WHSV = 0.67 h ⁻¹ (líq), FUR puro, TOS = 7.60 h	N.D.	92.5	N.D.	6.47	[21]
3	CuCr_2O_7	FUR	Continuo	Gas	T = 473 K, P_{H_2} = 1 bar, FUR puro	N.D.	80.0	N.D.	N.D.	[22]
4	CuCr_2O_7	FAL	Continuo	Gas	T = 433 K, P_{H_2} = (0-0.68) bar, SV _g = 0.04 h ⁻¹ , FAL puro, TOS = 5000 h	99.0	97.0	98.0	0.04	[22]
5	CuCr_2O_7	FUR	Continuo	Gas	T = (423-473) K, P_{H_2} = 1 bar, FUR puro, TOS = 5.8 h	N.D.	24.0	N.D.	N.D.	[17]
6	CuCr_2O_7	FUR	Continuo	Gas	T = 473 K, P_{H_2} = 1 bar, WHSV = 52 h ⁻¹ (liq), FUR puro, TOS = 4.2 h	15.0	0.35	2.33	1.86	[23]
7	CuCr_2O_7	FUR	Continuo	Gas	T = 473 K, P_{H_2} = 1 bar, WHSV = 6.1 h ⁻¹ (liq), FUR puro, TOS = 8.3 h	20.0	1.00	5.00	0.33	[27]
8	CuCr_2O_7	FUR	Continuo	Gas	T = 473 K, P_{H_2} = 1 bar, WHSV = 17 h ⁻¹ (liq.), FUR puro, TOS = 11.7 h	20.0	0.00	0.00	0.00	[18]

2.3.1.2. Otros catalizadores monometálicos de cobre

El 2-MF se trata de un compuesto interesante, principalmente, en el sector energético como aditivo de combustibles o incluso como biocombustible. Por ello, requiere de bajos costes de producción para competir con otros aditivos y biocombustibles como el bioetanol ($0.4 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[28]). Este motivo, junto con el escaso impacto ambiental y su accesibilidad,^[29] hace que los catalizadores de Cu sin Cr sean objeto de estudio por la comunidad científica.

Los soportes más empleados en este tipo de catalizadores son: el carbón activo (C), la sílica (SiO_2), la alúmina (generalmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) o la ceria (CeO_2). El rendimiento y selectividad a 2-MF desde FUR se ven afectados por: el estado de oxidación de las fases activas de Cu, la acidez (principalmente centros ácidos fuertes) del catalizador y las condiciones de operación (temperatura de calcinación, temperatura de reacción, la presión parcial de hidrógeno y disolvente empleado), por lo que la mayoría de estudios tratan de evaluar dichos parámetros para poder optimizar la formación a 2-MF.

Gong et al.^[30] estudiaron el efecto de diferentes condiciones de temperatura (de 573-773 K) e isoterma (1-4 h) bajo atmósfera de N_2 durante la etapa de calcinación en catalizadores Cu/C preparados mediante la impregnación asistida por ultrasonidos (IAU) sobre su actividad en la producción de 2-MF. Se determinaron 2 h de isoterma a 673 K como condiciones de calcinación óptimas para la síntesis de 2-MF y se obtuvo un 100 % de conversión del FUR a 2-MF a 443 K y 30 bar de H_2 (**Tabla 2**, entrada 1). Se determinó mediante XPS el ratio atómico $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)/\text{Cu}^{+2}$ de 1.653 como el óptimo, con una reducción marcada del rendimiento a 2-MF según aumenta la proporción de Cu^{2+} . Esto indica la relevancia del estado de oxidación del Cu para la formación de 2-MF. Además, el método de preparación permitió obtener alta dispersión de Cu, la cual se vio reducida de 6.7 % a 5.1 % al aumentar la temperatura de calcinación de 673 K a 773 K, respectivamente.

Gandarias et al.^[28] determinaron la influencia de la temperatura de reacción y la presión parcial de H_2 sobre la formación de 2-MF en un catalizador monometálico Cu/ Al_2O_3 . (Tabla 2, entrada 2). Mediante análisis estadístico RSM (metodología de la superficie de respuesta) se determinó que la temperatura de reacción tiene mayor influencia que la presión inicial de H_2 en la formación de 2-MF. Se remarcó que temperaturas de reacción demasiado elevadas ($> 493 \text{ K}$) pueden fomentar la resinificación del FUR a compuestos de elevado peso molecular, suponiendo pérdidas en el rendimiento a 2-MF. Además, a altas temperaturas se compromete la estabilidad del disolvente de reacción.^[28,31]

Estado del arte

En fase gas se estudió la actividad de catalizadores soportados de Cu/ZnO AC-CZ (AC-CZ es un soporte de ZnO derivado de la auricalcita) y Cu/ZnO ZM-CZ (ZM-CZ es un soporte de ZnO derivado de la malaquita).^[32] A 473 K y presión atmosférica, se alcanzó un rendimiento de 94.5 % a 2-MF en Cu/ZnO AC-CZ (Tabla 2, entrada 3). Se determinó que la acidez derivada de los centros ácidos fuertes de los catalizadores tenía influencia en la formación de 2-MF. Se determinó una bajada del rendimiento a 2-MF de aproximadamente el 37 % de Cu/ZnO AC-CZ a Cu/ZnO ZM-CZ (94.5 %) con una acidez de $1.71 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ y $1 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ respectivamente. La presencia de centros ácidos fuertes hace que aumente el grado de hidrogenólisis del enlace C(1)-O(1) del FAL y, por tanto, la formación de 2-MF. Además de la acidez superficial, se observó la influencia de las siguientes propiedades físico-químicas en la actividad y selectividad a 2-MF: la interacción moderada entre el Cu y el ZnO, que determinó el grado de dispersión de Cu sobre el soporte catalítico (del 14.9 % y 6.9 % para los catalizadores Cu/ZN AC-ZC y Cu/ZnO ZM-CZ respectivamente) y consigo el área superficial de catalizador ocupada por especies de Cu por lo que se determinó la importancia del efecto de la dispersión del Cu sobre el rendimiento a 2-MF.

Dong et al.^[33] determinaron la influencia del soporte en catalizadores monometálicos de Cu en la síntesis de 2-MF en fase gas. Se obtuvo un rendimiento con Cu/SiO₂ del 89.5% a 493 K y presión atmosférica, (Tabla 2, entrada 4) frente al menor rendimiento en los soportes Al₂O₃ y ZnO (rendimientos a 2-MF de 71 y 61,7 %). Se determinó que la dispersión de Cu y la interacción metal-soporte son parámetros que determinan la formación selectiva de 2-MF. En cuanto a la dispersión de Cu ésta se calculó mediante quimisorción de N₂O y se obtuvo para SiO₂, Al₂O₃ y ZnO valores de dispersión de 16.76 %, 15.47 % y 8.13 %, por lo que, a mayor dispersión metálica, mayor fue el rendimiento a 2-MF. Además, se determinó mediante RTP-H₂, que la interacción entre Cu y el soporte fue mayor en SiO₂ frente los soportes de Al₂O₃ y ZnO, con picos de reducción de 498 K, 488 K y 478 K respectivamente. Este hecho concordaba con los resultados de quimisorción de N₂O, puesto que a mayor interacción metal-soporte, mayor grado de dispersión metálica. Por otro lado, mediante TEM, se evaluó la estabilidad del Cu/SiO₂ al comparar el catalizador fresco y el catalizador obtenido tras la reacción sin distinguirse fenómenos de sinterizado, probablemente, por la alta interacción metal-soporte.

2.3.1.3. Catalizadores bimetalicos Cu-M

Diversos grupos de investigación han tratado de diseñar sistemas bimetalicos Cu-M con el objetivo de fomentar interacciones sinérgicas entre el Cu y un segundo metal de transición que favorezca la formación a 2-MF. La Tabla 2 resume la relación entre las condiciones de reacción y la productividad a 2-MF para sistemas bimetalicos basados en Cu. Entre dichos sistemas catalíticos, el Cu-Co es uno de los más estudiados (Tabla 2, entradas 6-8).

Gandarias et al.^[28] estudiaron las interacciones Cu-Co soportados sobre γ -Al₂O₃, las cuales, mejoraban el rendimiento a 2-MF hasta un 47 % respecto a los catalizadores monometálicos. Las medidas DRX determinaron la presencia de espinelas CuCo₂O₄ de 5 nm de tamaño de cristal, considerando éstos como posible precursor de las partículas bimetalicas de alta interacción Cu-Co formadas tras la pre-reducción del catalizador. El análisis por RTP-H₂ mostró un pico de reducción intermedio a la reducción de partículas de Cu y Co que se asignó a la reducción y formación de dicha fase mixta.

Strivastava et al.^[34] alcanzaron un rendimiento a 2-MF de 61.3 % para un catalizador Cu-Co/Al₂O₃ a 473 K y una presión de H₂ inicial de 40 bar. Los espectros de DRX y XANES revelaron la presencia de especies CuCo₂O₄ en el catalizador calcinado, mientras que estas especies no se observaron en soportes como SiO₂ y H-ZMS-5. Se concluyó que la interacción débil entre los metales y el soporte de Al₂O₃ propició la formación de CuCo₂O₄. La formación de 2-MF está directamente relacionada con las especies bimetalicas Cu-Co. Dichas interacciones formadas durante la etapa de pre-reducción del catalizador se identificaron como fases Cu⁰-Co_yO_x de cobre reducido y Co parcialmente reducido, distinguidas mediante RTP-H₂. El mismo grupo de investigación,^[11] llevó a cabo posteriormente el análisis estadístico para optimizar las condiciones de operación con el catalizador Cu-Co/Al₂O₃ y determinar los parámetros más influyentes en la formación del 2-MF. El sistema de reacción se optimizó a 493 K, 40 bar de presión inicial de H₂, 1.75 mol FUR·L⁻¹ y 6 h de reacción, alcanzándose un rendimiento del 87% a 2-MF. Además, se determinó, mediante la herramienta estadística ANOVA, a la temperatura de reacción como es el factor más influyente en la formación a 2-MF, seguido por la presión inicial de H₂, efectos que coinciden con los aportados por Gandarias et al.^[28]

Además de la γ -Al₂O₃, los soportes carbonosos, de menor carácter ácido que la alúmina, también se han empleado en este tipo de sistemas bimetalicos. Wang et al.^[35] alcanzaron un rendimiento a FAL del 96.4 %, al limitarse la hidrogenación del FUR a la hidrogenación del grupo aldehído al grupo alcohol sin detectarse 2-MF. Estos resultados parecen indicar que probablemente sea necesario cierto nivel de acidez para la hidrogenólisis del FAL a 2-MF.

Se demuestra, por tanto, que el sistema bimetalico Cu-Co es una herramienta prometedora para la formación de 2-MF ya que las interacciones Cu-Co fomentan la formación del producto de interés.

El hierro (Fe) también se ha empleado como metal de transición en sistemas bimetalicos Cu-M (Tabla 2, entradas 9 y 10). Yan et al.^[36] estudiaron el efecto del ratios Cu²⁺/Fe²⁺ (0.5-2.0) en una hidrotalcita (soporte catalítico con estructura laminar)^[37] de Cu-Fe. El difractograma de los catalizadores mostraron la relación entre el ratio Cu²⁺/Fe²⁺ y la señal de difracción de la espinela CuFe₂O₄, y como consecuencia, la interacción entre metales Se obtuvo un rendimiento de 13.0 %

Estado del arte

y 36.0 % a 2-MF para los ratios 1.00 y 2.00 respectivamente (sin detectarse rendimiento a 2-MF con un ratio de 0.50) a condiciones de reacción de 473 K y 60 bar de H₂ (**Tabla 2**, entrada 10). Por otro lado, Lessard et al.^[38] probaron un sistema Cu-Fe/SiO₂ impregnado en carbonato de amonio y se obtuvo un rendimiento del 98% a las 20 h de reacción, 525 K y presión atmosférica. El catalizador se regeneró mediante oxidación húmeda para eliminar el contenido orgánico de la superficie del catalizador. El catalizador regenerado a las mismas condiciones de operación se desactivó al no detectarse 2-MF.

Por último, otros metales de transición empleados para catalizar la formación de 2-MF han sido el Mn (Tabla 2, entrada 11) y el Zn (Tabla 2, entrada 12). Se demostró que la adición de Mn durante el protocolo de síntesis de catalizadores Cu-Mn/SiO₂ favorece la formación de 2-MF.^[39] El mayor rendimiento a 2-MF (93.7%) se obtuvo a 525 K, presión atmosférica, y un ratio molar Cu:Mn:Si de 1.00:1.12:1.13. Se estudió el efecto de la temperatura de calcinación para el sistema Cu-Zn/Al₂O₃ en el rango 573-1023 K.^[40] El mayor rendimiento a 2-MF (92.9 %) se obtuvo después de calcinar a 623 K, y el rendimiento se redujo hasta el 1 % al calcinarse a más de 923 K. A través de RTP-H₂ se determinó que la temperatura de reducción de las especies de Cu aumenta según se aumenta la temperatura de calcinación, de 473 K a 573 K de forma progresiva al aumento de la temperatura de calcinación. Teniendo en cuenta que la temperatura de reducción del Cu fue de 573 K y la reducción en el protocolo de síntesis se llevó a cabo a 543 K, es posible que no se llegarán a formar todas las fases Cu⁰ necesarias para la formación de 2-MF.

La implantación de las condiciones de operación debe adecuarse al sistema catalítico a fin de evitar fenómenos de desactivación. Los fenómenos más comunes promotores de la desactivación catalítica son: la lixiviación de parte de la carga metálica (en fase líquida), el bloqueo de centros activos mediante la deposición de coque o compuesto de elevado peso molecular, el sinterizado del metal activo o el envenenamiento de centros activos.^[41]

Sadjadi et al.^[42] estudiaron la actividad de diferentes catalizadores Cu-MgO en fase gas. Se estudió el efecto del tipo de precursor (Cu(NO₃)₂·3H₂O, CuSO₄·3H₂O y Cu(OAc)₂·3H₂O) y agente precipitante (NaOH, (NH₄)CO₃ y Na₂CO₃) durante la síntesis mediante co-precipitación. El catalizador mostró la menor actividad al usar (NH₄)CO₃ con un rendimiento a FAL de 5 %. Mediante EDX, se determinó que el ratio Mg/Cu del catalizador usado era mayor respecto a otros catalizadores con mayor capacidad de hidrogenación. Probablemente, el efecto del ratio Mg/Cu se debiera a la lixiviación por la presencia de iones amonios procedentes del agente precipitante empleado ((NH₄)₂CO₃) durante la preparación del catalizador.

Seemala et al. estudiaron el efecto del soporte en la estabilidad catalítica en sistemas monometálicos de Cu/TiO₂ y Cu/Al₂O₃ y bimetálicos Cu-Ni/TiO₂ y Cu-Ni/Al₂O₃.^[43] Se detectaron fenómenos de desactivación del catalizador monometálico Cu/TiO₂ disminuyendo el

rendimiento a 2-MF de 16.8 % a 4.2 % después de 4 ciclos de reuso (tras un tratamiento de reactivación mediante calcinación a 723 K y 5 h y posterior reducción a 723 K durante tres horas bajo atmósfera de H₂). (Tabla 2, entrada 13). Sin embargo, la incorporación de Ni se tradujo en un aumento del rendimiento a 2-MF de aproximadamente el 80.0 % (de 0.5 a 5.00 % de Ni en el catalizador) en el último ciclo de uso. Se determinó la actividad de Cu/TiO₂ a fenómenos de lixiviación y sinterizado del Cu durante la reacción, ya que, tras la regeneración del catalizador y eliminar posibles residuos de coque sobre la superficie, el rendimiento a 2-MF se mantuvo en 16.8 % al reusar el catalizador. Además, se estudiaron las interacciones Cu-Ni para ambos soportes mediante XPS. Se observó un desplazamiento en la energía de ligadura de Cu⁰ para un soporte de TiO₂, debido una mayor interacción con el soporte respecto al soporte de Al₂O₃. Esto condujo a una mejora del rendimiento a 2-MF de aproximadamente el 25.0 % respecto al soporte de Al₂O₃ al emplear un soporte de TiO₂.

Jiménez-Gómez et al.^[44] emplearon la ceria (CeO₂) como soporte catalítico con el objetivo de desarrollar sistemas estables de Cu para reacciones en fase gas y prevenir fenómenos de desactivación como el sinterizado o la lixiviación. La reacción se llevó a cabo a 463 K y presión atmosférica, empleando ciclopentil-metil éter (CPME) como disolvente. El CPME destaca por su baja toxicidad y alta estabilidad en medios ácidos y básicos.^[45] Se obtuvo un rendimiento a 2-MF de 43 % para un ratio molar teórico Cu/Ce de 6.00 (Tabla 2, entrada 14). Se destacó la importancia de la ceria como soporte en este tipo de reacciones al dotar al sistema de alta estabilidad, ya que, a través de DRX, se determinó que el tamaño de cristal de Cu⁰ a diferentes temperaturas de reacción fue similar (entre 50-57 nm) al catalizador fresco. En ausencia de ceria, el tamaño de cristal entre el catalizador fresco y usado varió entre 41-166.8 nm respectivamente. Esta resistencia al sinterizado del Cu se debe a su fuerte interacción con el soporte. Se formó mayoritariamente 2-MF como producto mayoritario a TOS bajos (< 5 h) y el FAL a TOS largos (>5 h), probablemente debido a la desactivación de centros activos debido a deposición de coque y a la oxidación de los mismos debido la formación de H₂O durante la hidrogenólisis de FAL a 2-MF. Este argumento sobre el efecto de la desactivación en el rendimiento de FAL con el tiempo es claramente indicativo de las reacciones en serie que conllevan a la formación del 2-MF.

Seo et al.^[46] probaron diferentes tipos de catalizadores de Cu para estudiar el efecto del soporte (TiO₂ y Al₂O₃) en la estabilidad de los catalizadores reacción de hidrogenación del FUR a 2-MF. Los catalizadores Cu/Al₂O₃ y Cu/TiO₂ mostraron un decrecimiento de la actividad a 2-MF de aproximadamente el 75 y el 60 % a los cuatro ciclos de uso (con conversiones que cayeron un 80 y un 60 % respectivamente). Dicha pérdida de actividad se atribuyó a la deposición de compuestos de alto peso molecular sobre los centros activos de Cu, por lo que el soporte seleccionado no afectó a la mejora de la estabilidad de los catalizadores.

Tabla 2. Tabla-resumen de los catalizadores soportados de Cu sin CuCr₂O₇ revisados en el presente estado del arte.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Fase	Condiciones de operación	X (%)	2-MF		Prod. (mol _{2MF} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
							Y (%)	S (%)		
1	Cu/C	FUR	Discont.	Líquida	T =443 K, P _{H2} =30 bar, 1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.2 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 4 h.	100	100	100	2.60	[30]
2	Cu/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	Líquida	T =493 K, P _{H2} =10 bar, 0.5 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = MTHF, t = 4 h.	100	37.5	37.5	1.88	[28]
3	Cu/ZnO	FUR	Continuo	Gas	T = 493 K, P _{H2} = 1 bar, LHSV = 1.5 h ⁻¹ (liq.), pure FUR, TOS = 24 h.	100	94.5	94.5	17.1	[32]
4	Cu/SiO ₂	FUR	Continuo	Gas	T = 493 K, P _{H2} = 1 bar, WHSV = 0.5h ⁻¹ (liq.),FUR puro, H ₂ /FUR:17, TOS = 210 h.	100	89.5	89.5	N.D.	[33]
5	Cu/SBA-15 ^a	FUR	Discont.	Líquida	T =443 K, P _{H2} =20 bar, 1 g _{cat} , disolvente = 2-propanol, t = 4 h.	62.3	9.12	4.40	N.D.	[47]
6	Cu- Co/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	Líquida	T =493 K, P _{H2} =10 bar, 0.5 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = MTHF, t = 4 h.	100	69.2	69.2	3.64	[28]
7	Cu- Co/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	Líquida	T =493 K, P _{H2} =40 bar, 0.75 g cat., 1.75 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 6 h.	100	87.0	87.0	N.D.	[11]
8	Cu- Co/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	Líquida	T =473 K, P _{H2} =40 bar, 0.24 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 2.25 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 4 h.	98.8	61.4	62.1	6.75	[34]

9	Hidrotalcita Cu-Fe	FUR	Discont.	Líquida	T = 493 K, P _{H2} = 90 bar, 0.08 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 4.8 mol·L ⁻¹ , disolvente = octano, t = 14 h.	99.4	51.0	51.3	4.64	[36]
10	Cu-Fe/SiO ₂	FUR	Continuo	Gas	T = 525 K, P _{H2} = 1 bar, WHSV = 48 h ⁻¹ (gas), 0.64 mol·L ⁻¹ , disolvente = tolueno, TOS = 20 h.	99.0	98.0	99.0	N.D.	[38]
11	Cu-Mn/SiO ₂	FUR+CHL ^b	Continuo	Gas	T = 552 K, P _{H2} = 1 bar, LHSV = 0.49 h ⁻¹ (líq.), FUR:CHL = 0.27 (ratio molar), TOS = 8 h.	99.8	93.7	93.8	N.D.	[39]
12	Cu- Zn/Al ₂ O ₃	FUR+BDO ^c	Continuo	Gas	T = 498 K, P _{H2} = 1 bar, LHSV = 0.7 h ⁻¹ (líq.), FUR:BDO = 1 (ratio molar).	99.9	92.9	93.0	N.D.	[40]
13	Cu/TiO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 473 K, P _{H2} = 35 bar, 0.3 gcat· g _{FUR} ⁻¹ , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = 1,4-dioxano, t = 2 h	39.0 ^d	16.8 ^d	43.1 ^d	2.80	[43]
14	Cu/CeO ₂	FUR + CPME	Continuo	Gas	T = 463 K, P _{H2} = 1 bar, WHSV = 1.5 h ⁻¹ (gas), disolvente CPME, TOS = 1 h.	83.0	43.0	51.8	6.59	[44]

^aSBA-15. Es un tipo de sílica mesoporosa.

^bCHL. Se refiere a ciclohexanol.

^cBDO. Se refiere a γ -butirolactona.

^dCorrespondiente al primer ciclo de actividad.

2.3.2. Catalizadores basados en metales nobles

Este tipo de catalizadores suscitan interés en la comunidad científica al ser capaces de trabajar en condiciones de operación moderadas^[29]. Entre los metales nobles más comunes en dicho campo se encuentran el Pt, Pd, Ru e Ir.

2.3.2.1. Catalizadores de Pt

Los catalizadores soportados de Pt mostraron una actividad alta para catalizar reacciones que implican un grupo aldehído como el del FUR (C=O) a través de tres vías^[29]: i) vía hidrogenación mediante la conversión del C=O de FUR a C-OH para formar FAL; ii) vía hidrogenación e hidrogenólisis mediante C=O a un grupo metilo para formar 2-MF; iii) vía descarboxilación mediante la eliminación del grupo aldehído para formar FRN.

Por un lado, se ha demostrado el papel determinante que la cantidad de Pt superficial tiene en la conversión de FUR a productos de hidrogenación. A través de E RTP (Temperature Programmed Reaction Spectrometry) y STM (Scanning Tunneling Microscopy) se demostró el efecto que la densidad superficial del Pt tiene en la disposición del FUR respecto a la superficie del catalizador. Al aumentar la densidad superficial, la disposición del FUR se inclina respecto a la superficie.^[48] Por otro lado, se ha determinado que el tamaño de partícula en catalizadores soportados de Pt tiene efecto sobre la selectividad catalítica,^[49,50] ya que tamaños de partícula entre 1.5 nm y 7.1 nm la selectividad hacia FAL aumenta del 1-66 % en partículas nanoencapsuladas de Pt.

Entre los soportes comúnmente empleados en este tipo de catalizadores, se encuentran los soportes carbonosos (C) y los soportes de alúmina (γ -Al₂O₃). El C destaca como un soporte en catálisis heterogénea debido a su resistencia estructural en medios ácidos/básicos y a altas temperaturas, así como debido a su estructura porosa y versatilidad de síntesis^[51]. En cuanto a los soportes de γ -Al₂O₃,^[52] destacan por sus propiedades texturales área superficial, así como sus propiedades ácido-base.

Catalizadores 3%Pt/C se estudiaron para determinar la influencia de las condiciones de hidrogenación del FUR (en discontinuo y sistema continuo) en la selectividad a 2-MF (Tabla 3, entradas 3 y 4).^[53] La hidrogenación de FUR con un catalizador de 3%Pt/C a 473 K y 30 bar de H₂ alcanzó un rendimiento a 2-MF de 24 %. En flujo continuo, se alimentó FUR líquido (junto con CPME) junto a H₂ gas y se alcanzó, a 423 K y presión de 50 bar de H₂, un rendimiento a 2-MF de 82 %. En términos de estabilidad catalítica, se compararon los catalizadores de Pt con catalizadores de Ni/C y se dieron fenómenos de desactivación en éste último promovidos fundamentalmente por fenómenos de lixiviación metálica del soporte durante la reacción.

Fuente-hernández et al.^[54] sintetizaron catalizadores de Pt sobre biochar (BC), estudiando el efecto de diferentes disolventes en la hidrogenación de FUR en fase líquida (Tabla 3, entrada 5).

Se obtuvo un rendimiento a 2-MF de 24.9 % además de un 10.1 % a FAL y un 22.3 % a furano a una temperatura de 573 K y 103 bar de presión de H₂ durante 3 h de reacción, empleándose tolueno como disolvente.

En relación a los soportes de γ -Al₂O₃, Bhogeswararao et al. emplearon 5%Pt/Al₂O₃ (Tabla 3, entrada 6)^[49] a 513 K y 20 bar de H₂ durante 5 h, obteniendo un rendimiento del 6.0 % para 2-MF y 50.4% para furano. Se demostró la influencia directa de la temperatura de reacción en la formación de 2-MF, donde la formación del 2-MF predomina de 453-513 K y del furano a temperaturas > 513 K. El mismo grupo de investigación, comparó el catalizador 5%Pt/Al₂O₃ con la actividad de 5%Pt/SO₄-ZrO₂, (Tabla 3, entradas 7 y 8) con el objetivo de determinar la influencia de las propiedades del soporte en la actividad del catalizador. Se alcanzó un rendimiento del 18.7 para 5%Pt/SO₄-ZrO₂ y 6.0 para 5%Pt/Al₂O₃. De este modo, se demostró que la acidez del soporte es una variable importante en la formación a 2-MF, donde la presencia de un soporte ácido para 5%Pt/Al₂O₃ (2.601 mmol NH₃·g⁻¹) promovió la hidrogenólisis del FAL respecto a 5%Pt/SO₄-ZrO₂ con una cantidad de centros ácidos más baja (1.652 mmol NH₃·g⁻¹).

Se ha estudiado el efecto de diferentes interacciones bimetalicas Pt-M sobre la selectividad y rendimiento a los diferentes productos de reacción derivados de la hidrogenación del FUR. Entre los sistemas bimetalicos estudiados se encuentran: Pt-Sn^[55], Pt-Re^[56], Pt-Cu^[57] (entrada 9, Tabla 3) ,Pt-Ni^[55,57] (Tabla 3, entrada 10) y Pt-Co^[58-60] (Tabla 3,entradas 11 y 12), pero siendo éste último el único sistema bimetalico con el que se han obtenido rendimientos aceptables a 2-MF.

El Pt-Co/C^[58] alcanzó un rendimiento del 56 % a 2-MF (Tabla 3, entrada 13), donde se determinó la importancia de combinar Pt con un metal oxofílico (Co), capaz de atraer el oxígeno del enlace C=O de FUR, polarizándolo y aumentando de esta manera la interacción entre el FUR y el catalizador.^[60] Las interacciones Pt-Co en forma de partículas bimetalicas fueron evidenciadas mediante DRX, consiguiendo una influencia positiva en la formación de 2-MF (un aumento de aproximadamente el doble entre un catalizador de Pt/C y Pt-Co/C). Con el mismo sistema catalítico, Pt-Co/C, en fase gas (453 K y presión atmosférica),^[60] se alcanzó hasta un 80.8 % de rendimiento a 2-MF. El rendimiento a 2-MF bajó drásticamente al aumentar la presión del sistema de 1 bar a 33 bar de 80.8 % a 53.9 %, fomentándose la formación de 2-MTHF. Se confirmó que la presión es una variable significativa en este tipo de reacciones^[60]. Se especula que este efecto de la presión de H₂ en la hidrogenación del FUR se debe la influencia que el H₂ tiene en la disposición de FUR sobre la superficie catalítica, plana en ausencia de hidrógeno y perpendicular en presencia de éste lo que hace que se modifique la selectividad catalítica de formación de unos productos a otros en función de la presión.^[61] A través de estudios DFT se ha demostrado que el hidrógeno determina la energía de adsorción del FUR sobre la superficie, siendo mayor para el anillo furánico inclinado sobre la superficie cuanto mayor es la presión de H₂.^[62]

Tabla 3. Resumen de estudios sobre el empleo de catalizadores soportados de Pt en la hidrogenación de FUR.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Fase	Condiciones de operación	2-MF			Prod. (mol _{2MF} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
						X (%)	Y (%)	S (%)		
1	5%Pt/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 448 K, P _{H2} = 80 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.05 mol·L ⁻¹ , disolvente = N-butanol, t = 0.5 h	99.3	40.4	40.7	8.60	[63]
2	5%Pt/C	FAL	Discont.	Líquida	T = 433 K, P _{H2} = 30 bar, 0.1 gcat·g _{FAL} ⁻¹ , 0.05 mol·L ⁻¹ , disolvente = N-decanol, t = 1 h	71.5	31.1	43.5	31.0	[64]
3	3%Pt/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 473 K, P _{H2} = 30 bar, 0.12 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.42 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 5 h	93.0	24.0	25.8	4.00	[53]
4	3%Pt/C	FUR+ disolvente	Continuo	Líquida	T = 423 K, P _{H2} = 50 bar, WHSV = 27h ⁻¹ (liq.), 0.2 mol·L ⁻¹ , disolvente = CPME, TOS =(0.2-0.8) h	92.0	82.0	89.1	N.D.	[53]
5	Pt/BC	FUR	Discont.	Líquida	T = 573 K, P _{H2} = 103 bar, 0.001 gPt·g _{FUR} ⁻¹ , 1.3 mol·L ⁻¹ , disolvente = tolueno, t = 3 h	59.9	24.9	41.6	0.06 ^a	[54]
6	5%Pt/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	Líquida	T = 513 K, P _{H2} = 20 bar, 0.05 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 5 h	100	6.00	6.00	2.40	[49]
7	5%Pt/ SO ₄ -ZrO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 513 K, P _{H2} = 20 bar, 0.05 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 8 h	100	47.2	47.2	18.8	[49]
8	5%Pt/ SO ₄ -ZrO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 513 K, P _{H2} = 20 bar, 0.05 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = tolueno, t = 5 h	38.2	12.8	33.6	4.00	[49]
9	Pt- Cu/SiO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 523 K, P _{H2} = 6.9 bar, 0.4 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 1.5 h	16.4	0.31	1.89	0.51	[57]

10	Pt- Ni/SiO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 523 K, P _{H2} = 6.9 bar, 0.4 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 1.5 h	44.1	0.26	0.58	0.44	[57]
11	Pt-Co/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 453 K, P _{H2} = 10bar, 0.22 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.1 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 8 h	100	56.0	56.0	2.72	[58]
12	Pt-Co/C	FUR + disolvente	Continuo	Gas	T = 453 K, P _{H2} = 1bar, WHSV = 0.2 min ⁻¹ , ratio _{H2} /FUR:100, disolvente =1-propanol	100	80.8	80.8	1.60	[60]

^a Hace referencia a la productividad por cada gramo de Pt.

2.3.2.2. Catalizadores de Pd

Los catalizadores de Pd han demostrado ser altamente activas en la hidrogenación de FUR. La importancia de este tipo de catalizadores en la reacción de hidrogenación de FUR reside en el mecanismo de adsorción de FUR en superficies que contienen Pd. La interacción entre FUR y los centros activos de Pd es fuerte, conformándose especies altamente estables entre el C(1) y el O(1) del FUR (Figura 6, C)) y Pd, lo que permite además de la hidrogenación de FUR a FAL, el paso de hidrogenólisis a 2-MF.^[6]

Los catalizadores Pd/C han sido estudiados en este tipo de reacción (Tabla 4, entrada 1),^[65] alcanzándose un rendimiento de 77 % a 2-MF con un catalizador 5% Pd/C. La formación del pentenol ($Y_{Pen} > 90\%$) se favorece cuando se aumenta el contenido de Pt (10%), fruto de tres pasos consecutivos: la apertura del anillo furánico, hidrogenación del O(2) a grupo hidroxilo y la hidrogenación del anillo insaturado C(2)=C(3) (Figura 11). Según los datos de los diferentes estados de oxidación de Pd obtenidos mediante XPS, Pd^(II) promovió la hidrogenólisis del FAL a 2-MF mientras que Pd⁽⁰⁾ promovió las reacciones de hidrogenación, demostrando la relevancia de la cantidad de Pd y el equilibrio de sus estados de oxidación en la formación de 2-MF.

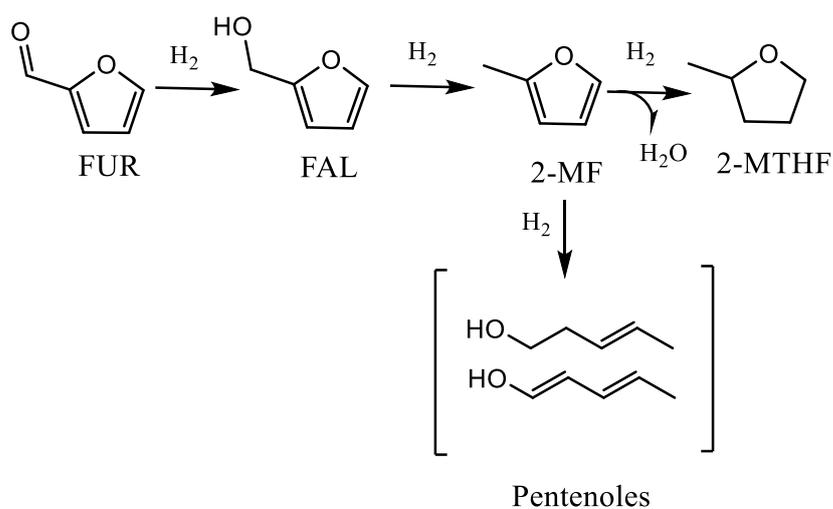


Figura 11. Esquema de formación del pentenol.

Ruan et al.^[66] emplearon un catalizador Pd/C como referencia para diseñar estructuras catalíticas Pd/Ni/Ni(OH)₂/C (Tabla 4, entrada 2 y 10) y catalizar la hidrogenación de FUR a bajas temperaturas. En fase líquida, 373 K y 50 bar de presión de H₂ se alcanzó un rendimiento de 3 % a 2-MF y no se detectó 2-MF a temperaturas inferiores a 298 K. La reacción se mantuvo en todos los casos estudiados en el primer paso de hidrogenación de FUR a FAL (entre 76 % y 100 %) y en la hidrogenación de FUR a THFA (de 1.9 % a 34.19 %).

Nguyen et al.^[67] (Tabla 4, entradas 4 y 5) probaron catalizadores 5%Pd/C reducidos de forma térmica (4 % H₂/Ar, 523 K, 274 K.min⁻¹ y 2 h de isoterma) o química (empleo de 5 ml de una solución 0.30 M de NaBH₄). Se alcanzó un rendimiento a 2-MF superior en la reducción térmica respecto a la química (del 44 % y 18 % respectivamente). Se determinó mediante DRX y TEM una mayor dispersión de Pd para los catalizadores reducidos por protocolo químico (51.20%) respecto a los reducidos térmicamente (33.24%). Esto condujo a una mayor accesibilidad del Pd para la adsorción del FUR a través del anillo furánico, favoreciendo la hidrogenación del anillo furánico del FUR a THFA frente a la hidrogenación/hidrogenólisis del FUR a 2-MF.

Se ha estudiado el efecto del disolvente de reacción sobre la reacción de hidrogenación del FUR en catalizadores Pd/TiO₂.^[68] (Tabla 4, entrada 6) En fase líquida, a temperatura ambiente y 3 bar de H₂ se obtuvo un rendimiento a 2-MF del .5%. Se remarcó la importancia en la selección del disolvente, ya que, con metanol e iguales condiciones de operación no se detectó 2-MF. La adición de Ru al catalizador aumentó significativamente el rendimiento a 2-MF hasta el 20.23 %.

Iqbal et al.^[69] también probaron un catalizador Pd/TiO₂ partiendo de FAL, a temperatura ambiente y 1 bar de H₂. Se alcanzó un rendimiento de 55.46 % a 2-MF (Tabla 4, entrada 7). Determinaron la importancia del contenido metálico, aumentando la selectividad a 2-MF con un contenido metálico óptimo de 2.58 %. Con este contenido se logró una óptima dispersión del Pd, manifestado por la ausencia de pico de difracción correspondiente a Pd⁰ en el espectro de DRX, y un tamaño medio de partícula de 1.07 nm según los datos obtenidos mediante TEM.

Asimismo, Aldosari et al.^[70] estudiaron el efecto que las interacciones bimetalicas en nanopartículas bimetalicas Pd-Au/SiO₂ tienen en la formación de 2-MF.^[70] El catalizador monometálico Au/SiO₂ obtuvo una conversión de 2 % y una selectividad del 20 % a 2-MF. El rendimiento a 2-MF en el catalizador bimetalico Pd-Au/SiO₂ a iguales condiciones de operación alcanzó el 33.1% a temperatura ambiente y presión atmosférica (Tabla 4, entrada 9). Mediante DRX se identificaron picos de difracción de partículas bimetalicas Au-Pd por lo que dicha interacción pudo determinar la selectividad a 2-MF así como la ratio Pd/Au, con un mayor rendimiento a 2-MF a mayor ratio Pd/Au.

También se estudiaron las interacciones Pd-M con otros metales de transición no nobles, tales como Cu o Fe. Kulajtárova et al. estudiaron los efectos de las posibles interacciones Pd-Cu en la reacción de hidrogenación de FUR. Se mantuvo la reacción en el primer paso de hidrogenación de FUR a FAL (rendimiento del 91.2%), sin llegar a producir 2-MF de forma significativa (Tabla 4, entrada 11). Pino et al. estudiaron las interacciones Pd-Fe sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃. En fase gas, 523 K y 1 bar de H₂, los rendimientos a 2-MF fueron de 36 % y 20 % respectivamente (Tabla 4, entradas 12 y 13). La reacción se orientó hacia la formación de furano cuando se empleó γ -Al₂O₃,

Estado del arte

de ahí a la obtención de menor rendimiento a 2-MF en este caso. La actividad hidrogenante en el catalizador Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ se asemejó más al catalizador monometálico Pd/SiO₂ que al bimetálico Pd-Fe/SiO₂, por lo que la interacción metal-soporte fue mayor cuando el soporte que se empleó fue γ -Al₂O₃, lo cual limitó las interacciones Pd-Fe, y fue la causa de una menor actividad catalítica hacia el 2-MF.

Tabla 4. Resumen de estudios sobre el empleo de catalizadores soportados de Pd e en la hidrogenación de FUR.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Fase	Condiciones de operación	2-MF			Prod. (mol _{2MF} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
						X (%)	Y (%)	S (%)		
1	Pd/C	FUR	Continuo	Líquida	T = 363 K, P _{H2} = 50 bar, WHSV = 1.7 h ⁻¹ (liq.), 0.2 mol·L ⁻¹ , disolvente = acet-et, TOS = 0.3 h	100	76.0	76.0	13.5	[65]
2	Pd/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 373 K, P _{H2} = 50 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = etanol, t = 1 h	97.6	3.31	3.40	3.20	[66]
3	Pd/PBSaC	FUR	Continuo	Líquida	T = 363 K, P _{H2} = 50 bar, WHSV = 1.7 h ⁻¹ (liq.), 0.2 mol·L ⁻¹ , disolvente = acet-et, TOS = 0.3 h	98.0	7.80	7.96	84.6	[65]
4	Pd/C(TR) ^a	FUR	Discont.	Líquida	T = 453 K, P _{H2} = 20 bar, 0.02 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-pro, t = 5 h	100	44.0	44.0	44.0	[67]
5	Pd/C(CR) ^b	FUR	Discont.	Líquida	T = 453 K, P _{H2} = 20 bar, 0.02 gcat·g _{FUR} ⁻¹ gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-pro, t = 5 h	100	18.0	18.0	18.0	[67]
6	Pd/TiO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = ambiente, P _{H2} = 3 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.7 mol·L ⁻¹ , disolvente = dicloroet., t = 2 h	100	2.50	2.50	1.25	[68]
7	Pd/TiO ₂	FAL	Discont.	Líquida	T = ambiente, P _{H2} = 1 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = dicloroet., t = 3 h	65.1	55.5	85.2	14.3	[69]
8	Pd/ (C+Al ₂ SiO ₃)	FUR+ Hac.	Discont.	Líquida	T = 423 K, P _{H2} = 20 bar, 0.041 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 10 mol·L ⁻¹ , disolvente = tolueno., t = 4 h	69.4	17.9	25.8	11.2	[71]
9	Pd-Au/SiO ₂ (Np)	FAL	Discont.	Líquida	T = ambiente, P _{H2} = 1 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = dicloroetano, t = 3 h	36.0	31.0	92.0	11.0	[70]
10	Pd/Ni/Ni(OH)) ₂ /C	FUR	Discont.	Líquida	T = 373 K, P _{H2} = 50 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = etanol, t = 1 h	100	1.00	1.00	0.96	[66]

Estado del arte

11	Pd/MMT-K-10	FUR	Discont.	Líquida	T = 523 K, P _{H₂} = 34 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.27 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-pro, t = 5 h	100	7.00	7.00	1.46	[72]
12	Pd-Fe/SiO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 523 K, P _{H₂} = 40 bar, 0.03 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.3 mol·L ⁻¹ , disolvente = decalin, t = 1 h	84.0	36.0	42.9	10.8	[73]
13	Pd-Fe/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	Líquida	T = 523 K, P _{H₂} = 40 bar, 0.03 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.3 mol·L ⁻¹ , disolvente = decalin, t = 1 h	89.0	20.0	22.5	6.00	[73]

^aReducción térmica (4 % H₂/Ar, 523 K, 274 K.min⁻¹ y 2 h de isoterma).

^bReducción química (5 ml de una solución 0.30 M de NaBH₄).

2.3.2.3. Catalizadores de Ru e Ir

La discusión de estudios del presente apartado se ha agrupado en: i) actividad en catalizadores monometálicos de Ru, ii) actividad de catalizadores bimetálicos Ru-M y iii) actividad de catalizadores soportados de Ir.

En el caso de la hidrogenación del FUR mediante catalizadores de Ru, una de las características más destacadas de estos sistema es el mecanismo de adsorción el FUR, ya que la alta afinidad del FUR con Ru mediante a través del C(1) y el O (1) del grupo carbonilo del FUR (Tabla 5, apartado 3) permite una hidrogenación selectiva a 2-MF.^[74]

Musci. et al^[75] estudiaron el efecto de las propiedades texturales de Ru/C y Ru-Sn/C (Tabla 5, entrada 1), a 363 K y 12.5 bar de presión de H₂, obteniendo un rendimiento a 2-MF del 13 %, siendo el FAL con un rendimiento del 40 % el producto mayoritario. La moderada capacidad de hidrogenólisis de catalizador para producir 2-MF a partir del FAL se pudo deber al disolvente empleado, agua, el cual afecta a la solubilidad de H₂ en el medio de reacción y compite con el FUR en la adsorción de éste sobre la superficie catalítica.^[75-77]

Se probaron diferentes biochars como soportes en catalizadores de Ru. Makela. et al probaron diferentes carbones activos como soportes en catalizadores de Ru^[78] (Tabla 5, entrada 2). Con el catalizador Ru/C se alcanzó un rendimiento a 2-MF de 40.7 %. A través de TEM se pudo determinar la alta dispersión de los centros de Ru manifestado en el tamaño de las partículas de Ru (< 5 nm), favoreciendo la formación de 2-MF.

Wang et al.^[79] diseñaron un proceso de formación de 2-MF integrado a la síntesis del FUR. Este proceso tiene un coste energético mucho menor, ya que evita etapas de separación y purificación del FUR tras la etapa de hidrólisis ácida de un precursor lignocelulósico. Se alcanzó un rendimiento del 92.5 % a 2-MF y una productividad de 0.07 mol_{2-MF}·kg_{cat.}⁻¹·h⁻¹ con un catalizador Ru/Co₃O₄ (Tabla 5, entrada 6).

Date et al.^[80] demostraron que catalizadores Ir/C son herramientas aptas para la síntesis de 2-MF al obtenerse un rendimiento cercanos al 95.0 % y una productividad de 19.8 mol_{2-MF}·kg⁻¹·h⁻¹. (Tabla 5, entrada 7). Mediante TEM se observó una distribución no uniforme con márgenes estrechos de tamaños de (2.4-3.6) nm, por lo que la distribución sobre el soporte se definió en pequeños clústeres de Ir, dotando al catalizador de gran rendimiento productividad a 2-MF.

Tabla 5. Tabla-resumen de los catalizadores soportados de Ru revisados en el presente estado del arte.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Fase	Condiciones de operación	X (%)	2-MF		Prod. ($\text{mol}_{2\text{MF}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ref.
							Y (%)	S (%)		
1	Ru/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 363 K, P_{H_2} = 12.5 bar, $0.5 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = agua, t = 5 h	85.0	13.0	15.3	0.56	[75]
2	Ru/AC-B ^e	FUR	Discont.	Líquida	T = 503 K, P_{H_2} = 40 bar, $0.17 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = 2-propanol, t = 3 h	99.5	40.7	40.9	8.17	[78]
3	Ru-Sn/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 363 K, P_{H_2} = 12.5 bar, $0.5 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = agua, t = 5 h	95.0	1.00	1.10	0.04	[75]
4	1Pd- 4Ru/TiO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 298 K, P_{H_2} = 3 bar, $0.1 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = octano, t = 2 h	39.3	20.2	51.5	10.0	[68]
5	2Pd- 3Ru/TiO ₂	FUR	Discont.	Líquida	T = 298 K, P_{H_2} = 3 bar, $0.1 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = octano, t = 2 h	30.0	2.60	8.70	1.20	[68]
6	Ru/ Co ₃ O ₄	FUR+ HMF ^f	Discont.	Líquida	T = 443 K, P_{H_2} = 10 bar, $5.9 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = THF, t = 24 h	100	92.5	92.5	0.07	[79]
7	Ir/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 493 K, P_{H_2} = 6.9 bar, $0.1 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = 2-propanol, t = 5 h	99.0	94.1	95.0	19.8	[80]

^aReferente a carbón activo originario del abedul.

^bMezcla de furfural y 5-hidroximetil furfural extraídos mediante hidrólisis ácida.

^cNo se especifica rendimiento exacto a 2-MF.

^dNo se especifica selectividad exacta a 2-MF.

^eNo se ha podido determinar.

2.3.2.4. Estudios de estabilidad en catalizadores soportados con metales nobles

Dohade et al.^[58] estudiaron la estabilidad de catalizadores Pt-Co/C en la hidrogenación del FUR en fase líquida. A efectos de actividad, en los tres primeros ciclos de ensayos, el rendimiento a 2-MF disminuyó de 56 % a 28 % (Tabla 6, entrada 1). Tras la regeneración (el catalizador recuperado del tercer ciclo de uso se secó a 423 K/6 h y se redujo a 673 K/2 h bajo atmósfera de H₂), el rendimiento a 2-MF aumentó del 28 % al 43 %. Se demostraron fenómenos de lixiviación en catalizadores Pt-Co cuando la reacción se llevó a cabo en fase acuosa. Se analizó mediante ICP-OES el medio de reacción y se demostró la presencia de 0.40 ppm de Co en disolución.

Weiyi et al.^[81] estudiaron la estabilidad de un catalizador de Pd/ MAGSNC en un reactor en continuo. La conversión se redujo un 57 % en TOS igual a 7.6 h. Los datos de XPS mostraron que la intensidad del pico Pd-3d se redujo del catalizador fresco al usado debido a fenómenos de lixiviación. Mediante ICP se confirmó dicho fenómeno, determinándose contenidos de Pd en el medio de reacción de 66 $\mu\text{g Pd}\cdot\text{L}^{-1}$ a 13 $\mu\text{g Pd}\cdot\text{L}^{-1}$, en un TOS = 0.33 h y 4 h respectivamente traduciéndose en la pérdida de conversión.

En otro estudio, se comparó la estabilidad de catalizadores Pd/C y Ru/C.^[65] La conversión de FUR con el Ru/C se redujo en TOS = 220 min un 13 %, mientras que, para un catalizador Pd/C, se redujo en un TOS = 220 min un 19 %. Las medidas TEM de muestras frescas y usadas detectaron clústeres de Pd/C de más de 30 nm, sugiriendo fenómenos de sinterizado con una reducción marcada de la actividad de los centros activos.

Diferentes catalizadores de Ir/C fueron sometidos a estudios de estabilidad catalítica.^[80] Después de 4 ciclos de estudio, el rendimiento a 2-MF no sufrió una disminución marcada, bajando de 90 % a aproximadamente el 75 % (Tabla 6, entrada 2). Esta estabilidad catalítica también fue reflejada en el contenido metálico, así como su estructura, según la comparación entre datos de ICP y DRX de catalizadores frescos y usados, así como mediante filtrado en caliente.

Nakawaga et al.^[82] confirmaron la estabilidad de catalizadores Ir en la reacción de hidrogenación del FUR, puesto que la conversión se mantuvo durante 3 ciclos de reacción en el 100 % a pesar de que la selectividad a THFA se vio ligeramente modificada (del primer al tercer ciclo en un 10 %) aumentando la selectividad a FAL. Los espectros de difracción del catalizador fresco y usados no determinaron cambios estructurales reseñables, confirmando su estabilidad en el medio de reacción a las condiciones de ensayo.

Tabla 6. Tabla-resumen de las condiciones de operación empleadas durante ensayos de estabilidad expuestos en el presente estado del arte.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Fase	Condiciones de operación	2-MF			Prod. ($\text{mol}_{2\text{MF}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ref.
						X (%)	Y (%)	S (%)		
1	Pt-Co/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 453 K, P_{H_2} = 10 bar, $0.22 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = 2-propanol, t = 8 h	100	28.0	28.0	0.13	[58]
2	Ir/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 493 K, P_{H_2} = 6.9 bar, $0.1 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{g}_{\text{FUR}}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, disolvente = 2-propanol, t = 5 h	85.0	73.1	86.0	16.0	[80]

2.3.3. Efecto del disolvente sobre la hidrogenación del FUR a 2-MF

La selección del disolvente es clave a la hora de determinar el rendimiento, selectividad y estabilidad de cualquier sistema catalítico. Parámetros como la polaridad, la basicidad y la proticidad son determinantes a la hora de seleccionar un disolvente en catálisis heterogénea.^[83] Además de dichos factores, el factor de solubilidad del compuesto de interés en el disolvente, su sostenibilidad ambiental e idoneidad a escala industrial, desde un punto de vista económico, ambiental y logístico son parámetros a tener en cuenta.^[84,85]

Giorgianni et al.^[86] estudiaron los efectos catalíticos usando del n-hexano, diisopropil éter y acetato de etilo como disolventes (Tabla 7, entradas 1-12), así como incorporando Cl^- en el disolvente, usando $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizadores. Para la formación de 2-MF las selectividades fueron en n-hexano, diisopropil éter y acetato de etilo (con valores de polaridad de 0.08, 0.27 y 0.55-respectivamente, determinadas a través del método de determinación de la polaridad desarrollado por Kamlet et al.^[83]) del 50.0, 20.0 y 20.0 % respectivamente. Se estableció que en disolventes apolares, los catalizadores de Cu son más selectivos a 2-MF, mientras que, en disolventes polares, la reacción se limita a la formación de FAL. En el caso de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la selectividad a 2-MF se vio aumentada en presencia de Cl^- en n-heptano. Al no incorporar cloruros al medio reactivo no se detectó 2-MF mientras que al emplearse n-heptano con Cl^- aumentó a un 70 % la selectividad a 2-MF. Se determinó una supresión clara de centros activos mediante la quimisorción de CO para el catalizador usado debido a la alta interacción entre los iones Cl^- y la superficie del catalizador. Esto sugirió un posible efecto envenenador del Cl^- sobre los centros activos del catalizador.

Hronec. et al.^[63] (Tabla 7, entradas 13 y 14) probaron catalizadores 5 %Pt/C en fase líquida con diferentes condiciones de operación para tratar de determinar el efecto del disolvente sobre la selectividad de la hidrogenación del FUR. Se determinaron como condiciones óptimas de formación de 2-MF 448 K y 80 bar de H_2 , alcanzándose un rendimiento de 40.4 % a 2-MF cuando el disolvente que se empleó fue N-Butanol. Se demostró que el agua restringe la formación de productos derivados de la hidrogenación/hidrogenólisis del grupo aldehído del FUR, reduciéndose considerablemente el rendimiento a 2-MF (aproximadamente al 5.00 %) y aumentando el rendimiento hacia las CPO (de 0.08 a 40.2 en N-butanol y agua respectivamente). Probablemente el agua estabilice intermedios de reacción que favorezcan el reordenamiento electrónico del FUR a CPOs mediante la cesión de electrones (gracias al carácter nucleófilo del agua) al intermedio de reacción (de carácter electrófilo). Este hecho se confirmó en catalizadores soportados de carbono del 5%Pt/C se probaron en fase líquida (Tabla 7, entrada 15) ^[64] 433 K y 30 bar H_2 alcanzando el 31.0 y 0.90 % de rendimiento a 2-MF y CPO respectivamente en N-decanol, mientras que en agua se obtuvieron rendimientos del 4.9 y 51.1 % a 2-MF y CPO

Estado del arte

respectivamente . De este modo, se demostró la importancia de la selección de un medio de reacción apolar para la formación de 2-MF.

Dohade et al. ^[58] (Tabla 7, entradas 18-20) determinaron el efecto de disolventes como metanol, etanol, 2-propanol, tetrahidrofurano (THF) y tolueno en la formación de 2-MF y FAL. El 2-propanol y THF alcanzaron rendimientos máximos a 2-MF entorno del 56 %. Se determinó que disolventes con un índice de polaridad en torno a 4 (3.9 para 2-propanol) forman selectivamente 2-MF ya que el rendimiento a 2-MF en THF (índice de polaridad de 4.0) fue del 55 %. Probablemente, un aumento en el índice de polaridad hace que el FAL se desprenda con mayor facilidad de la superficie impidiendo de esta forma la síntesis selectiva de 2-MF. Este mismo disolvente, se empleó con catalizadores de Ni/C,^[87] (Tabla 7, entradas 20-23) obteniéndose mayor conversión en disolventes próticos (2-propanol y metanol) que apróticos (THF y 1,2-dimetoxietano (1,2-DME)) Este hecho, se podría deber, a la activación del FUR a través del oxígeno del grupo carbonilo y el grupo-OH del disolvente mediante el establecimiento de puentes de hidrógeno.^[87]

Tabla 7. Tabla-resumen de las condiciones de operación empleadas durante los ensayos de análisis del efecto del disolvente de reacción expuestos en el presente estado del arte.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Fase	Condiciones de operación	X (%)	FAL/ 2-MF/CPO		Prod. (mol _{2MF} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
							Y (%)	S (%)		
1	Cu/SiO ₂	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = n-heptano, t = 1 h	40	0.00 ^a	0	0.00	[86]
2	Cu/SiO ₂	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = diisopropil éter, t = 1 h	4	0.08 ^a	2	0.00	[86]
3	Cu/SiO ₂	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = acetato de etilo , t = 1 h	2	0.00 ^a	0	0.00	[86]
4	Cu/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = n-heptano, t = 1 h	24	7.20 ^a	30	0.00	[86]
5	Cu/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = diisopropil éter, t = 1 h	100	58.0 ^a	58	0.03	[86]
6	Cu/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = acetato de etilo , t = 1 h	100	55.0 ^a	55	0.03	[86]
7	Ni/SiO ₂	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = n-heptano, t = 1 h	60	14.4 ^a	24	0.01	[86]
8	Ni/SiO ₂	FUR	Discont.	L	T = 333 K , P _{H2} = 50 bar, 0.20 g _{cat} ·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = diisopropil-éter, t = 1 h	24	12.0 ^a	50	0.01	[86]

Estado del arte

9	Ni/SiO ₂	FUR	Discont.	L	T = 333 K, P _{H2} = 50 bar, 0.20 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = acetato de etilo, t = 1 h	100	20.0 ^a	20	0.00	[86]
10	Ni/ Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	L	T = 333 K, P _{H2} = 50 bar, 0.20 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = n-heptano, t = 1 h	54	11.9 ^a	22	0.00	[86]
11	Ni/ Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	L	T = 333 K, P _{H2} = 50 bar, 0.20 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = diisopropil éter, t = 1 h	20	8.40 ^a	42	0.01	[86]
12	Ni/Al ₂ O ₃	FUR	Discont.	L	T = 333 K, P _{H2} = 50 bar, 0.20 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.74 mol FUR·L ⁻¹ , disolvente = acetato de etilo, t = 1 h	4	0.72 ^a	18	0.00	[86]
13	5%Pt/C	FAL	Discont.	Líquida	T = 433 K, P _{H2} = 30 bar, 0.1 gcat·g _{FAL} ⁻¹ , 0.05 mol·L ⁻¹ , disolvente = N-decanol, t = 1 h	71.5	31.1 ^b	43.5	31.0	[64]
14	5%Pt/C	FAL	Discont.	Líquida	T = 433 K, P _{H2} = 30 bar, 0.1 gcat·g _{FAL} ⁻¹ , 0.05 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 1 h	100	1.60 ^b	1.60	1.60	[64]
15	5%Pt/C	FAL	Discont.	Líquida	T = 433 K, P _{H2} = 30 bar, 0.1 gcat·g _{FAL} ⁻¹ , 0.05 mol·L ⁻¹ , disolvente = N-decanol, t = 1 h	71.5	31.1	43.5	31.0	[64]
16	NiCu-50/SBA-15	FUR	Discont	Líquida	T = 433 K, P _{H2} = 40 bar, 0.40 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.52 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	100	62 ^c	62	4.02	[88]
17	NiCu-50/SBA-15	FUR + Na ₂ HPO ₄	Discont	Líquida	T = 433 K, P _{H2} = 40 bar, 0.40 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.52 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	100	4 ^c	4	0.26	[88]
18	Pt-Co/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 453 K, P _{H2} = 10bar, 0.22 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.1 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 8 h	100	56.0 ^b	56.0	2.72	[58]
19	Pt-Co/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 453 K, P _{H2} = 10bar, 0.22 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.1 mol·L ⁻¹ , disolvente = metanol, t = 8 h	100	16.0 ^b	16	0.92	[58]

19	Pt-Co/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 453 K, P _{H2} = 10bar, 0.22 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.1mol·L ⁻¹ , disolvente = etanol, t = 8 h	100	36.0 ^b	36	2.06	[58]
20	Ni/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 473 K, P _{H2} = 10 bar, 0.01 gcat ^d ·g _{FUR} ⁻¹ , disolvente = 1,2-DME, t = 4 h	17.0	0.85 ^b	5.00	N.D.	[87]
21	Ni/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 473 K, P _{H2} = 10 bar, 0.01 gcat ^b ·g _{FUR} ⁻¹ , disolvente = metanol, t = 4 h	92	2.76 ^b	3.00	N.D.	[87]
22	Ni/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 473 K, P _{H2} = 10 bar, 0.01 gcat ^b ·g _{FUR} ⁻¹ , disolvente = 2-PRO, t = 4 h	96	1.92 ^b	2.00	N.D.	[87]
23	Ni/C	FUR	Discont.	Líquida	T = 473 K, P _{H2} = 10 bar, 0.01 gcat ^b ·g _{FUR} ⁻¹ , disolvente = tetrahidrofurano (THF), t = 4 h	22	1.54 ^b	7.00	N.D.	[87]

^aReferente a FAL

^bReferente a 2-MF

^cReferente a CPO

^dReferente a los centros activos de Ni

2.4. Sistemas catalíticos para la síntesis de 1,5-PDO a partir de la hidrogenación/hidrogenólisis de FUR

Este apartado se ha clasificado en dos bloques principales que se refieren a sistema catalíticos: i) con metales nobles y ii) con metales no nobles.

Con el objetivo de facilitar la comprensión de los mecanismos de reacción para formar 1,5-PDO, se han utilizado las siguientes nomenclaturas para el FUR y el THFA.

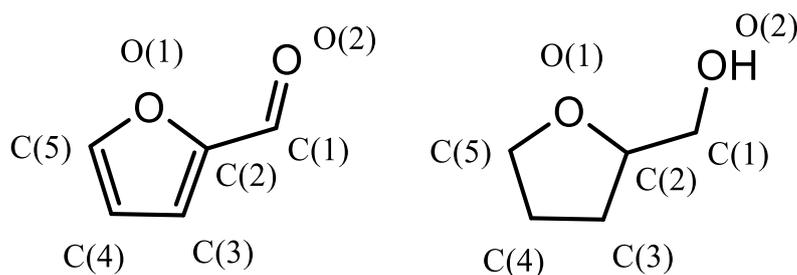


Figura 12. Esquema y nomenclatura usada de la molécula de FUR (izquierda) y THFA (derecha).

1,5-PDO es una molécula interesante en la industria del plástico al ser un monómero empleado en la formación de poliésteres, poliuretanos y fibras plásticas.^[89] El 1,5-PDO es sustitutivo de otros compuestos como el 1,4-butanediol (1,4-BDO) y el 1,6-hexanediol (1,6-HDO), que son caros de sintetizar.^[90]

1,5-PDO se puede formar mediante dos vías: hidrogenólisis de THFA o de FAL. La vía mediante la hidrogenólisis de THFA es la más comúnmente aceptada entre estudios publicados.^[1] La formación de 1,5-PDO tiene lugar mediante la hidrogenación del C(1)-O(2) del FUR para formar FAL y posteriormente THFA mediante la hidrogenación del anillo furanico. La hidrogenólisis del THFA forma los pentanodíoles (1,2-, 1,4- y 1,5-PDO). La hidrogenólisis de THFA se puede dar a través de tres mecanismos:^[91-93] i) hidrogenólisis del C(1)-O(2), eliminándose el O(1)-H del THFA para dar 2-MTHF; ii) la hidrogenólisis del C(2)-O(1), dando lugar a 1,5-PDO; iii) la ruptura del enlace C(5)-O(2) para formar 1,2-PDO. Por otro lado, diversos autores defienden que la formación de 1,5-PDO pueda darse directamente a partir de partir de la hidrogenólisis de FAL,^[13] tal y como se ha discutido en el apartado 2.2. *Mecanismos de reacción.*

En cada apartado se incluye una tabla que resume la actividad de los catalizadores discutidos. Con el objetivo de poder describir y comparar los resultados de cada estudio se han definido los mismos parámetros de análisis que en el apartado 2.3. *Sistemas catalíticos para la producción de 2-MF* expuestos en las tablas-resúmenes correspondientes a cada sección.

2.4.1. Catalizadores basados en metales nobles

Los catalizadores soportados con metales nobles constituyen herramientas aptas para la formación de 1,5-PDO. Este compuesto, a diferencia del 2-MF, tiene un coste elevado de 2.0-3.4 €·kg⁻¹,^[94] por lo que el uso de catalizadores con metales de transición nobles convierten el proceso en tecnológicamente viable.

2.4.1.1. Catalizadores de Rodio

Los catalizadores monometálicos de Rh, (Tabla 8, entradas 1-4) se presentan como candidatos interesantes para la obtención de pentanodiolos a partir de la hidrogenólisis de THFA mediante catálisis heterogénea. A través de estudios DFT desarrollados por Guan et al.,^[95] se demostró la alta selectividad del Rh hacia 1,2-PDO y el 1,5-PDO, donde predomina la formación de 1,2-PDO debido a que la energía de activación de ruptura del enlace C(5)-O(2) es menor que para la ruptura del enlace C(2)-O(1). Pisal et al.^[96] desarrollaron un catalizador monometálico de Rh sobre MSO-2 (Molecular Sieves Octaedral), obteniéndose un rendimiento superior al 85 % para 1,2-PDO a partir de la hidrogenación y posterior hidrogenólisis del anillo furánico del FUR. Los catalizadores de Rh/SiO₂ obtuvieron una conversión de aproximadamente el 5 % y selectividades para 1,2-PDO fue del 61.5 % frente al 18.0 % de selectividad para 1,5-PDO.

La alta selectividad a 1,2-PDO ha permitido aprender sobre el sistema catalítico para así formar 1,5-PDO. La adición de otros metales promotores en catalizadores monometálicos de Rh ha sido una de las alternativas más comunes para aumentar la selectividad hacia 1,5-PDO, entre las que destacan los sistemas bimetalicos Re-Rh, Mo-Rh e Ir-Rh.

En los sistemas catalíticos bimetalicos Rh-ReO_x (Tabla 8, entradas 5-7) y Rh-MoO_x (Tabla 8, entradas 8-10), el THFA se adsorbe sobre los centros de ReO_x o MoO_x a través del grupo hidroxilo (O(1)-C(1)), y la hidrogenólisis a los pentanodiolos tiene lugar en centros de Rh⁰ a través de un mecanismo similar al de la adsorción del metanol en este tipo de centros activos.^[97,98] El estudio sobre sistemas Re-Rh ha supuesto un importante avance para tratar de entender el mecanismo de formación de 1,5-PDO a partir de la hidrogenólisis de THFA. Koso et al.^[99] estudiaron el efecto de las interacciones Re-Rh, alcanzándose un rendimiento a 1,5-PDO de 53 %, muy superior a sistemas monometálicos (1%). Esto mostró la importancia de la presencia de ambos metales en la superficie catalítica. La incorporación de Re puede que modificara las reacciones hacia 1,5-PDO debido a dos evidencias: i) las interacciones entre Re parcialmente reducido (detectado por EXAFS) y Rh⁰; ii) la ausencia de quimisorción de CO para Re-Rh, indicando que el Rh predomina como una fase interactuando con el Re y no como Rh⁰ aislado, que presenta capacidad para quimisorber CO.

proporcionó a los centros activos Ir-Rh de mayor capacidad para formar THFA a temperaturas moderadas y aumentar a su vez la cantidad de THFA disponible para formar 1,5-PDO.

Tabla 8. Catalizadores de Rh para la formación de 1,5-PDO.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Condiciones de operación	1,5-PDO			Prod. ^a (mol _{1,5-PDO} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
					X (%)	Y (%)	S (%)		
1	Rh/OMS 2	FUR	Discont.	T = 433 K, P _{H2} = 30 bar, 0.4 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = metanol, t = 8 h	99.6	86.6	87.0 ^b	0.32	[96]
2	Rh/SiO ₂	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 80 bar, 0,05 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	5.70	1.0	18.0	0.49	[99]
3	Rh/C	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 60 bar, 0.06 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , 4.8 mol·L ⁻¹ , disolvente =, t = 24 h	3.60	2.04	56.8	N.D	[89]
4	Rh/MCM-41	THFA	Discont.	T = 353 K, P _{H2} = 40 bar P _{CO2} = 140 bar, 0.25 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , 2 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 24 h	80.5	73.4	91.2	1.20	[102]
5	Rh-ReO _x	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 80 bar, 0,05 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	56.9	53.6	94.2	245	[99]
6	Rh-ReO _x /C	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 34 bar, 0.1 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	47.2	45.9	97.2	N.D.	[100]
7	Rh-ReO _x /SiO ₂	THFA	Discont.	T = 373 K, P _{H2} = 80 bar, 0,25 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , 0,1 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	23.5	22.9	97.6	1.25	[101]
8	Rh-MoO _x /C	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 34 bar, 0.1 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	51.6	47.1	91.3	N.D.	[100]
9	Rh-MoO ₃	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 60 bar, 0.06 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , 4.8 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 20 h	33.0	25,8	78.3	N.D.	[89]

10	Rh-MoO _x /SiO ₂	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 80 bar, 0.05 gcat·g _{THFA} ⁻¹ , 0.45 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	50.1	47.6	95.5	21.5	[10]
11	Rh-Ir-ReO _x /SiO ₂	FUR	Discont.	T ₁ = 313 K, T ₂ = 373 K, P _{H2} = 80 bar, 0.1 gcat·g _{FUR} ⁻¹ , 3.3 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 24 h	99.9	78.2	78.2	2.72	[12]

^aReferencia a pentanodiolos, no se especifica el rendimiento a 1,5-PDO.

^bReferencia a 1,2-PDO.

2.4.1.2. Catalizadores de Rutenio

La Tabla 9 resume los catalizadores mono y bimetalicos de Ru como herramientas catalíticas para la formación de 1,5-PDO.

El grupo de Koso et al.^[99] (Tabla 9, entrada 1) comparó la actividad del catalizador de Rh-ReO_x/SiO₂ con un catalizador monometálico de Ru/C. En este último, se redujo la conversión hasta el 5 %.

Algunos autores han mostrado que las interacciones Ru-M permiten acelerar la formación de 1,5-PDO a partir de la hidrogenólisis de THFA. Wijaya et al.^[103] (Tabla 9, entradas 2 y 3) estudiaron el efecto de la adición de Ru en Ni-Y₂O₃, así como, el papel de las partículas bimetalicas Ru⁰-Ni⁰ como centros activos para la formación de 1,5-PDO. Se alcanzó un rendimiento a 1,5-PDO del 54.7 % en un catalizador monometálico de Ni-Y₂O₃, mientras que la adición de 1% de Ru aumentó el rendimiento hasta el 86.5 %. Esto demostró la importancia de la presencia de una fase mixta resultante de interacciones Ru-Ni, confirmado mediante DRX. Cantidades mayores a 1% de Ru condujeron a una reducción del rendimiento hasta 23.5 %. Los datos de quimisorción de H₂ determinaron una reducción de 235.2 a 109.2 μmol·g_{cat}⁻¹, sugiriendo que un exceso de Ru envenenó el catalizador. Esto demostró la relevancia catalítica de las partículas bimetalicas eran centros activos hasta un contenido óptimo de Ru.

Tabla 9. Catalizadores de Rh para la formación de 1,5-PDO.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Condiciones de operación	X (%)	1,5-PD		Prod. ^a (mol _{1,5-PDO} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
						Y (%)	S (%)		
1	Ru/C	THFA	Discont.	T = 393 K, P _{H2} = 80 bar, 0,05 g _{cat} ·g _{THFA} ⁻¹ , 0,5 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 4 h	5.00	0.76	15.1	2.45	[99]
2	1Ru/Ni-Y ₂ O ₃	THFA	Discont.	T = 423 K, P _{H2} = 20 bar, 0,5 g _{cat} ·g _{THFA} ⁻¹ , 0,3 mol·L ⁻¹ , disolvente =2-propanol t = 40 h	93.4	86.5	92.6	0.50	[103]
3	5Ru/Ni-Y ₂ O ₃	THFA	Discont.	T = 423 K, P _{H2} = 20 bar, 0,5 g _{cat} ·g _{THFA} ⁻¹ , 0,3 mol·L ⁻¹ , disolvente =2-propanol t = 40 h	39.7	23.3	59.7	0.20	[103]

2.4.1.3. Catalizadores de platino y paladio

Mizugaki et al.^[104], estudiaron la efectividad de una hidrotalcita como soporte para centros activos de Pt en la hidrogenación de FUR a pentanodiolos (1,2-PDO y 1,5-PDO) (Tabla 10, entrada 1). Las hidrotalcitas forman parte de la familia de las estructuras LDH (Layered Double Hydroxides). Las LDH se componen de capas laminares cargadas positivamente por un metal bivalente (generalmente Mg^{2+}) y otro trivalente (Al^{3+} en el caso de las hidrotalcitas),^[37] y que contienen moléculas de H_2O y aniones intercalados (OH , CO_3^{2-} o NO_3^-) como compensación de carga.^[105-109] Cuando el metal trivalente se trata del Al^{3+} , la estructura LDH se define como hidrotalcita. Los catalizadores heterogéneos derivados de las estructuras hidrotalcitas centran diversas reacciones como la condensación aldólica, transesterificación o alquilación, siendo aún objeto de estudio el empleo de este tipo de estructuras en la hidrogenación del FUR a pentanodiolos.^[105-109]

Mizugaki et al. sintetizaron hidrotalcitas activas para la formación de 1,5-PDO, obteniendo un rendimiento a dicho compuesto del 28 %. Mediante ICP se determinó el contenido de Pt y éste no se modificó tras la reacción, manteniéndose en un contenido en peso próximo al teórico (1.9 % wt. de Pt). De este modo se desarrollaron hidrotalcitas activas y estables para la formación de 1,5-PDO. El mismo grupo de investigación determinó que los centros básicos forman 1,2-PDO en tres pasos: i) la reducción del grupo aldehído del FUR hacia el grupo-O(2)H del FAL; ii) la escisión del enlace C(5)-O(1), mediante 1-hidroxi-2-pentanona como intermedio que tras la reducción del grupo cetona, daría consigo la formación de 1,2-PDO. El mismo grupo de investigación concluyó la sinergia entre la hidrotalcita y Pt, de manera que su proximidad permitió la hidrogenólisis a pentanodiolos mediante la adsorción del grupo -O(2)H de FAL (hidrotalcita) y la adsorción del anillo furánico (Pt). Esto concuerda con las evidencias sobre el efecto del contenido de Pt en la disposición del anillo furánico sobre la superficie del catalizador (apartado 2.3.2.1. *Catalizadores de Pt*),^[48] lo que determinaría la adsorción del anillo furánico a través del enlace C=C en los centros de Pt en lugar del grupo -O(2)H del FAL.

Kuang et al.^[110] (Tabla 10, entrada 2) estudiaron el efecto de las interacciones Pt-W en la formación de 1,5-PDO mediante la hidrogenólisis de THFA en $Pt/WO_3@SiO_2$. Las imágenes demostraron la alta interacción entre el Pt y el soporte debido a las interacciones sinérgicas entre el Pt y el W. Mediante RTP- H_2 se determinó que la temperatura de reducción de W en ausencia y presencia de Pt fue de 830 y 700 K respectivamente. Dicho adelanto de la temperatura en presencia de Pt se debía a fenómenos de spill-over de hidrógeno del Pt al W, por lo que, el rendimiento a 1,5-PDO aumentó del 1.6 % obtenido a partir del Pt/SiO_2 hasta el 60.4 % obtenido en el catalizador $Pt/WO_3@SiO_2$.

El efecto de las interacciones Pt-W también fue estudiado por Feng et al.^[111] (Tabla 10, entrada 3), determinando un mecanismo basado en el H_2 spill over del Pt al W y posterior hidrogenólisis

del THFA a 1,5-PDO mediante la adsorción del THFA en un grupo hidroxilo de un soporte de zirconia y el posterior ataque del protón (H^+) al enlace C(1)-O(1) en centros W-(OH)-Zr.

Wang et al.^[112] estudiaron el efecto de las interacciones Pt-MO_x (donde M^{δ+} es Mn²⁺, Re²⁺, Mo²⁺, W²⁺ o Nb²⁺) sobre la formación de 1,5-PDO (Tabla 10, entrada 4). Se demostró que la presencia de óxidos, entre las que destaca WO_x, favorecen la formación de monocapas de WO_x sobre superficies ricas en Pt⁰ debido a la capacidad de este tipo de óxidos de migrar sobre el soporte en un medio acuoso. Se sugirió que dicha disposición es la responsable de las denominadas *Strong metal support interactions (SMSI)*, favoreciendo la formación de 1,5-PDO.

Xu et al.^[113] (Tabla 10, entrada 5) estudiaron el efecto de las interacciones Pt-Co en Pt/Co₂AlO₄ en la formación de 1,5-PDO a partir de FUR. Los sistemas monometálicos Pt/Al₂O₃ y Co/Al₂O₃ favorecieron la formación de FAL, obteniendo rendimientos a 1,5-PDO del 3.2% (Pt) y 2.9 % (Co). Las interacciones entre de Pt y Co, sin embargo, aumentaban el rendimiento de 1,5-PDO para Pt/Co₂AlO₄. Se propuso un mecanismo de reacción mediante la adsorción del FAL en la superficie rica en Co a través del enlace C=C del anillo furánico, que determinaron la capacidad de adsorción de fases oxidadas de cobalto para el enlace C=C del etileno.^[114] Se concluyó la relevancia de las especies de Co_yO_x¹ en las formación de 1,5-PDO debido a la similitud de sus propiedades químicas con otros óxidos de metales de transición como las especies de Re_yO_x o Mn_yO_x que demostraron ser activas.^[113] Por un lado, se determinó la relevancia del Pt en la formación de 1,5-PDO debido a la gran capacidad de hidrogenación del Pt, permitiendo el paso de FAL hacia el 1,5-PDO. Por otro lado, se demostró que la adición de Li como promotor modificó los de centros básicos, aumentando el rendimiento a 1,5-PDO hasta el 34.2% (Tabla 10, entrada 6). Se propuso que la presencia de centros básicos en el catalizador restringe la formación de productos derivados de la hidrogenación/hidrogenólisis del grupo aldehído del FUR.^[113,115] Este hecho concuerda con lo discutido anteriormente respecto a la formación de 2-MF en presencia de centros ácidos fuertes. En la Figura 14 se muestra la distribución de los productos de reacción de la hidrogenación del FUR en función de la acidez/basicidad del soporte catalítico.

¹ X corresponde a la valencia del Co (2+ o 3+ en cada caso) e Y correspondería a la valencia del O (2-)

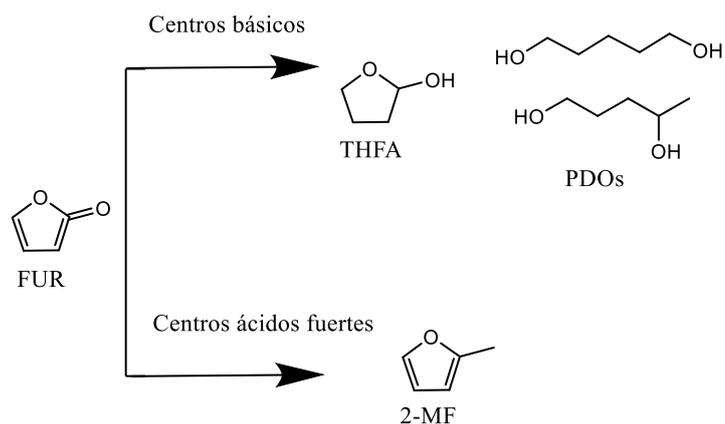


Figura 14. Posible distribución de los productos derivados de la hidrogenación del FUR según la presencia centros ácidos o básicos

Liu et al.^[93] (Tabla 10, entrada 7) estudiaron el efecto del contenido de Pd en catalizadores de Pd-Ir-ReO_x/SiO₂ en la formación de 1,5-PDO. Se obtuvo correlación entre el rendimiento y el contenido de Pd con un máximo de rendimiento del 62.4% para 0.66% Pd. A través de análisis de EXAFS se detectaron la presencia de fases Pd⁰-ReO_x e Ir⁰-ReO_x determinándose distancias de enlaces para Re de 0.21 nm y distancias de enlace para partículas bimetalicas Re-Ir de 0.269 nm. Para un catalizador de Ir-ReO_x/SiO₂, a iguales condiciones de operación, se obtuvo un rendimiento a 1,5-PDO del 2.3 %. La ausencia de 1,5-PDO en Ir-ReO_x/SiO₂ se puede deber a la ausencia de fases Pd⁰-ReO_x que determinarían la formación de THFA y condicionaría el rendimiento a 1,5-PDO.

Tabla 10. Catalizadores de Pt y Pd para la formación de 1,5-PDO.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Condiciones de operación	X (%)	1,5-PD		Prod. ^a (mol _{1,5-PDO} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
						Y (%)	S (%)		
1	Pt/HT	FUR	Discont.	T = 333 K, P _{H2} = 30 bar, 1 % mol Pt, 0.3 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 4 h	100	28.0	28.0	N.D.	[104]
2	Pt-WO ₃ /SiO ₂	THFA	Discont.	T = 493 K, P _{H2} = 60 bar, 0.5 g cat.g ⁻¹ _{THFA} , 0.5 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 24 h	82.9	60.4	72.9	0.50	[110]
3	Pt/ZrO ₂	THFA	Discont.	T = 423 K, P _{H2} = 50 bar, 0.3 g cat.g ⁻¹ _{THFA} , 0.4 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-propanol, t = 5 h	50.0	60.0	30.0	3.60	[111]
4	Pt-WO ₃ /C	THFA	Continuo	T = 473 K, P _{H2} = 36 bar, 1% THFA/H ₂ O, SV = 1.67 min	20.0	16.0	80.0	N.D.	[112]
5	Pt/Co ₂ AlO ₄	FUR	Discont.	T = 403 K, P _{H2} = 15 bar, t = 24 h	100	24.6	24.6	N.D.	[113]
6	Li-Pt/Co ₂ AlO ₄	FUR	Discont.	T = 403 K, P _{H2} = 15 bar, t = 24 h	100	34.2	34.2	N.D.	[113]
7	Pd-Ir-Re/SiO ₂	FUR	Discont.	T ₁ = 323 K, T ₂ = 393 K P _{H2} = 60 bar, 0.1 g cat.g ⁻¹ _{FUR} , 1.11 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t ₁ = 2 h, t ₂ = 24 h	100	62.4	62.4	0.26	[93]

2.4.2. Catalizadores basados en metales no nobles

2.4.2.1. Catalizadores basados en CuCr_2O_7

La cromita de Cobre ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) se convirtió en uno de los primeros sistemas catalíticos de estudio para la formación de 1,5-PDO (Tabla 11, entradas 1-4), al descubrirse que son aptos para desarrollar reacciones de hidrogenólisis y menos costosos que los catalizadores soportados con metales nobles, a pesar de los inconvenientes que supone su uso a nivel medioambiental.

Adkins et al.^[19] estudiaron la reacción de hidrogenación de diferentes compuestos orgánicos sobre CuCr_2O_7 , obteniendo un rendimiento a pentanodiolos (1,2-PDO y 1,5-PDO) del 70% a partir de la hidrogenación del FAL. Este trabajo fue pionero para demostrar la eficacia de este tipo de catalizadores en la síntesis de pentanodiolos. Heilig et al.^[116] patentaron un proceso de síntesis de 1,5-PDO mediante la hidrogenación en flujo continuo de THFA, a temperaturas inferiores a 573 K y empleando CuCr_2O_7 . Se alcanzó un rendimiento a 1,5-PDO del 70 %, a una temperatura de aproximadamente 553 K. Koso et al.^[99] probaron CuCr_2O_7 comercial a 453 K y 80 bar de presión de H_2 , obteniendo un rendimiento a 1,2-PDO de 9.4 % y sin la formación de 1,5-PDO. El mismo grupo de investigación sintetizó un catalizador de $\text{Rh-ReO}_x/\text{SiO}_2$ se confirmó la elevada efectividad de catalizadores soportados de Rh, confirmándose lo discutido en el apartado anterior.

D.Ice et al.^[117] probaron CuCr_2O_7 para la obtención de 1,5-PDO a partir de hidroxivaleroaldehído, un compuesto derivado de la hidrólisis del dihidropirano (obtenido a partir de THFA), consiguiendo un 70% de rendimiento a 1,5-PDO. La síntesis de 1,5-PDO vía dihidropirano requiere de varios pasos de purificación y aislamiento de los reactivos de partida al tratarse de un intermediario de reacción inestable.^[99,117] Kingsland et al.^[118] obtuvieron un rendimiento del 80 % a 1,5-PDO a través de la reacción del dihidropirano catalizada por cromita de Cu-Ba a 473 K y presión de 200 bar de H_2

2.4.2.2. Catalizadores con metales no nobles

Graydon et al.^[119] patentaron un proceso de síntesis de 1,5-PDO de alta pureza mediante un catalizador bimetalico Cu-Zn (Tabla 10, entradas 5-8). Este sistema se caracterizaba por ser económico y con escaso impacto ambiental. El proceso en continuo se componía de tres bloques principales: i) la mezcla de THFA/ H_2 con el lecho catalítico, ii) la destilación del producto resultante; iii) dos destilaciones consecutivas para obtener 1,5-PDO ultra puro. Además, el estudio del reuso² del catalizador mostró su alta estabilidad, manteniendo el rendimiento a 1,5-PDO en torno a 45%, en cuatro etapas sucesivas.

² El catalizador reusado fue el catalizador recuperado directamente del medio reaccionante tras el paso i)

Liu et al.^[120] determinaron la acidez óptima en catalizadores Cu/Al₂O₃. Se pre-trató con W³ y obtuvieron un valor de acidez mediante DTP-NH₃, de 230 μmol NH₃·g⁻¹, el óptimo en un rango de (182.8-238.5) μmol NH₃·g⁻¹, y una selectividad hacia 1,5-PDO del 30.9 %. Soportes más ácidos, tales como HZSM-5, no resultaron tan selectivos a 1,5-PDO (0.80 %), por lo que la acidez y la dispersión de los centros activos de Cu sobre el soporte de alúmina resultaron ser parámetros determinantes para la síntesis de catalizadores selectivos a 1,5-PDO a partir de FAL.

Liu et al.^[121] estudiaron el efecto que el carácter básico de catalizadores de Cu soportados sobre una LDH tiene en la formación del 1,5-PDO. Los centros básicos del soporte LDH sirvieron de centro de adsorción del FUR mediante el átomo de O(2) del grupo aldehído. De esta forma, mediante la ruptura del enlace, O(1)-C(2) del FUR adsorbido, se producía la síntesis de 1,5-PDO. Mediante TPD-CO₂ de 10Cu/LDO y 30Cu-LDO se obtuvieron valores de CO₂ adsorbido de 244 μmoles CO₂·g⁻¹ y 190 mmoles·g⁻¹ respectivamente. En relación a los ensayos catalíticos, se obtuvieron selectividades a 1,5-PDO para los catalizadores 10Cu/LDO y 30Cu-LDO de 30.5 % y 21.4 % respectivamente. De esta forma se confirmó la importancia de la presencia de centros básicos para la formación de 1,5-PDO.

Wijaya et al.^[103] estudiaron el efecto de las interacciones Ru-Ni sobre la formación de 1,5-PDO incorporando Ru a un catalizador Ni-Y₂O₃. Se determinó el rendimiento hacia 1,5-PDO en catalizadores Ni-Y₂O₃ y 1.0 Ru/ Ni-Y₂O₃, aumentando de 54.7 a 74.9 %. Las conclusiones derivadas de los difractogramas atribuyeron este aumento a la formación de partículas bimetalicas, que fomentaron la ruptura del enlace C(2)-O(1) del THFA. Sin embargo, se determinó un contenido óptimo de Ru, ya que, a % mayores del 3 % p/p, el rendimiento a 1,5-PDO decrecía hasta el 23.3 %, probablemente, por la aglomeración de los centros de Ni-Ru. Esto demostró la importancia de la dispersión de las fases activas en este tipo de catalizadores.

Los catalizadores de Ni también han sido objeto de estudio para la síntesis de 1,5 PDO (Tabla 11, entradas 9 y 10). Wiyaj et al.^[122] determinaron el mecanismo de reacción para formar 1,5-PDO en Ni-LaHT523. Determinaron que las fases activas de La³⁺ constituían los centros de adsorción del enlace C(1)=O(2) del FUR, dándose la hidrogenación del FUR a FAL y la hidrogenación de FAL a THFA. Las superficies ricas en Ni⁰ determinarían la ruptura del enlace C(2)-O(1) del THFA para formar 1,5-PDO siguiendo el efecto promotor del Ni en la adsorción mediante el enlace C-C del anillo furánico.^[123]

El Co ha sido también objeto de estudio para formar selectivamente 1,5-PDO (Tabla 10, entradas 11 y 12). Según una patente de 1956^[124] se detectaron tres variables como las más influyentes en

³ El pretratamiento con W se realizó mediante impregnación húmeda sobre el soporte de una disolución acuosa de (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·H₂O con una carga de W del 1.00 % wt.

Estado del arte

la formación de 1,5-PDO: la temperatura, la presión de H₂ y la velocidad espacial del reactivo alimentado. Con un catalizador de Co foraminoso se obtuvo un rendimiento hacia 1,5-PDO del 65% a 473 K. Gavilá et al.^[125] estudiaron el efecto de la temperatura de reducción (773-1123 K) en nano-partículas Co-Al en la formación de 1,5-PDO a partir del FUR. Las reducciones a temperaturas elevadas potenciaban la formación de di-oles, especialmente 1,2-PDO y 1,5-PDO. La temperatura de reducción afectó a la densidad de centros ácidos, determinada mediante DTP-NH₃, obteniéndose para los catalizadores reducidos a 773 K y 1123 K densidades de centros ácidos de 5.2 y 5.8 μmol NH₃·m⁻² respectivamente para ambas temperaturas de reducción, por lo que, a mayor temperatura de reducción, mayor cantidad de centros ácidos, los cuales, probablemente, funcionaban como centros de adsorción y posterior conversión del FUR a 1,5-PDO, y, por tanto, determinan el rendimiento a 1,5-PDO. Este hecho, junto con lo discutido en los estudios anteriores, hace pensar que debe existir un compendio óptimo entre centros ácidos y básicos para la síntesis óptima de 1,5-PDO.

Tabla 11. Catalizadores soportados con metales no nobles para la formación de 1,5-PDO.

Ent.	Cat.	React.	Reactor	Condiciones de operación	X (%)	1,5-PD		Prod. ^a (mol _{1,5-PDO} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	Ref.
						Y (%)	S (%)		
1	Cu ₂ Cr ₂ O ₇	FAL	Continuo	T = 448 K, P _{H2} = (100-150) bar, FAL puro, TOS = 11.5 h	N.D.	70.0 ^a	N.D.	N.D.	[19]
2	Cu ₂ Cr ₂ O ₇	THFA	Continuo	T = 423 K, P _{H2} = 136 bar.	N.D.	70.0	N.D.	N.D.	[117]
3	Cu ₂ Cr ₂ O ₇	THFA	Continuo	T = 551 K, P _{H2} = 296 bar, Q = 750 ml/ h, THFA puro.	25.0	71.0	35.2	N.D.	[116]
4	CuCr ₂ O ₇	DHP	Discont.	T = 473 K, P _{H2} = 150 bar, 0.1 g _{cat} ·g _{DHP} ⁻¹ , 47.6 mol·L ⁻¹ , disolvente = H ₂ O, t = 6 h	N.D.	80.0	N.D.	N.D.	[118]
5	Cu-Zn	THFA	Discont.	T = (473-623) K, P _{H2} = 250 bar, 0.1 g _{cat} ·g _{THFA} ⁻¹ , disolvente = alcohol, t = 5 h	55.2	52.5	95.1	10.81	[119]
6	Cu/Al ₂ O ₃	FAL	Discont.	T = 413 K, P _{H2} = 60 bar, 0.05 g _{cat} ·g _{FAL} ⁻¹ , 0.80 mol·L ⁻¹ , disolvente = etanol, t = 8 h (asociado a g metal activo, no g de cata)	52.4	16.2	30.9	3.24	[120]
7	Cu-LaCoO ₃	FAL	Discont.	T = 413 K, P _{H2} = 60 bar, 0.1 g _{Cu} ·g _{FAL} ⁻¹ , 0.12 mol·L ⁻¹ , disolvente = etanol, t = 2 h	100	40.3	40.3	20.0	[126]
8	Cu-LDO	FAL/EtOH	Discont.	T = 413 K, P _{H2} = 60 bar, 0.82 mol·L ⁻¹ , disolvente = etanol, t = 8 h	63.1	19.3	30.5	N.D.	[121]
9	Ni-LaHT523	THFA	Discont.	T = 423 K, P _{H2} = 20 bar, 0.45 g _{cat} ·g _{THFA} ⁻¹ , 0.33 mol·L ⁻¹ , disolvente = 2-PRO, t = 84 h	95.3	92.1	92.9	0.22	[122]

Estado del arte

10	Ni raney	THFA	Discont.	$T = 453 \text{ K}, P_{\text{H}_2} = 80 \text{ bar}, 0,5 \text{ gcat} \cdot \text{g}_{\text{THFA}}^{-1}, 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$ disolvente = H_2O , $t = 4 \text{ h}$	0.20	0.03	13.1	0.01	[99]
11	Cobalto foraminoso	FUR/THFA	Continuo	$T = 473 \text{ K}, P_{\text{H}_2} = 303 \text{ bar}$	100	65.0	65.0	N.D.	[124]
12	Co-Al	FUR	Continuo	$T = 423 \text{ K}, P_{\text{H}_2} = 40 \text{ bar}, \text{gcat} \cdot \text{g}_{\text{THFA}}^{-1}, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1},$ disolvente = H_2O , $t = 8 \text{ h}$	100	24.2	24.2	N.D.	[125]

2.5. Conclusiones

A continuación, se relacionan las conclusiones extraídas de la presente revisión del estado del arte:

- La cromita de cobre es un compuesto tóxico, contaminante para el medio ambiente, por lo que su empleo en procesos para la síntesis de 2-MF y 1,5-PDO requiere de alternativas, tales como, el empleo de catalizadores heterogéneos soportados con metales nobles o no-nobles.
- Los catalizadores soportados con metales nobles, han demostrado ser alternativas catalíticas aptas para la síntesis de 2-MF y 1,5-PDO. Entre los principales sistemas catalíticos con metales nobles se encuentran los soportados con Pt, Pd o Ru. Sin embargo, su elevado coste económico ha determinado la búsqueda de otras alternativas más rentables.
- Los catalizadores soportados con metales no-nobles, en especial los catalizadores bimetalicos Cu-Co, han demostrado ser alternativas óptimas para la síntesis de 2-MF, sin acusado impacto ambiental y sin elevados costes de síntesis. Pueden llegar a alcanzar rendimientos notables a 2-MF, hasta del 87 % en fase líquida.
- La búsqueda de herramientas catalíticas menos costosas económicamente para la síntesis de 1,5-PDO constituye uno de los principales intereses de los grupos que trabajan en dicho campo de investigación, siendo los catalizadores derivados de las estructuras del tipo LDH con metales no-nobles una opción económicamente rentable y ambientalmente sostenible.

En base a la revisión del estado del arte, en el siguiente capítulo, se plantearán los objetivos generales y específicos a alcanzar durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

2.6. Bibliografía

- [1] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.
- [2] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 663–676.
- [3] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2496–2504.
- [4] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, *277*, 1–13.
- [5] R. Shekhar, M. A. Barteau, R. V. Plank, J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7939–7951.
- [6] S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. G. Mallinson, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, *280*, 17–27.
- [7] D. Shi, J. M. Vohs, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2177–2183.
- [8] S. Wang, V. Vorotnikov, D. G. Vlachos, *Green Chem.* **2014**, *16*, 736–747.
- [9] X. Li, P. Jia, T. Wang, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7621–7640.
- [10] G. R. Jenness, D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5938–5945.
- [11] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *132*, 313–324.
- [12] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2535–2549.
- [13] S. Koso, H. Watanabe, K. Okumura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 27–37.
- [14] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.
- [15] K. Sun, Y. Shao, Q. Li, Q. Liu, W. Wu, Y. Wang, S. Hu, *Mol. Catal.* **2019**, *474*, 110407.
- [16] A. Mandalika, L. Qin, T. K. Sato, T. Runge, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2480–2489.
- [17] R. Rao, A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1997**, *171*, 406–419.
- [18] H. Zhang, Y. Lei, A. J. Kropf, G. Zhang, J. W. Elam, J. T. Miller, F. Sollberger, F. Ribeiro, M. C. Akatay, E. A. Stach, et al., *J. Catal.* **2014**, *317*, 284–292.
- [19] H. Adkins, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1091–1095.
- [20] E. G. Corporation, **n.d.**, 878–880.
- [21] R. W. V. O. N. Korff, **n.d.**, *69*, 672–674.
- [22] M. L. Heilig, *ACM SIGGRAPH Comput. Graph.* **1994**, *28*, 131–134.
- [23] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. J. Lobo-Lapidus, J. A. Dumesic, J. T. Miller, C. L. Marshall, *J. Catal.* **2013**, *299*, 336–345.
- [24] B. J. O'Neill, D. H. K. Jackson, A. J. Crisci, C. A. Farberow, F. Shi, A. C. Alba-Rubio, J. Lu, P. J. Dietrich, X. Gu, C. L. Marshall, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 13808–13812.
- [25] S. M. George, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111–131.
- [26] H. Zhang, C. L. Marshall, *Chinese J. Catal.* **2019**, *40*, 1311–1323.

- [27] H. Zhang, C. Canlas, A. Jeremy Kropf, J. W. Elam, J. A. Dumesic, C. L. Marshall, *J. Catal.* **2015**, *326*, 172–181.
- [28] I. Gandarias, S. García-Fernández, I. Obregón, I. Agirrezabal-Telleria, P. L. Arias, *Fuel Process. Technol.* **2018**, *178*, 336–343.
- [29] Y. Wang, D. Zhao, D. Rodríguez-Padrón, C. Len, *Catalysts* **2019**, *9*, DOI 10.3390/catal9100796.
- [30] W. Gong, C. Chen, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 9984–9991.
- [31] I. Obregón, I. Gandarias, A. Ocio, I. García-García, N. Alvarez de Eulate, P. L. Arias, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 328–341.
- [32] X. Yang, X. Xiang, H. Chen, H. Zheng, Y. W. Li, Y. Zhu, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3023–3030.
- [33] F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li, Y. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *398*, 140–148.
- [34] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.
- [35] Y. Wang, Y. Miao, S. Li, L. Gao, G. Xiao, *Mol. Catal.* **2017**, *436*, 128–137.
- [36] K. Yan, A. Chen, *Fuel* **2014**, *115*, 101–108.
- [37] W. Y. Hernández, J. Lauwaert, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes, *Green Chem.* **2017**, *19*, 5269–5302.
- [38] J. Lessard, J. F. Morin, J. F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornet, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1231–1234.
- [39] H. Y. Zheng, Y. L. Zhu, L. Huang, Z. Y. Zeng, H. J. Wan, Y. W. Li, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 342–348.
- [40] J. Yang, H. Y. Zheng, Y. L. Zhu, G. W. Zhao, C. H. Zhang, B. T. Teng, H. W. Xiang, Y. Li, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 505–510.
- [41] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.
- [42] S. Sadjadi, V. Farzaneh, S. Shirvani, M. Ghashghae, *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, *34*, 692–700.
- [43] B. Seemala, C. M. Cai, R. Kumar, C. E. Wyman, P. Christopher, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 2152–2161.
- [44] C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia, I. Márquez-Rodríguez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, *Catal. Today* **2017**, *279*, 327–338.
- [45] P. N. Romano, J. M. A. R. de Almeida, Y. Carvalho, P. Priece, E. Falabella Sousa-Aguiar, J. A. Lopez-Sanchez, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3387–3392.
- [46] B. Seemala, C. M. Cai, C. E. Wyman, P. Christopher, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4070–4082.
- [47] S. Srivastava, P. Mohanty, J. K. Parikh, A. K. Dalai, S. S. Amritphale, A. K. Khare, *Cuihua*

- Xuebao/Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 933–942.
- [48] M. J. Taylor, L. Jiang, J. Reichert, A. C. Papageorgiou, S. K. Beaumont, K. Wilson, A. F. Lee, J. V. Barth, G. Kyriakou, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 8490–8497.
- [49] S. Bhogeswararao, D. Srinivas, *J. Catal.* **2015**, *327*, 65–77.
- [50] V. V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5196–5201.
- [51] S. Morosi, E. Del Re, A. Martinelli, *2013 Int. Conf. Localization GNSS, ICL-GNSS 2013* **2013**, *36*, 159–175.
- [52] M. Trueba, S. P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403.
- [53] Y. Wang, P. Prinsen, K. S. Triantafyllidis, S. A. Karakoulia, P. N. Trikalitis, A. Yezpez, C. Len, R. Luque, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 9831–9844.
- [54] A. Fuente-Hernández, R. Lee, N. Béland, I. Zamboni, J. M. Lavoie, *Energies* **2017**, *10*, DOI 10.3390/en10030286.
- [55] O’Driscoll, J. J. Leahy, T. Curtin, *Catal. Today* **2017**, *279*, 194–201.
- [56] B. Chen, F. Li, Z. Huang, G. Yuan, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *500*, 23–29.
- [57] C. Zhang, Q. Lai, J. H. Holles, *Catal. Commun.* **2017**, *89*, 77–80.
- [58] M. G. Dohade, P. L. Dhepe, *Clean Technol. Environ. Policy* **2017**, 1–11.
- [59] M. G. Dohade, P. L. Dhepe, *Green Chem.* **2017**, *19*, 1144–1154.
- [60] C. Wang, J. Luo, V. Liao, J. D. Lee, T. M. Onn, C. B. Murray, R. J. Gorte, *Catal. Today* **2018**, *302*, 73–79.
- [61] J. Luo, M. Monai, H. Yun, L. Arroyo-Ramírez, C. Wang, C. B. Murray, P. Fornasiero, R. J. Gorte, *Catal. Letters* **2016**, *146*, 711–717.
- [62] S. Wang, V. Vorotnikov, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 104–112.
- [63] M. Hronec, K. Fulajtarová, *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 100–104.
- [64] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *437–438*, 104–111.
- [65] A. J. Garcia-Olmo, A. Yezpez, A. M. Balu, A. A. Romero, Y. Li, R. Luque, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4705–4711.
- [66] L. Ruan, H. Zhang, M. Zhou, L. Zhu, A. Pei, J. Wang, K. Yang, C. Zhang, S. Xiao, B. H. Chen, *Mol. Catal.* **2020**, *480*, 110639.
- [67] C. Nguyen-Huy, J. S. Kim, S. Yoon, E. Yang, J. H. Kwak, M. S. Lee, K. An, *Fuel* **2018**, *226*, 607–617.
- [68] O. F. Aldosari, S. Iqbal, P. J. Miedziak, G. L. Brett, D. R. Jones, X. Liu, J. K. Edwards, D. J. Morgan, D. K. Knight, G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 234–242.
- [69] S. Iqbal, X. Liu, O. F. Aldosari, P. J. Miedziak, J. K. Edwards, G. L. Brett, A. Akram, G. M. King, T. E. Davies, D. J. Morgan, et al., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2280–2286.
- [70] O. F. Aldosari, *J. Saudi Chem. Soc.* **2019**, *23*, 938–946.
- [71] W. Yu, Y. Tang, L. Mo, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 8241–

8246.

- [72] N. S. Date, R. C. Chikate, H. S. Roh, C. V. Rode, *Catal. Today* **2018**, *309*, 195–201.
- [73] N. Pino, S. Sitthisa, Q. Tan, T. Souza, D. López, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2017**, *350*, 30–40.
- [74] H. Dong, Y. Zheng, P. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 1597–1605.
- [75] J. J. Musci, A. B. Merlo, M. L. Casella, *Catal. Today* **2017**, *296*, 43–50.
- [76] A. Rajadhyaicshat, S. L. Karwa, *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 1765–1770.
- [77] S. Xia, Y. Li, Q. Shang, C. Zhang, P. Ma, *Trans. Tianjin Univ.* **2016**, *22*, 202–210.
- [78] E. Mäkelä, R. Lahti, S. Jaatinen, H. Romar, T. Hu, R. L. Puurunen, U. Lassi, R. Karinen, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3269–3283.
- [79] J. Wang, X. Liu, B. Hu, G. Lu, Y. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31101–31107.
- [80] N. S. Date, A. M. Hengne, K. W. Huang, R. C. Chikate, C. V. Rode, *Green Chem.* **2018**, *20*, 2027–2037.
- [81] W. Ouyang, A. Yopez, A. A. Romero, R. Luque, *Catal. Today* **2018**, *308*, 32–37.
- [82] Y. Nakagawa, K. Takada, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2718–2726.
- [83] M. H. Abraham, R. W. Taft, **1983**, 2877–2887.
- [84] P. G. Jessop, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1391–1398.
- [85] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chem.* **2007**, *9*, 927–934.
- [86] G. Giorgianni, S. Abate, G. Centi, S. Perathoner, S. Van Beuzekom, S. H. Soo-Tang, J. C. Van Der Waal, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 16235–16247.
- [87] T. V. Kotbagi, H. R. Gurav, A. S. Nagpure, S. V. Chilukuri, M. G. Bakker, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 67662–67668.
- [88] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1932–1940.
- [89] J. Guan, G. Peng, Q. Cao, X. Mu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25555–25566.
- [90] K. Huang, Z. J. Brentzel, K. J. Barnett, J. A. Dumesic, G. W. Huber, C. T. Maravelias, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4699–4706.
- [91] I. Obregón, I. Gandarias, N. Miletic, A. Ocio, P. L. Arias, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3483–3488.
- [92] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, Y. Li, *Green Chem.* **2012**, *14*, 3402–3409.
- [93] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Green Chem.* **2014**, *16*, 617–626.
- [94] Z. J. Brentzel, K. J. Barnett, K. Huang, C. T. Maravelias, J. A. Dumesic, G. W. Huber, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1351–1355.
- [95] J. Guan, J. Li, Y. Yu, X. Mu, A. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19124–19134.
- [96] D. S. Pisal, G. D. Yadav, *ACS Omega* **2019**, *4*, 1201–1214.
- [97] S. Koso, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *J. Catal.* **2011**, *280*, 221–229.

- [98] J. Liu, E. Zhan, W. Cai, J. Li, W. Shen, *Catal. Letters* **2008**, *120*, 274–280.
- [99] S. Koso, I. Furikado, A. Shima, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Chem. Commun.* **2009**, 2035–2037.
- [100] M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675–12689.
- [101] S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, *J. Catal.* **2009**, *267*, 89–92.
- [102] M. Chatterjee, H. Kawanami, T. Ishizaka, M. Sato, T. Suzuki, A. Suzuki, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1466–1471.
- [103] H. W. Wijaya, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 103–106.
- [104] T. Mizugaki, T. Yamakawa, Y. Nagatsu, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2243–2247.
- [105] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2001**, *43*, 443–488.
- [106] M. M. Villaverde, N. M. Bertero, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Catal. Today* **2013**, *213*, 87–92.
- [107] Y. Wang, M. Zhou, T. Wang, G. Xiao, *Catal. Letters* **2015**, *145*, 1557–1565.
- [108] M. Manikandan, A. K. Venugopal, K. Prabu, R. K. Jha, R. Thirumalaiswamy, *Role of Surface Synergistic Effect on the Performance of Ni-Based Hydrotalcite Catalyst for Highly Efficient Hydrogenation of Furfural*, Elsevier B.V., **2016**.
- [109] I. Bureau, **2015**.
- [110] B. Kuang, Q. Zhang, Y. Fang, Y. Bai, S. Qiu, P. Wu, Y. Qin, T. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 9372–9381.
- [111] S. Feng, A. Nagao, T. Aihara, H. Miura, T. Shishido, *Catal. Today* **2018**, *303*, 207–212.
- [112] C. Wang, J. D. Lee, Y. Ji, T. M. Om, J. Luo, C. B. Murray, R. J. Gorte, *Catal. Letters* **2018**, *148*, 1047–1054.
- [113] W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3924–3926.
- [114] M. Chun Yan, Z. Mu, J. J. Li, Y. G. Jin, J. Cheng, G. Q. Lu, Z. P. Hao, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2608–2613.
- [115] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *Catal. Surv. from Asia* **2015**, *19*, 249–256.
- [116] M. L. Heilig, *ACM SIGGRAPH Comput. Graph.* **1994**, *28*, 131–134.
- [117] D. Ice, **1949**, *68*, 1646–1648.
- [118] L. C. Kingsland, *Law Contemp. Probl.* **1948**, *13*, 354.
- [119] I. Graydon, E. Beatty, S. Paul, M. N. Us, J. A. Hauck, **2006**, *1*.
- [120] H. Liu, Z. Huang, H. Kang, C. Xia, J. Chen, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2016**, *37*, 700–710.
- [121] H. Liu, Z. Huang, F. Zhao, F. Cui, X. Li, C. Xia, J. Chen, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 668–671.

- [122] H. W. Wijaya, T. Sato, H. Tange, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 744–746.
- [123] M. Wittmann, J. Kiippers, U. Bayreuth, **1993**, *65*, 609–617.
- [124] K. O. Hambrock, J. A. Robertson, **1956**, US 2768979 A.
- [125] L. Gavilà, A. Lähde, J. Jokiniemi, M. Constanti, F. Medina, E. del Río, D. Tichit, M. G. Álvarez, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4944–4953.
- [126] F. Gao, H. Liu, X. Hu, J. Chen, Z. Huang, C. Xia, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2018**, *39*, 1711–1723.

Capítulo III

Objetivos y alcance de la tesis doctoral

En el capítulo I de introducción de la presente tesis doctoral se ha planteado la necesidad de buscar nuevas alternativas al empleo de materias primas fósiles en favor del medio ambiente y al tratarse de recursos en constante decrecimiento. Entre dichas alternativas, la biomasa en general y de forma particular la biomasa lignocelulósica, se postulan como una de las opciones con mayor potencial.

La biomasa lignocelulósica es fuente de obtención de múltiples plataformas químicas, como el furfural, a partir de las cuales se pueden obtener una gran diversidad de productos de alto valor añadido de interés en diversos sectores industriales. El furfural destaca por su versatilidad, siendo la reacción de hidrogenación del furfural una de las de mayor interés de estudio por la comunidad científica. Entre los productos derivados de la hidrogenación del furfural, destacan, el 2-metilfurano y el 1,5-pentanodiol. El primero de ellos, constituye un importante aditivo de combustibles tradicionales con vistas a ser un biocombustible del futuro. El segundo de ellos, el 1,5-pentanodiol, es muy interesante en la industria del plástico, al ser precursor de poliésteres y poliuretanos, de bajo coste a los precursores empleados tradicionalmente.

Durante el desarrollo del capítulo II del estado del arte, se ha planteado a la catálisis heterogénea como una alternativa química apta para la obtención de dichos compuestos a partir de la hidrogenación del furfural.

Según los antecedentes expuestos, se plantean dos objetivos generales, el primero de ellos es **diseñar de forma racional catalizadores heterogéneos para la obtención optimizadas de productos de alto valor añadido, específicamente 2-metilfurano y 1,5-pentanodiol, mediante la reacción de hidrogenación del furfural**. El segundo de ellos será **establecer relaciones entre la estructura catalítica y la formación de los productos de interés para tratar de identificar las fases catalíticas activas de los catalizadores de estudio**.

Para cumplimentar los objetivos generales expuestos es necesario alcanzar y superar los objetivos específicos relacionados a continuación:

- Diseñar el protocolo de síntesis de los catalizadores de estudio de forma que se optimice la formación de los productos de interés.
- Seleccionar los parámetros de reacción: temperatura, agitación, presión de H₂, cantidad de catalizador y disolvente de reacción, de manera que se diseñe un proceso sostenible a nivel económico y ambiental.
- Optimizar los parámetros de reacción para la formación de los productos de interés.
 - Llevar a cabo la caracterización físico-química de los catalizadores de estudio para tratar de relacionar la actividad catalítica a las propiedades físico-química de los diferentes catalizadores. Tras abordar los objetivos generales y específicos expuestos, el

alcance de la presente tesis será desarrollar herramientas catalíticas aptas en un proceso integrado dentro de biorrefinerías futuras de segunda generación para la obtención de compuestos de alto valor añadido a partir de biomasa lignocelulósica.

Capítulo IV

Materiales y Métodos

Tabla de contenidos

Lista de acrónimos	130
4.1. Resumen	132
4.2. Preparación de los catalizadores	132
4.2.1. Síntesis de catalizadores por co-impregnación húmeda (co-I)	132
4.2.2. Síntesis de catalizadores por impregnación secuencial húmeda (IS)	133
4.2.3. Síntesis de catalizadores por co-impregnación ácida con HCl (IA)	133
4.2.4. Síntesis de Mixed Metal Oxides (MMOs) derivados de hidrotalcita	135
4.2.4.1. Preparación de las disoluciones de síntesis	135
4.2.4.2. Titulación	136
4.2.4.3. Lavado	137
4.3. Protocolo de las reacciones catalíticas	138
4.3.1. Ensayos de actividad	138
4.3.2. Parámetros de análisis.....	141
4.4. Técnicas de caracterización superficial de los catalizadores	142
4.4.1. Análisis de elementos (ICP-OES)	142
4.4.2. Análisis a temperatura programada de reducción (RTP-H ₂)	142
4.4.3. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (DTP-NH ₃).....	144
4.4.4. Quimisorción de CO.....	144
4.4.5. Desorción de CO ₂ a temperatura programada (DTP-CO ₂).....	144
4.4.6. Análisis de área superficial (BET)	145
4.4.7. Análisis termogravimétrico (TGA)	145
4.4.8. Análisis de difracción de rayos-X (DRX)	145
4.4.9. Análisis de espectroscopía fotoelectrónica (XPS).....	146
4.4.10. Análisis de microscopía TEM	146
4.4.11. Análisis de microscopía STEM/EDX.....	146
4.5. Bibliografía	147

Lista de acrónimos

1,5-PDO	1,5-pentanodiol
2-MF	2-metilfurano
2-MTHF	2-metiltetrahidrofurano
BC	Balance de carbono
BET	
CPO	Ciclopentanona
DIL	Detector de ionización a la llama
DRX	Difracción de Rayos-X
DTC	
DTP	Desorción a temperatura programada
EDX	Espectroscopía dispersiva de rayos-X
FAL	Alcohol furfurílico
FUR	Furfural
IA	Impregnación ácida
ICP-OES	Plasma de acoplamiento inducido- espectrofotómetro de emisión óptico
Co-I	Co-impregnación
IH	Impregnación húmeda
IS	Impregnación secuencial
MMO	Mixed Metal Oxides
P	Productividad
RTP	Reducción a temperatura programada
S	Selectividad
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
THFA	Alcohol tetrahidrofurfurílico
X	Conversión
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X
Y	Rendimiento

4.1. Resumen

El presente capítulo resume los principales procedimientos experimentales desarrollados durante la tesis doctoral. De esta manera, se pretende facilitar la comprensión de las metodologías utilizadas, así como los detalles técnicos de la instrumentación utilizada en la actividad investigadora.

4.2. Preparación de los catalizadores

4.2.1. Síntesis de catalizadores por co-impregnación húmeda (co-I)

Los catalizadores monometálicos y bimetálicos de las series 35Cu-Co y 35 Cu^x-Co^y se sintetizaron mediante impregnación húmeda. La serie 35Cu-Co se sintetizó para el estudio del efecto de las interacciones Cu-Co sobre la formación de 2-MF, mientras que la serie 35Cu^x-Co^y se sintetizó para el estudio del efecto de la sal precursora sobre la capacidad hidrogenante y la selectividad hacia 2-MF. Para la preparación de los catalizadores, el soporte seleccionado fue óxido de aluminio (Al₂O₃) con fase γ en forma de pellets (1/8", 220-260 m²/g, Alfa Aesar). Para adecuar el formato comercial a las condiciones de operación de los ensayos de actividad y así obtener un tamaño de partícula menor a 0.5 μ m., la alúmina se llevó a formato polvo mediante la pulverización mecánica del pellet con mortero y posterior tamizado. Se usaron sales precursoras de los metales en forma de nitrato de cobre (II) hemi-(pentahidratado) (Cu(NO₃)₂·2.5 H₂O, 98% pureza, Alfa Aesar), nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6 H₂O)Alfa Aesar, 98-100 %), cloruro de cobre (CuCl₂, Aldrich, 97 %), cloruro de cobalto hexahidratado (CoCl₂·6H₂O, Quimivita, 99 %).

Una vez pesadas las cantidades necesarias de cada sal, para obtener el contenido metálico especificado, se disolvieron en H₂O_{MQ}, con la proporción en peso soporte:H₂O_{MQ} de 1:9. Dicha disolución y la cantidad de gamma-alúmina necesaria se añadieron a un matraz con fondo redondo y se instalaron en un rotavapor con capacidad de agitación, calentamiento y posibilidad de operar a vacío (Heildoph Laborota 4000 efficient, controlador de vacío NFK Neuberger). La disolución conteniendo el soporte, los precursores de metales y agua como disolvente se mantuvo en agitación durante 1 hora a 90 rpm sin calentamiento. Posteriormente se introdujo en un baño a 333 K y se disminuyó la presión paulatinamente, en tramos de 0.7 bar, hasta alcanzar el mínimo de 4 bar. Una vez eliminada la mayor parte del agua de la suspensión inicial, se incrementó la temperatura del baño en agitación a 353 K durante 45 minutos para eliminar el agua residual. El sólido resultante se trató en una estufa con aire estático a 378 K durante una noche.

Finalizada la etapa de secado el sólido se dispuso en crisoles. El catalizador seco se calcinó en un horno horizontal (Carbolite) en contacto con un flujo de aire sintético de 50 ml·min⁻¹, una rampa

de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y una isoterma a 723 K durante 2 h . Posteriormente, se llevó a cabo una etapa de pre-reducción en el mismo horno con un flujo de H_2 de $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, una rampa de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ una isoterma a 723 K durante 1 h .



Figura 1. Equipo de vacío, rotavapor y refrigerador empleados durante la impregnación húmeda de los catalizadores.

4.2.2. Síntesis de catalizadores por impregnación secuencial húmeda (IS)

La impregnación secuencial se realizó empleando cloruro de cobalto hexahidratado y nitrato de cobre (II) hemi-(pentahidratado) como sales precursoras. Uno de los precursores fue pesado y disuelto en $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$. La cantidad de $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ fue la necesaria para tener una relación soporte: $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ 1:9. Dicha disolución se impregnó sobre el soporte y se llevó a un rotavapor. Se aplicaron las mismas condiciones descritas en co-I.

Tras la etapa de secado en estufa, el sólido resultante se calcinó siguiendo el protocolo mencionado para co-I. El sólido resultante, conteniendo un único metal sobre el soporte, se volvió a poner en contacto con el otro precursor de metal, y se repitió el protocolo íntegro de impregnación húmeda. Posteriormente, se llevó a cabo una etapa de pre-reducción en el mismo horno con un flujo de H_2 de $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, una rampa de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ una isoterma a 723 K durante 1 h .

4.2.3. Síntesis de catalizadores por co-impregnación ácida con HCl (IA)

El protocolo de preparación se basó en el trabajo realizado por el equipo de investigación de E.Nowicka et al.^[1] que estudiaron el efecto de la incorporación de HCl durante el protocolo de síntesis de catalizadores PdZn/ZnO para la reacción de steam reforming de metanol. La diferencia

esencial con el protocolo de impregnación húmeda discutido anteriormente es la incorporación de HCl durante la impregnación de las sales sobre el soporte.

Se seleccionaron los catalizadores $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$ (ambos precursores nitratos) y $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$ (ambos precursores cloruros) y con mayor contenido en cloruros de la serie $35(\text{Cu}^{\text{x}}\text{-Co}^{\text{y}})$ a fin de observar los efectos de la adición de cloruros. A partir de cada uno de dichos catalizadores se prepararon las series $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{Co}^{\text{Cl}}_{[\text{X}]}$ ¹ y $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}_{[\text{X}]}$ ². Las sales precursoras se pesaron para obtener un contenido nominal del 35 % y una ratio metálica Cu:Co de 1. Éstas se disolvieron en la cantidad de $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ necesaria para tener una relación soporte: $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ de 1:9. Las sales precursoras disueltas se pusieron en contacto con una disolución de 100 ml de HCl (Honey Fluka, 37 %) en $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ a diferentes concentraciones: 0.25 M, 0.5 M y 1.0 M de HCl. La totalidad de la disolución de HCl se añadió gota a gota durante 10 min. En la Figura 2 se muestra la instalación de síntesis montada en el laboratorio.

La medición de pH de la disolución se realizó de forma continua durante todo el procedimiento de síntesis mediante un pH-metro (Cryson *GLP*), sin calentamiento del baño, a una agitación de 500 rpm y durante una hora. Transcurrido dicho periodo de tiempo, se aumentó la temperatura hasta 333 K y se mantuvo durante 25 minutos en agitación a 500 rpm. Posteriormente, se añadió el soporte catalítico (Al_2O_3 γ -fase, Alfa Aesar, 220-260 m^2/g), en formato polvo, tras previo pulverizado del mismo a un tamaño de partícula $< 0.5 \mu\text{m}$. Seguidamente, se volvió a determinar el valor de pH para controlarlo, y se subió la temperatura hasta 363 K y mantenido durante 12 h para eliminar toda la fracción acuosa. Una vez eliminada la mayor parte de la fase acuosa, el sólido resultante se puso en una estufa con aire estático a 373 K durante 24 h. El sólido resultante seco se calcinó en un horno tubular de calcinación (Carbolite) horizontal, con un flujo de aire de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, una rampa de temperatura de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, y una isoterma de 723 K durante 2 horas. Tras la calcinación, se pre-redujo en el mismo horno, bajo un flujo de hidrógeno de $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, con una rampa de temperatura de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta los 723 K, manteniendo la isoterma de durante 5 horas.

¹ La serie $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{Co}^{\text{Cl}}_{[\text{X}]}$ se sintetizó con las sales precursoras nitrato de cobre (II) hemi-(pentahidratado) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$, 98% pureza, Alfa Aesar), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) Alfa Aesar, 98-100 %).

² La serie $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}_{[\text{X}]}$ se sintetizó con las sales precursoras cloruro de cobre (CuCl_2 , Aldrich, 97 %) y cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Quimivita, 99 %).



Figura 2. Instalación para la preparación de catalizadores de las series $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{Co}^{\text{Cl}}_{[\text{X}]}$ y $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}_{[\text{X}]}$.

4.2.4. Síntesis de Mixed Metal Oxides (MMOs) derivados de hidrotalcita

Las hidrotalcitas son un tipo de estructura dentro de la familia de estructuras químicas conocidas como Layered Double Hydroxides (LDH) y tienen una proporción de $\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ de 1:4. El protocolo de preparación constó de las etapas desarrolladas a continuación.

4.2.4.1. Preparación de las disoluciones de síntesis

Se prepararon tres disoluciones de síntesis, denominadas disolución A, disolución B y disolución C.³ A integró uno de los metales de estudio (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) agregados a través de una de las siguientes sales precursoras: nitrato de cobre (II) hemi-(pentahidratado) (Alfa Aesar, 98 %), nitrato de cobalto hexa-hidratado (Alfa Aesar, 98-102 %), nitrato de níquel hexa-hidratado (Sigma Aldrich, 99.99 %) o nitrato de zinc hexa-hidratado (Sigma Aldrich,), en función del metal de estudio. Para sintetizar la estructura de hidrotalcita se agregaron nitrato de magnesio (Honeywell de Fluka, 99 %) y nitrato de aluminio anhidro (Merck, 99 %). B se componía por hidróxido de sodio (Panreac, 98 %) 8.0 M y C de carbonato de sodio mono hidratado (Panreac, 99.5 %) 0.1 M.

³ La disolución A se denominará de ahora en adelante A, la disolución B se denominará B y la disolución C se denominará C.

Por un lado, las proporciones molares de M^{3+} (Al^{3+}) y M^{2+} (Mg^{2+} + metal de estudio) fueron de 1:4 $M^{3+}:M^{2+}$, para guardar la proporción estandarizada para las estructuras de hidrotalcita. La proporción de $CO_3^{2-}:M^{3+}$ de 1:2 se mantuvo igual para todos los precursores en A.

4.2.4.2. Titulación

La etapa de titulación se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se dispuso de una bureta con la A y otra con B. La disolución C se colocó en un vaso de precipitado, con una sonda de temperatura para el control de temperatura y un imán para la agitación (aproximadamente 500 rpm). El montaje de la instalación de titulación aparece en la Figura 3.

Se determinó el pH inicial con un pH-metro (Cryson GLP) en el interior del vaso y se controló el pH a lo largo de la titulación manteniéndola en un valor constante de 9. Se añadió el contenido de A (25 ml) gota a gota en C (50 ml) hasta que el pH se aproximó a 9, regulando el pH con B, vertiendo su contenido gota a gota en el vaso de precipitados hasta estabilizar el valor de pH en el estipulado. Una vez dispuesto todo el contenido de A en el vaso de precipitados con C se mantuvo en el vaso de precipitado en agitación durante 1 h a temperatura ambiente. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta 333 K en agitación de 500 rpm manteniéndose en las mismas condiciones durante una noche con el fin de eliminar gran parte del agua en la disolución.



Figura 3. Montaje para la titulación de las disoluciones de síntesis durante el protocolo de preparación de los catalizadores derivados de hidrotalcita.

4.2.4.3. Lavado

El lavado del sólido resultante al final de la etapa de titulación se llevó a cabo mediante un dispositivo de filtración a presión para agilizar el proceso de síntesis. Se empleó un sistema de filtración a presión Millipore Sigma™. Se emplearon filtros de membrana con un tamaño de poro de 0.45 μm de Merck (HAWP14250), junto con prefiltros de fibra de vidrio (AP2012450). Las filtraciones se realizaron a 5 bar de presión de aire comprimido. En cada tanda de filtración, el sólido se puso en contacto con 500 ml de $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ en cada tanda de filtración a presión y se determinó el pH del filtrado. Se realizaron tantas etapas de lavado como fueron necesarias para reducir el pH del filtrado de 9 a un pH cercano a 7. La pasta resultante sobre el filtro se secó siguiendo el mismo protocolo de secado que los catalizadores Cu-Co/ Al_2O_3 descrito en los apartados 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3.



Figura 4. Dispositivo de filtración a presión.

4.2.4.4. Calcinación

Finalizada la etapa de secado en estufa, el sólido resultante se extrajo del filtro y se dispuso en el horno tubular de calcinación (Carbolite) horizontal con un flujo de aire sintético de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, una rampa de temperatura de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y una isoterma de 773 K durante 3 horas. Al final de la calcinación se obtuvo la *mixed metal oxide* (MMO).

4.2.4.5. Impregnación de platino

La impregnación del Pt mediante tetra-amino de platino (II) nitrato (Sigma Aldrich, 99.99 %) se llevó a cabo según dos modalidades: i) co-impregnación (co-I) en la MMO y ii) la impregnación secuencial (IS) sobre las MMOs. En la primera de ellas, la co-I, el precursor de platino se adicionó en la disolución A en el apartado 4.2.4.1. Cabe reseñar la relevancia de la correcta disolución de la sal de Pt, por lo que la disolución A se sometió a 313 K y 500 rpm durante 10 min. En la segunda de ellas, la de IS, el Pt se adicionó en un vaso de precipitado con H₂O_{MQ}. Con el fin de asegurar la correcta disolución de la sal de platino en H₂O_{MQ}, se sometió a 313 K, 10 min y 500 rpm. El contenido de la disolución se vertió sobre las diferentes MMOs cuyo protocolo de síntesis se detalló anteriormente en el apartado 4.2.4. Síntesis de Mixed Metal Oxides (MMOs) derivados de hidrotalcita.

Una vez vertido, la disolución de Pt junto con los MMOs conteniendo el soporte, se mantuvo en agitación durante 1 hora a 90 rpm sin calentamiento. Posteriormente se introdujo en un baño a 333 K y se disminuyó la presión paulatinamente, en tramos de 0.7 bar, hasta alcanzar el mínimo de 4 bar. Una vez eliminada la mayor parte del agua de la suspensión inicial, se incrementó la temperatura del baño en agitación a 353 K durante 45 minutos para eliminar el agua residual. El sólido resultante se trató en una estufa con aire estático a 378 K durante una noche.

Tras el secado se llevó a cabo la calcinación en un horno Carbolite siguiendo las condiciones de 573 K de isoterma durante 3 h y rampa de 2 K:min⁻¹ durante 3 h y finalmente, antes de ensayo, se llevó a cabo la pre-reducción 623 K de isoterma durante 1 h y rampa de 10 K/min durante 1 h para la pre-reducción.

4.3. Protocolo de las reacciones catalíticas

4.3.1. Ensayos de actividad

Los ensayos de actividad se llevaron a cabo en reactores discontinuos de acero inoxidable Hastelloy (Figura 5) con un volumen disponible de 50 ml.

Se dispuso un inserto de vidrio donde se introducía el disolvente (aproximadamente 10 ml) que, en función de cada caso, fueron: 2-metiltetrahidrofurano (Sigma Aldrich, 99.0 % de pureza), alcohol tetrahidrofurfurílico (Sigma Aldrich, 99 % de pureza), ciclopentil metil éter (Sigma Aldrich, >99.9 % de pureza), 2 propanol (Sigma Aldrich, 99.5 % de pureza) y 4-metil-2-pentanol (Agros Organic, 99 % de pureza), el reactivo de partida: furfural(FUR, 99.0 %, Sigma Aldrich), alcohol furfurílico (FAL, 98.0 %, Sigma Aldrich) y alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA, 99.0 %, Sigma Aldrich), el catalizador sólido correspondiente pre-reducido, el patrón interno usando

Materiales y métodos

isooctano (pureza 99.5%, Panreac) o 1,2-propanodiol (pureza 99.9%, Sigma Aldrich) y el agitador magnético en forma de cruz. El reactor se purgó dos veces con hidrógeno (Air Liquide, pureza 99.9%) hasta alcanzar 50 bar de H₂. Previo a la reacción el reactor se presurizó con 30 bar de H₂ y no se añadió H₂ adicional durante la reacción. La temperatura se controló mediante una placa calefactora y un cuerpo térmico de aluminio que envolvía cada uno de los reactores. Cuando dicho cuerpo alcanzaba la temperatura establecida, se introducían los reactores presurizados, con una agitación a 500 rpm y este momento se tomaba como tiempo cero de reacción. La reacción finalizaba parando la agitación y extrayendo los reactores del cuerpo térmico.



Figura 5. Reactores discontinuos, placas calefactoras y cuerpos térmicos de aluminio utilizados para ejecutar los ensayos de actividad.

Después de la reacción y una vez retirados del cuerpo térmico, los reactores se mantuvieron bajo flujo de aire durante 1 h hasta que la temperatura de los mismos se igualó a la temperatura ambiente.

En este momento se procedió a abrir los reactores de forma secuencial. Cada reactor abierto se tapó con un vidrio de reloj para evitar la pérdida de la fracción volátil y se agitó el contenido a 500 rpm durante 1 min para asegurar una disolución homogénea. Transcurrida la agitación, cada reactor se destapó y se empleó una jeringa de 5 ml para tomar 2 ml de muestra del producto resultante. Se acopló a la misma un filtro captiva econo de 0.2 μm de diámetro de poro y se dispuso un volumen aproximado de filtrado de 1 ml en un vial de cromatografía. El análisis cuantitativo de la muestra de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo CG 6890N Network (Agilent Technologies) equipado con detector de ionización a la llamada (DIL) y detector de conductividad térmica (DCT). La separación de los diferentes compuestos se realizó mediante una columna DB-1 (60mx530 μm). Se estableció un volumen de inyección de 0.2 μL con una split ratio de 25:1, 0.6 bar de presión de columna y 2 isotermas rampas 1 (desde temperatura ambiente

hasta 373 K con una rampa de 2 K·min⁻¹) y rampa 2 (desde 373 K hasta 523 K con una rampa de 293 K·min⁻¹). La identificación de aquellos productos desconocidos se realizó mediante un CG 6890 series (Agilent Technologies) equipado con detector de masas Agilent 5973 Network. La separación se realizó mediante una columna DB-FFAP Agilent 123-3262 (60m x 320µm x0.25µm), usando He como gas portador y un volumen de inyección de 0.2 µl. Se empleó una split-ratio de 150:1, presión de columna de 0.9 bar y rampa de 5 K·min⁻¹ hasta 513 K. Los diferentes picos identificados en cada espectro de masas fueron comparados con la librería NIST, y aquellos compuestos con una probabilidad de acierto del 80 % se tomaron por válidos.

Los reactivos y los productos de reacción se calibraron para obtener un factor de respuesta de cada uno de los mismos. En primer lugar, se determinaron los tiempos de retención del patrón interno y del resto de los compuestos. En segundo lugar, se prepararon patrones con diferentes concentraciones de los reactivos de partida, productos de reacción y patrón interno. Cada uno de los patrones se analizaron por triplicado, y, tras integrar los picos asociados a cada uno de los compuestos, se determinó su factor de respuesta mediante la siguiente ecuación:

$$FR_j = \frac{A_{PI} \cdot N_j}{A_j \cdot N_{PI}} [1]$$

Donde:

FR_j: factor de respuesta del compuesto j
N_j: moles de compuesto j
N_{PI}: moles de patrón interno
A_j: área del compuesto j
A_{PI}: área de patrón interno

A continuación, se relacionan los productos de reacción empleados para la calibración y la reacción catalítica: 1,4-pentanodiol (1,4-PDO, Sigma Aldrich, 99 % de pureza), 1,5-pentanodiol (1,5-PDO, Sigma Aldrich, 96 % de pureza), ciclopentanona (CPO) (Sigma Aldrich, 99 % de pureza), 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF, Sigma Aldrich, 99 % de pureza) y 2-metilfurano (2-MF, Sigma Aldrich, 99 % de pureza).

Tras la reacción y toma de muestras, los reactores se limpiaron mediante H₂O/acetona/etanol suficiente para disolver los diferentes compuestos de reacción, eliminándolos y evitando posibles contaminaciones para tandas de reacción posteriores. Finalmente, los reactores se dejaron secar al aire.

4.3.2. Parámetros de análisis

A continuación, muestran los principales parámetros analizados en los ensayos de actividad: rendimiento (Y_N^4), conversión (X_M^5), selectividad (S_N), balance de carbono (BC) y productividad (P).

- 1) **Conversión (X_M , %):** moles de reactivo limitante reaccionados entre los moles de reactivo limitante iniciales.

$$\text{Conversión } (X_M) = 100 \cdot \frac{M_R^i - M_R^f}{M_R^i} [2, \%]$$

Donde:

M_R^i : moles de reactivo iniciales introducidos en el reactor

M_R^f : moles de reactivo de partida después de la reacción

- 2) **Rendimiento (Y_N , %).** Moles de producto entre los moles de reactivo limitante iniciales.

$$\text{Rendimiento } (Y_N) = 100 \cdot \frac{N_j^f}{N_R^i} [3, \%]$$

Donde:

N_j^f : moles de producto obtenidos al final de la reacción

N_R^i : moles de reactivo iniciales introducidos en el reactor

- 3) **Selectividad (S_N , %).** Moles del producto por moles de reactivo limitante reaccionado.

$$\text{Selectividad } (S_N) = 100 \cdot \frac{N_j^f}{N_R^i - N_R^f} [4, \%]$$

- 4) **Balance de carbono (BC, %).** Relación entre la suma de la masa de carbono en el reactivo y productos al final de la reacción entre la masa de carbono contenida en el reactivo inicial.

$$\text{Balance de Carbono } (BC) = 100 \cdot \frac{M_C^F}{M_C^i} [5, \%]$$

Donde:

M_C^F : suma de carbono de reactivo no reaccionante y productos tras la reacción

M_C^i : suma de masa inicial de carbono procedente de los reactivos antes de reacción.

⁴ N: producto de reacción (2-MF o 1,5-PDO)

⁵ Reactivo de partida (FUR, FAL o THFA)

- 5) **Productividad (P, moles de producto $\text{kg}_{\text{CAT}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).** Moles del compuesto de interés por kg de catalizador y hora de reacción.

4.4. Técnicas de caracterización superficial de los catalizadores

4.4.1. Análisis de elementos (ICP-OES)

Los metales presentes en el catalizador sólido fueron disueltos mediante una digestión con una mezcla de ácidos que contenía una proporción $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ de 1:3. La digestión se llevó a cabo en un digestor con microondas (Ethos 1) alcanzando una temperatura máxima de 453 K y una potencia máxima de 1000 W.

Las muestras digeridas se llevaron a matraces de 100 ml y se enrasaron con $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ hasta la línea de enrase. Posteriormente se diluyeron con $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ en tubos de ensayo de forma que la muestra final a medir no superase el umbral de detección establecido en 100 ppm. Se llevaron al equipo de análisis composicional Perkin Elmer Optima 2000 OV (Figura 6), analizándose las muestras mediante espectroscopía de emisión óptica acoplado con plasma inductiva. De forma previa a cada medida, los elementos analizados fueron calibrados previamente a la medida de las muestras.



Figura 6. Equipo ICP-OES PERKIN Elmer Optima 2000 OV.

4.4.2. Análisis a temperatura programada de reducción (RTP- H_2)

Las muestras calcinadas se dispusieron en una celda de cuarzo en forma de U y se pre-trataron, según el tipo de muestra (bien catalizadores de $\text{Cu-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o bien catalizadores derivados de hidrotalcita), y analizaron en un equipo Autochem II (Micromeritics). Las muestras se sometieron a un pretratamiento en atmósfera inerte con el objetivo de degradar y eliminar compuestos que pudieran interferir en la toma de datos y posterior interpretación de los mismos.

Materiales y métodos

El pre-tratamiento de los catalizadores monometálicos y bi-metálicos Cu-Co/Al₂O₃, se basó en un pre-tratamiento en atmósfera inerte (Argón) desde temperatura ambiente hasta 723 K, con una rampa de 10 K·min⁻¹, durante 30 minutos. Tras el pretratamiento de las muestras se éstas se enfriaron con aire comprimido hasta temperatura ambiente. Alcanzada la temperatura ambiente, se dispuso a través de la celda de medida un flujo de H₂/Ar de 50 ml·min⁻¹, y, una vez dispuesta la trampa de hielo (a fin de retener las moléculas de H₂O generadas durante la reducción) y esperar a que De este modo se estabilizase la línea base, se inició la toma de medidas. Las medidas se llevaron cabo calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 1123 K con una rampa de 10 K·min⁻¹ sin isoterma y se monitorizó la evolución del contenido de H₂ mediante una detección con Thermal Conductivity Detector (TCD) previamente calibrado. Alcanzada la temperatura final, la celda se medida se enfrió con aire comprimido hasta temperatura ambiente. Finalmente, se calcularon los mmoles de H₂ consumidos por cada gramo de muestra analizada.

En el caso del análisis de los catalizadores derivados de hidrotalcita, éstos siguieron el mismo protocolo que los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ con la diferencia de que el pretratamiento se llevó hasta los 823 K en lugar de los 723 K detallados anteriormente.



Figura 7. Equipo Autochem II (Micromeritics).

4.4.3. Desorción de NH₃ a temperatura programada (DTP-NH₃)

Las muestras calcinadas se dispusieron en una celda de cuarzo en forma de U. El análisis se parte de una muestra previamente reducida en la celda de medida siguiendo una primera etapa de reducción, haciendo pasar sobre la muestra un flujo de H₂/Ar, en una isoterma de 723 K durante una hora a una rampa de 10 K·min⁻¹ desde temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra se inertizó durante 30 min haciendo pasar sobre ella una corriente de 50 ml·min⁻¹ de He. Tras la inertización, la muestra se enfrió con aire comprimido hasta 373 K. Alcanzada dicha temperatura, la muestra se puso en contacto con un flujo de NH₃/He (30 ml·min⁻¹, 10 % NH₃, AirLiquide) durante 30 minutos. Con ello, se saturaron los centros de fisisorción de NH₃. Posteriormente se puso en contacto con un flujo de 50 ml·min⁻¹ de He desde los 373 K hasta 423 K para eliminar los mmoles de NH₃ fisisorbidos.

Una vez estabilizada la línea base, se inició la toma de medidas por parte del equipo. El ensayo de TPD se realizó desde 423 K hasta 723 K. (temperatura de pre-calcinación) con una rampa de 10 K·min⁻¹, de manera que se procuró evitar la posible alteración térmica del catalizador durante el ensayo TPD. La detección del NH₃ se realizó mediante un detector TCD previamente calibrado y estos datos se usaron para cuantificar los mmoles de NH₃·g_{cat}⁻¹ adsorbidos sobre la superficie.

4.4.4. Quimisorción de CO

Las muestras calcinadas se dispusieron en una celda de cuarzo en forma de U. El método de análisis se basó en una rampa inicial de 283 Kmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 623 K durante una hora de isoterma bajo flujo de 40 ml·min⁻¹ H₂/Ar, para reducir las muestras de estudio. Tras enfriar la muestra hasta 308 K haciendo pasar flujo de 50 ml·min⁻¹He, la muestra se puso en contacto con pulsos CO/He (0.01778 cm³, 5 % Co, AirLiquide), a 308 K, hasta que la señal de desorción se CO se estabilizó. Se consideró la adsorción total de CO (mmoles de CO·g_{cat}⁻¹).

4.4.5. Desorción de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂)

Las muestras calcinadas se dispusieron en una celda de cuarzo en forma de U. Las muestras se sometieron a un pre-tratamiento bajo atmósfera de He desde temperatura ambiente hasta 773 K con una rampa de 2 K·min⁻¹ durante 3 horas de isoterma. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente con aire comprimido y se inició una segunda rampa hasta 413 K, 10 K·min⁻¹ durante 1 hora de isoterma bajo flujo de 25 ml/min CO₂/He (5 % CO₂, AirLiquide). Finalmente, se sometió la muestra a un flujo de 50 ml/min de He y una última rampa de temperatura hasta 773 K, 10 K·min⁻¹, La detección del CO₂ se realizó mediante un detector TCD previamente calibrado y estos datos se usaron para cuantificar los mmoles de CO₂·g_{cat} adsorbidos sobre la superficie.

4.4.6. Análisis de área superficial (BET)

Las propiedades texturales de los catalizadores sólidos se determinaron mediante fisisorción de N₂ a 77 K en un Autosorb 1C-TCD (Quantachrome) (Figura 8). Las muestras se desgasificaron a 573 K y 1·10⁻⁴ atm durante 3 h. El área superficial se calculó utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), y la distribución del tamaño de poro mediante el método de Barrett - Joyner- Halenda (BJH) sobre la curva de desorción de N₂.

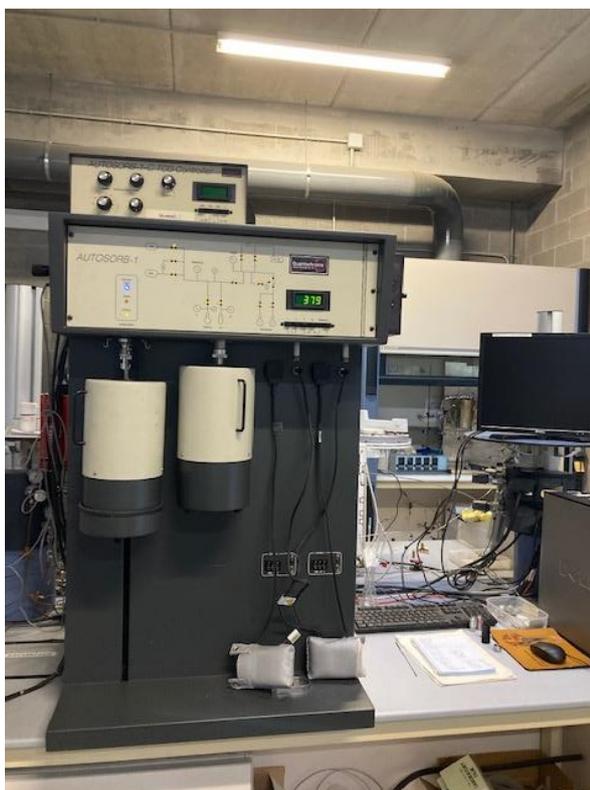


Figura 8. Equipo Autosorb Quantochrome.

4.4.7. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851 mediante el empleo de oxígeno puro como agente oxidante. El catalizador se calentó desde temperatura ambiente hasta los 1073 K a una rampa de temperatura de 5 K·min⁻¹ monitorizando la pérdida de masa de forma continua.

4.4.8. Análisis de difracción de rayos-X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X de los catalizadores sólidos en forma de polvo se realizaron utilizando un difractómetro automático (Philips X'pert PRO). Las medidas se realizaron a 40 kV y 40 mA, en configuración theta-theta, monocromador secundario con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y un sólido PIXcel detector de estado (longitud activa en 2θ de 3.347°). Los datos se recogieron de 40° a 55° 2θ (velocidad de escaneo de 0.00167°/s) usando modo continuo,

centrifugado y RT. Se utilizó una rendija de soler fija de 0.5° y una rendija de divergencia que proporciona un volumen constante de iluminación de la muestra.

4.4.9. Análisis de espectroscopía fotoelectrónica (XPS)

Las mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron en un sistema SPECS equipado con un analizador Phoibos 150 1D-DLD y una fuente de radiación monocromática Al K α (1486,7 eV). Las muestras de Cu-Co/Al₂O₃ se pre-redujeron a las mismas condiciones llevadas a cabo en el protocolo de preparación (indicado en el apartado 4.2.1. *síntesis de catalizadores por co-impregnación húmeda*) y se trasladaron de la celda de reducción a la de análisis en atmósfera inerte para evitar la oxidación superficial. Un análisis inicial determinó las diferentes especies mediante un barrido amplio a una energía de paso 1eV, tiempo de permanencia 0,1 s y energía de paso 80 eV. Posteriormente se realizó un análisis detallado de las especies detectadas mediante un barrido a energía de paso 0,08 eV, tiempo de permanencia 0,1 s, energía de paso 30 eV. El espectrómetro se calibró con Ag (Ag 3d_{5/2}, 368,26 eV). Los espectros se ajustaron a través del software CasaXPS, modelándose las contribuciones de Gauss-Lorentzian después de la resta de fondo (Shirley). Se calcularon concentraciones para corregir el valor final con factores de sensibilidad atómica relativa.

4.4.10. Análisis de microscopía TEM

Previo al análisis, las muestras se dispersaron en etanol absoluto mediante un tratamiento con ultrasonidos durante 15 min. Las muestras se depositaron sobre una rejilla de malla de cobre, recubierta de carbón amorfo y se secaron al aire. Se amplió su superficie con un plasma más limpio. Las imágenes TEM se obtuvieron en un equipo Philips CM200, con un filamento LaB como fuente de electrones, a 200kV y zona polar Super Twin. Las imágenes 2D fueron registradas en una cámara CCD TemCam F416 (4kX4k) TVIPS con un programa de tratamiento gráfico., Esto permitió obtener una distribución del tamaño de partículas y establecer diferencias entre los diferentes catalizadores analizados y correlaciones con la actividad catalítica.

4.4.11. Análisis de microscopía STEM/EDX

Las muestras para el STEM se prepararon mediante dispersión en disolvente de etanol y manteniendo la suspensión en un baño ultrasónico durante 15 min, después de que se extendiera una gota de suspensión sobre una rejilla de molibdeno TEM (malla 300) cubierta por una película de carbón perforada seguida de secado bajo vacío.

Los mapas de elementos se realizaron en el microscopio electrónico de transmisión (FEI Titan Cubed G2 60-300) equipado con un cañón de electrones de emisión de campo Schottky X-FEG, un monocromador, un corrector de aberración esférica (Cs) de CEOS GmbH en el lado de la imagen y un Super- Sistema X EDX bajo un detector de alto campo oscuro anular (HAADF) para

imágenes de contraste Z en condiciones STEM (longitud de la cámara de 115 mm). Se llevó a cabo a 300 kV, utilizando un tamaño de píxel de 2 nm, un tiempo de permanencia de 900 s y un tamaño de imagen de 512x512 píxeles.

Los análisis de EDX se realizaron con el sistema Super-X EDX, utilizando una corriente de sonda de 240 pA y un ángulo de semiconvergencia de 10 mrad. Se recogieron imágenes de HAADF STEM de campo oscuro anular de alto ángulo con un radio de detector interno de 63,5 mrad.

4.5. Bibliografía

- [1] E. Nowicka, S. M. Althahban, Y. Luo, R. Kriegel, G. Shaw, D. J. Morgan, Q. He, M. Watanabe, M. Armbrüster, C. J. Kiely, et al., *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 5848–5857.

Capítulo V

Efecto del cloruro superficial sobre la formación de 2-metilfurano en catalizadores bimetálicos Cu-Co soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabla de contenidos

Lista de acrónimos	154
Nomenclatura catalítica I	156
Nomenclatura catalítica II	158
Preámbulo	160
5.1. Resumen	160
5.2. Introducción	161
5.3. Resultados	164
5.3.1. Efecto de la adición de cloruros a partir de las sales precursoras	164
5.3.1.1. Resultados de actividad.....	164
5.3.1.2. Resultados de caracterización físico-química.....	169
5.3.2. Efecto de la adición de cloruros a partir del HCl añadido en la etapa de impregnación húmeda.....	176
5.3.2.1. Resultados de actividad.....	176
5.3.2.2. Resultados de caracterización físico-química	179
5.3.3. Efecto de la adición de compuestos clorados al medio de reacción.....	181
5.3.3.1. Ensayos de actividad	181
5.3.3.2. Caracterización físico-química	183
5.4. Discusión de los ensayos catalíticos y el efecto de los cloruros	184
5.5. Conclusiones	188
5.6. Bibliografía	188
5.7. Apéndices	191

Lista de acrónimos

1,2-DCE	1,2-dicloroetano
2-MF	2-metilfurano
2-MTHF	2-Metiltetrahidrofurano
BC	Balance de carbono
Co-I	Co-impregnación
CPO	Ciclopentanona
DCM	Diclorometano
DFT	Density functional theory
DIL	Detector ionización a la llama
DTC	Detector térmico de conductividad
FAL	Alcohol furfurílico
FUR	Furfural
HDC	Hidrodeclorinación
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica
IH	Impregnación húmeda
P	Productividad
PDO	Pentanodiol
S	Selectividad
TCE	Tricloroetano
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
RTP	Reducción a temperatura programada
DRX	Difracción de rayos X
THFA	Alcohol tetrahidrofurfurílico
X	Conversión
Y	Rendimiento

Nomenclatura catalítica I

Entrada	Contenido metálico (%)	Metales	Ratio molar	Precusores	Tipo de impregnación	Condiciones de calcinación	Condiciones de pre-reducción	Nomenclatura
1	35	Cu	1:0	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Cu^N
2	35	Cu	1:0	CuCl_2	Impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Cu^{Cl}
3	35	Cu+Co	1:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Cu^N-Co^N
4	35	Cu+Co	1:1	CuCl_2 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Cu^{Cl}-Co^N
5	35	Cu+Co	1:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Cu^N-Co^{Cl}
6	35	Cu+Co	1:1	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ CuCl_2	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Cu^{Cl}-Co^{Cl}
7	35	Co	0:1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Co^N
8	35	Co	0:1	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Co^{Cl}

Nomenclatura catalítica II

Entrada	Contenido metálico (%)	Metales	Ratio molar	Precusores	Tipo de impregnación	HCl] M	Condiciones de calcinación	Condiciones de reducción	Nomenclatura
1	35	Cu+Co	1:1	Cu(NO ₃)·2.5H ₂ O Co(NO ₃)·6 H ₂ O	Impregnación ácida	0.25	Isoterma:723 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:723 K-1 h Rampa:10 K·min ⁻¹	35Cu^N^Co^N_[0.25M]
2	35	Cu+Co	1:1	Cu(NO ₃)·2.5H ₂ O Co(NO ₃)·6 H ₂ O	Impregnación ácida	0.50	Isoterma:723 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:723 K-1 h Rampa:10 K·min ⁻¹	35Cu^N^Co^N_[0.5M]
3	35	Cu+Co	1:1	Cu(NO ₃)·2.5H ₂ O Co(NO ₃)·6 H ₂ O	Impregnación ácida	1.00	Isoterma:723 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:723 K-1 h Rampa:10 K·min ⁻¹	35Cu^N^Co^N_[1M]
4	35	Cu+Co	1:1	CuCl ₂ CoCl ₂ ·6H ₂ O	Impregnación ácida con HCl	0.25	Isoterma:723 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:723 K-5 h Rampa:10 K·min ⁻¹	35Cu^{Cl}^Co^{Cl}_[0.25M]
5	35	Cu+Co	1:1	CuCl ₂ CoCl ₂ ·6H ₂ O	Impregnación ácida con HCl	0.50	Isoterma:723 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:723 K-5 h Rampa:10 K·min ⁻¹	35Cu^{Cl}^Co^{Cl}_[0.5M]
6	35	Cu+Co	1:1	CuCl ₂ CoCl ₂ ·6H ₂ O	Impregnación ácida con HCl	1.00	Isoterma:723 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:723 K-5 h Rampa:10 K·min ⁻¹	35Cu^{Cl}^Co^{Cl}_[1M]

Preámbulo

La biomasa lignocelulósica es, a día de hoy, una de las principales materias primas renovables alternativas a las no renovables empleadas tradicionalmente. Se caracteriza por ser fuente de múltiples plataformas químicas, a partir de las cuales, se pueden obtener compuestos de interés en un amplio abanico de sectores industriales. A día de hoy, una de las plataformas químicas con mayor potencial por su versatilidad es el furfural. A partir de la hidrogenación del furfural se pueden obtener el 2-metilfurano, un compuesto de gran interés en el sector energético, tal y como se ha detallado en los capítulos I y II de la presente tesis doctoral, al emplearse no sólo como aditivo de combustibles tradicionales, sino también como potencial biocombustible del futuro.

Los capítulos V y VI se dedicarán al estudio de tecnologías catalíticas aptas para la obtención de 2-metilfurano a partir de la hidrogenación del furfural en condiciones de operación capaces de ser integradas en un modelo de biorrefinería de segunda generación.

5.1. Resumen

En el presente capítulo, se discuten los resultados sobre la influencia que el cloruro superficial, en catalizadores bimetalicos Cu-Co soportados sobre γ -Al₂O₃, tiene sobre la formación selectiva de 2-metilfurano a partir de furfural. Para ello, se estudió el efecto de i) naturaleza de la sal precursora, nitratos y cloruros de Cu y Co, de ii) la adición de HCl a la disolución de impregnación de las sales precursoras, y, de iii) la adición de compuestos clorados en el medio de reacción. El objetivo se centra en el diseño racional de catalizadores altamente selectivos a la reacción de hidrogenación e hidrogenólisis del grupo aldehído del furfural para dar 2-metilfurano, y que permitan evitar las reacciones de hidrogenación del anillo furánico.

Los resultados de actividad y caracterización mostraron la gran influencia de la sal precursora sobre la capacidad hidrogenante de los catalizadores y sobre la selectividad a los diferentes productos. El catalizador con mayor actividad hidrogenante fue el sintetizado a través de nitratos, el 35Cu^N-Co^N, al lograr una conversión del 100 % y no detectarse el primer intermedio, el alcohol furfurílico, con una productividad hacia 2-MF de 7.77 mol_{2-MF}·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹, la menor de los catalizadores bimetalicos estudiados. No obstante, también era el catalizador menos selectivo, ya que fomentaba la formación de productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico. En aquellos catalizadores donde alguna de las sales precursoras era un cloruro, la capacidad hidrogenante del catalizador se veía mermada, al detectarse alcohol furfurílico, pero la selectividad hacia 2-metilfurano aumentaba frente a la de los productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico con un aumento de la productividad hacia 2-MF de 14.1 mol_{2-MF}·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹ en el catalizador 35Cu^N-Co^{Cl}.

No obstante, se observó que existe un valor óptimo de cloruro superficial en el catalizador, a partir del cual se produce la modificación de los centros activos, o el envenenamiento de los mismos, de manera que se inhibe tanto la formación de productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico, como la formación del 2-metilfurano.

Estos resultados de actividad, junto con los de caracterización físico-química, hacen pensar que el cloruro puede tener un rol importante sobre los centros activos Cu-Co, modificando su entorno químico y fomentando la ruta de hidrogenólisis del enlace C-OH del alcohol furfúrico para obtener 2-metilfurano, frente a la hidrogenación del anillo furánico.

5.2. Introducción

Tal y como se detalla en el capítulo I, el 2-metilfurano (2-MF) es un compuesto derivado de la biomasa de gran interés debido al amplio abanico de aplicaciones que posee. Entre ellas, destacar su empleo como pesticida, su uso en farmacología como medicamento antimalárico, y su empleo en la industria del perfume.^[1] Además, debido a su alto índice de octano y capacidad calorífica, se considera un biocombustible con gran potencial para ser utilizado como aditivo de la gasolina en los motores de combustión actuales.^[2-4]

El 2-MF se puede producir a partir de la hidrogenación del furfural, FUR (Figura 1),^[5] molécula plataforma que se obtiene a partir de la hidrólisis ácida y posterior deshidratación de la fracción hemicelulósica de la biomasa.^[6] El primer paso para producir 2-MF es la hidrogenación del FUR a alcohol furfúrico (FAL). Posteriormente, la hidrogenólisis del enlace C-O del grupo hidroxilo da lugar al 2-MF, el cual, se puede transformar en 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF). La hidrogenólisis del FAL a 2-MF compite con la hidrogenación del anillo furánico, que da lugar al alcohol tetrahidrofurfúrico (THFA), el cuál, a su vez, puede transformarse en pentanodiolos (1,5, 1,4 y 1,2-PDO) a través de una reacción de hidrogenólisis del enlace C-O del anillo furánico. Estos productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico se han agrupado bajo el nombre de PDHAF durante la discusión de los resultados. En medio acuoso, y en presencia de protones, también se pueden producir ciclopentanonas (CPO), como demostró Hronec et al.^[7], alcanzando un rendimiento de 13.6 % a CPO con un catalizador Pt/C y H₂O como disolvente. A todo esto, hay que añadir la facilidad con la que el FUR y el FAL autoresinifican en un medio ácido a productos de alto peso molecular.

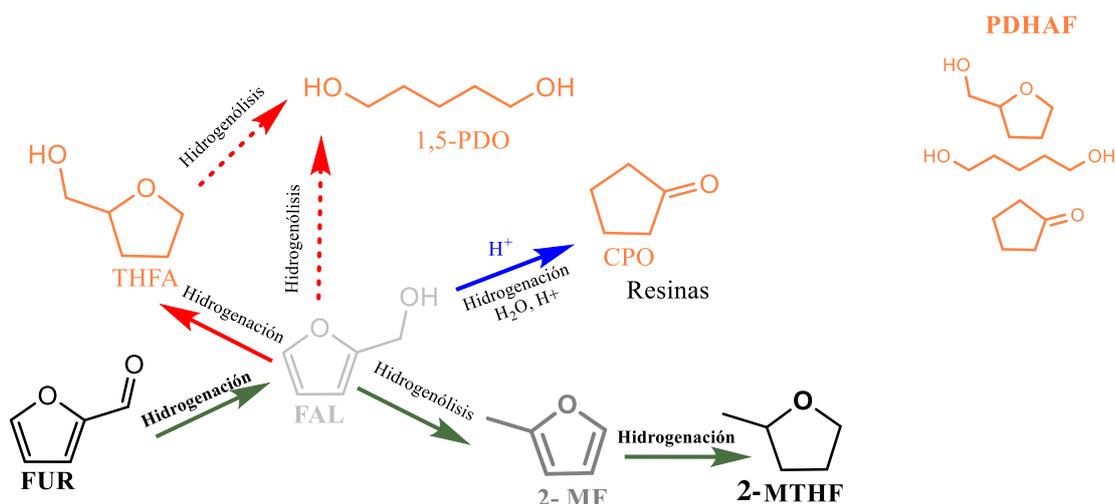


Figura 1. Esquema de reacción de las principales vías de hidrogenación del FUR.

Este sistema de reacción, en el que compiten reacciones en serie y en paralelo, requiere desarrollar sistemas catalíticos eficientes, estables y sostenibles que fomenten la reacción de hidrogenación-hidrogenólisis del FUR a 2-MF, frente a la reacción de hidrogenación del anillo furánico. Por lo tanto, las fases activas deben catalizar la hidrogenólisis del enlace C-O del grupo hidroxilo del FAL frente a la hidrogenación del enlace C=C de su anillo furánico, evitando de este modo la formación de PDHAF, y favoreciendo la producción de 2-MF.

Como se ha detallado en la revisión del estado del arte, en el capítulo II de la presente tesis doctoral, se han descrito múltiples sistemas catalíticos aptos para la formación de 2-MF. Los catalizadores de Cu libres de cromato son interesantes debido a su bajo coste, escaso impacto ambiental, accesibilidad y buena actividad en la reacción de hidrogenación del FUR.^[8] De forma particular, se ha demostrado que los catalizadores bimetalicos Cu-Co pueden lograr rendimientos prometedores a 2-MF (Tabla 1).

Tabla 1. Catalizadores monometálicos de Cu y bimetalicos Cu-Co más destacados para la formación de 2-MF discutidos en el capítulo II.

Entr.	Cat.	Reac.	cat/FUR (g/g)	T (°C)	P (bar)	Disolv.	Fase	Y ^a (%)	Pr. ^b	Ref.
									(Mol _{2-MF} kg _{cat.} ⁻¹ .h ⁻¹)	
1	Cu/Al ₂ O ₃	FUR	0.50	220	10	2-MTHF	L ^c	37.5	1.80	[9]
2	Cu/C	FUR	1.00	170	30	2-PRO	L	100	2.60	[10]
3	Cu-Co/Al ₂ O ₃	FUR	0.50	220	10	2-MTHF	L	69.2	3.60	[9]
4	Cu-Co/Al ₂ O ₃	FUR	0.70	220	40	2-PRO	L	87.0	N.D.	[11]
5	Cu-Co/Al ₂ O ₃	FUR	0.20	200	40	2-PRO	L	61.3	6.80	[12]

^a. Porcentaje de rendimiento hacia 2-MF.

^b. Productividad hacia 2-MF en moles 2 mol_{2-MF}·kg_{cat.}⁻¹·h⁻¹

^c. Fase líquida.

Las interacciones entre superficies ricas en metales de transición, como el Cu y el Co, y el Cl⁻ afecta a las propiedades físico-químicas de los catalizadores heterogéneos.^[13] La presencia de Cl⁻ puede modificar la dispersión de los centros metálicos soportados,^[13-15] bloquear centros activos, o modificar su densidad electrónica.^[16] Como consecuencia, en el caso de las reacciones de hidrogenación, la presencia de Cl⁻ reduce energía de adsorción de hidrógeno en los centros metálicos presentes sobre la superficie catalítica.^[17] De forma particular, la presencia de Cl⁻ en catalizadores de Cu, modifica su actividad y selectividad mediante dos mecanismos principales:^[18] 1) adsorción de átomos de Cl⁻, que mediante un efecto estérico bloquean el centro activo o modifican su densidad electrónica o 2) mediante la alta movilidad superficial de las especies de CuCl₂, debido al bajo punto de fusión, que acelera los procesos de sinterizado.

Con el objetivo de estudiar el posible efecto del Cl⁻ superficial sobre la selectividad a 2-MF en catalizadores bimetalicos Cu-Co soportados sobre γ -Al₂O₃, se estudió su adición i) utilizando cloruros como sales precursoras de cobre y/o cobalto, ii) mediante la impregnación ácida de las sales precursoras con HCl, y iii) introduciendo compuestos clorados en el medio reaccionante.

Para el estudio del efecto de los precursores, se prepararon catalizadores monometálicos y bimetalicos con un contenido metálico nominal fijo total Cu+Co del 35 % en peso, a partir de diferentes sales, cloruros y/o nitratos (35 Cu^(Cl/N)-Co^(Cl/N), siendo “Cl” un precursor cloruro y “N” un precursor nitrato, en función de cada caso). Para el estudio del efecto de la adición de cloro mediante impregnación de las sales precursoras en medio ácido, se sintetizaron catalizadores bimetalicos con ambos precursores nitratos y con ambos precursores cloruros, 35(Cu^N-Co^N) y 35(Cu^{Cl}-Co^{Cl}) respectivamente, añadiendo concentraciones iniciales de HCl, 0.25 M, 0.50 M y 1.00 M. Finalmente, para el estudio del efecto de la adición de cloruros en el medio de reacción,

se adicionaron directamente al medio de reacción, concentraciones conocidas de dos compuestos clorados: HCl y diclorometano (DCM).

5.3. Resultados

A continuación, se presentan los resultados de actividad y caracterización físico-química de los catalizadores estudiados. Con el fin de facilitar la comprensión de la discusión de resultados, se ha hecho referencia a la numeración de los átomos que se muestra en el esquema del FAL de la Figura 2.

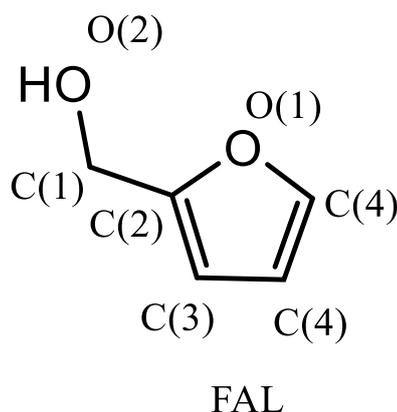


Figura 2. Esquema identificado de la molécula de FAL.

5.3.1. Efecto de la adición de cloruros a partir de las sales precursoras

La serie de catalizadores sintetizados para el desarrollo del presente apartado se ha definido como serie catalítica $^{35}\text{Cu}^x\text{-Co}^y(1)$. Éstos, se sintetizaron mediante el protocolo descrito en el capítulo IV de Material y Métodos, en el apartado 4.2.1. *Síntesis de catalizadores por impregnación húmeda (IH)*.

5.3.1.1. Resultados de actividad

El efecto de la presencia de centros activos de Cu o Co y la sal precursora, cloruro o nitrato, en la actividad y selectividad de la serie catalítica $^{35}\text{Cu}^x\text{-Co}^y$, se muestra en la Figura 3 y en la Tabla 2. En los catalizadores $^{35}\text{Cu}^{\text{Cl/N}2}$ y $^{35}\text{Co}^{\text{Cl/N}}$ se observan diferencias en función de la naturaleza del metal (aproximadamente 5 veces superior en los catalizadores de Co respecto a los de Cu) o del precursor, mayor al emplear un precursor nitrato que al emplear un precursor cloruro (1.40 veces superior en $^{35}\text{Co}^{\text{N}}$ respecto a $^{35}\text{Co}^{\text{Cl}}$ y 4.10 veces superior en $^{35}\text{Cu}^{\text{N}}$ respecto a su homólogo

¹ Serie catalítica con diferentes precursores, siendo “x” el precursor del Cu (nitrato o cloruro) e “y” el precursor del Co (nitrato o cloruro)

² Cl/N o X/Y hace referencia a que procede o bien de un precursor cloruro o bien de un precursor nitrato.

a partir de cloruros). En el caso del catalizador 35Cu^N, éste muestra la capacidad de hidrogenar el FUR al FAL, pero, la mayoría del FAL formado permanece sin reaccionar a otros productos, con un rendimiento hacia FAL del 79.0 % y hacia 2-MF del 9.10 %.

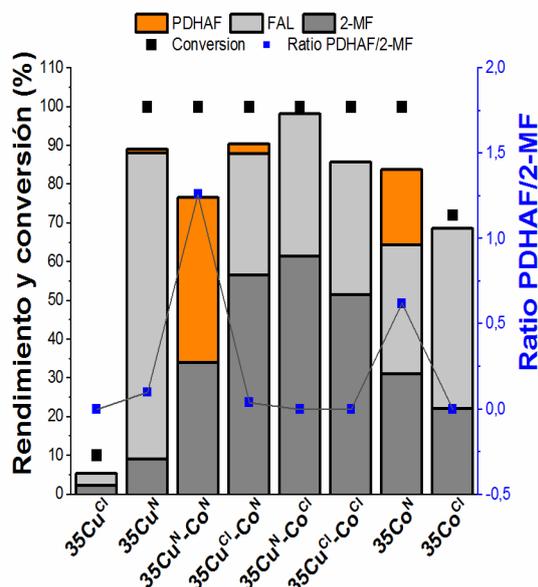


Figura 3. Conversión a 2-MF, rendimiento a los diferentes productos y ratio PDHAF/2-MF para los diferentes catalizadores pertenecientes a la serie 35Cu^x-Co^y. Condiciones de reacción: disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.5 h de ensayo.

Para entender este resultado, se debe tener en cuenta el mecanismo de adsorción mediante la configuración η^1 -(O(2)) del FUR, discutida en la revisión del estado del arte, que es equivalente a la adsorción del FAL, en los centros activos de Cu (Figura 4A)).^[19] El oxígeno del grupo hidroxilo O(2) del FAL interactúa con los centros metálicos superficiales de Cu a través del par de electrones libres que posee. El solapamiento del orbital 3d del Cu y el orbital anti-enlazante del oxígeno del anillo furánico, O(1), genera fuerzas repulsivas. Esta repulsión del anillo furánico origina, por un lado, una configuración perpendicular de la molécula adsorbida con respecto a la superficie catalítica, y, por otro lado, fomentan una interacción débil FAL-Cu. Como consecuencia, en el enlace saturado C(1)-O(2) no llega a producirse la elongación suficiente como para fomentar la hidrogenólisis y producir el 2-MF.^[20] De esta forma, los centros activos de Cu son relativamente inactivos para la hidrogenólisis del enlace saturado C(1)-O(2),^[21] de ahí que la reacción se detenga en la formación de FAL. La configuración perpendicular del anillo furánico también limita su hidrogenación a PDHAF, con una ratio PDHAF/2-MF de 0.10.

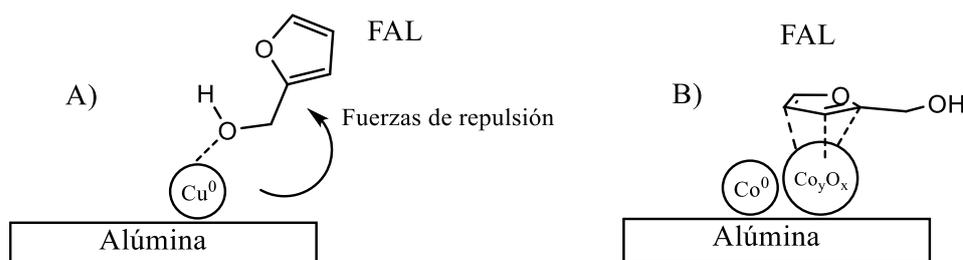


Figura 4. Esquema de A) adsorción del FAL en centros de Cu y B) adsorción del FAL en centros de Co_xO_x (adaptado de [19] y [11]).

En el caso del catalizador monometálico de cobalto sintetizado a partir de un precursor nitrato, 35Co^{N} , presenta la misma conversión del FUR que su homólogo de cobre. No obstante, una vez formado el FAL, éste se transforma con mayor facilidad tanto a 2-MF (rendimiento del 31.1 %) como a PDHAF. Este hecho, se podría deber a la configuración plana del anillo furánico respecto a la superficie del catalizador durante la adsorción del FAL (Figura 4B) en superficies ricas de Co parcialmente oxidado,^[11] lo que facilitaría tanto la formación de 2-MF como la hidrogenación del anillo furánico, y por tanto la formación de PDHAF.

Aquellos catalizadores sintetizados a partir de cloruros (35Cu^{Cl} y 35Co^{Cl}) presentan una menor conversión, y, por tanto, son menos activos que los sintetizados a partir de nitratos. (Figura 3). Este efecto es especialmente relevante para el Cu, donde la conversión de FUR baja del 100 % (35Cu^{N}) a entorno al 10 % (35Cu^{Cl}). El efecto de la sal precursora es especialmente detectable en la selectividad de la reacción, tal y como se observa para 35Co^{Cl} . El 35Co^{N} muestra una actividad relativamente alta hacia los PDHAF (ratio PDHAF/2-MF = 0.62), mientras que el 35Co^{Cl} inhibe esta ruta por completo (no se detecta PDHAF). Para los catalizadores de cobre (35Cu^{N} y 35Cu^{Cl}), se observa el mismo efecto, aunque el 35Cu^{N} no es tan selectivo hacia los PDHAF como el 35Co^{N} .

Los resultados de actividad de los catalizadores bimetalicos de la serie $35\text{Cu}^x\text{-Co}^y$ (Figura 3) muestran que la presencia de Cu y Co favorece la formación de 2-MF, debido a las interacciones sinérgicas Cu-Co que se dan en este tipo de catalizadores.^[22,23] El catalizador con una mayor actividad hidrogenante es el sintetizado a partir de sales de nitrato $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$, ya que es capaz de transformar todo el FAL formado a partir de la hidrogenación del grupo aldehído del FUR. No obstante, $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$ no muestra una gran selectividad hacia 2-MF, ya que fomenta la hidrogenación del anillo furánico, obteniéndose una ratio PDHAF/2-MF de 1.26, la mayor de la serie $35\text{Cu}^x\text{-Co}^y$. El uso de un precursor de sal de cloro en un catalizador bimetalico ($35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{N}}$, $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$ y $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$) reduce la capacidad hidrogenante, detectando FAL como producto. No obstante, la inhibición afecta principalmente a la ruta de hidrogenación del anillo furánico, ya que la ratio PDHAF/2-MF es prácticamente cero. En cambio, el rendimiento a 2-MF se mantiene elevado para estos tres catalizadores en los que al menos una de las sales precursoras es un cloruro.

Efecto de la adición de cloruros sobre la formación de 2-metilfurano en Cu-Co/ γ -Al₂O₃

El 35Cu^N-Co^{Cl}, que presenta un equilibrio óptimo entre la actividad de hidrogenación (debido principalmente a Cu^N) y prevalencia a la hidrogenólisis (debido a Co^{Cl}), es el más activo con un rendimiento a 2-MF del 61.5% y una productividad de 14.1 mol_{2-MF}·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹.

Estos resultados de actividad muestran la relevancia de la naturaleza de la sal precursora en la actividad hidrogenante del catalizador, y, al mismo tiempo, en la selectividad hacia la hidrogenólisis del enlace C-O del grupo hidroxilo del FAL para dar 2-MF. Los resultados de caracterización físico-química que se muestran a continuación, tienen como objetivo esclarecer este aspecto.

Tabla 2. Condiciones de operación y resultados obtenidos en los ensayos de actividad de la serie 35Cu^x-Co^y.

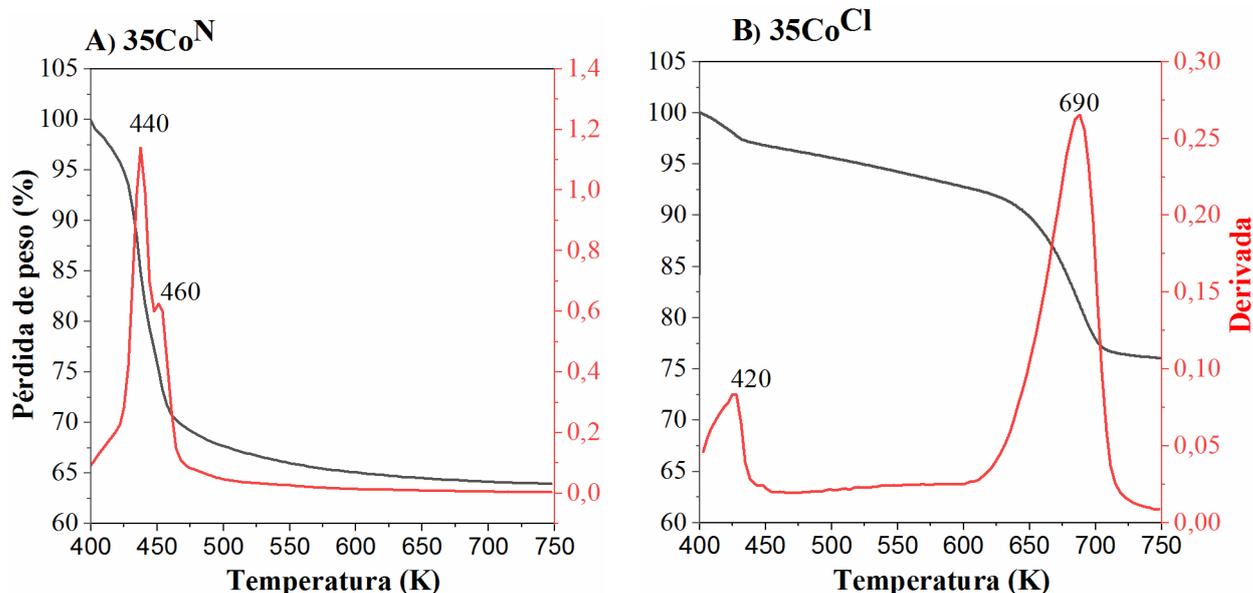
Entrada	Catalizador / γ -Al ₂ O ₃	g cat./g FUR	Temp. (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)				Ratio PDHAF/2- MF	S _{2-MF} (%)	Product. (mol _{2MF} ·kg ⁻¹ cat·h ⁻¹)	BC ^a (%)
					2-MF	FAL	THFA	PDOS ^b				
1	35Cu ^{Cl}	0.125	453	10.1	2.20	3.20	0.00	0.00	0.00	21.8	0.50	95.3
2	35Cu ^N	0.125	453	100	9.10	79.0	0.00	0.90	0.10	9.10	2.08	88.1
3	35Cu ^N -Co ^N	0.125	453	100	34.0	0.00	17.6	25.2	1.26	34.0	7.77	71.3
4	35Cu ^{Cl} -Co ^N	0.125	453	100	56.5	31.5	0.00	2.30	0.04	56.5	12.9	90.3
5	35Cu ^N -Co ^{Cl}	0.125	453	100	61.5	36.6	0.00	0.00	0.00	61.5	14.1	98.1
6	35Cu ^{Cl} -Co ^{Cl}	0.125	453	100	51.5	34.3	0.00	0.00	0.00	51.5	11.8	85.8
7	35Co ^N	0.125	453	100	31.1	33.2	10.7	8.80	0.62	31.1	7.10	82.0
8	35Co ^{Cl}	0.125	453	72.0	22.1	46.5	0.00	0.00	0.00	30.7	5.05	98.0

^a BC: hace referencia al balance de carbono.

5.3.1.2. Resultados de caracterización físico-química

El estudio de caracterización físico-química se ha dividido en: resultados de termogravimetría (en inglés “*thermogravimetric analysis*”, TGA), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (en inglés “*X-ray photoelectron spectroscopy*”, XPS), resultados de reducción a temperatura programada (RTP-H₂), y difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 5, se muestran los resultados de TGA bajo flujo de aire para los catalizadores monometálicos 35Co y 35Cu preparados con sus respectivos precursores cloruro/nitrato y después del periodo de secado a 373 K durante 24 h y sin ningún tratamiento térmico posterior. Los resultados muestran que los nitratos se descomponen con mayor facilidad que los cloruros. 35Cu^N y 35Co^N no presentan pérdida de peso a temperaturas superiores que 500 K. Para los catalizadores 35Cu^{Cl} y 35Co^{Cl}, el máximo porcentaje de pérdida de peso se produce sobre los 700 K, y todavía se aprecia pérdida de peso a temperaturas superiores al tratamiento de calcinación (723 K) realizado previo a los ensayos catalíticos. Probablemente, el motivo de que se necesiten altas temperaturas para eliminar los cloruros del catalizador durante la calcinación, se deba a la alta afinidad existente entre el Cl⁻ y la alúmina,^[24,25] y entre el Cl⁻ y los metales de transición de estudio.



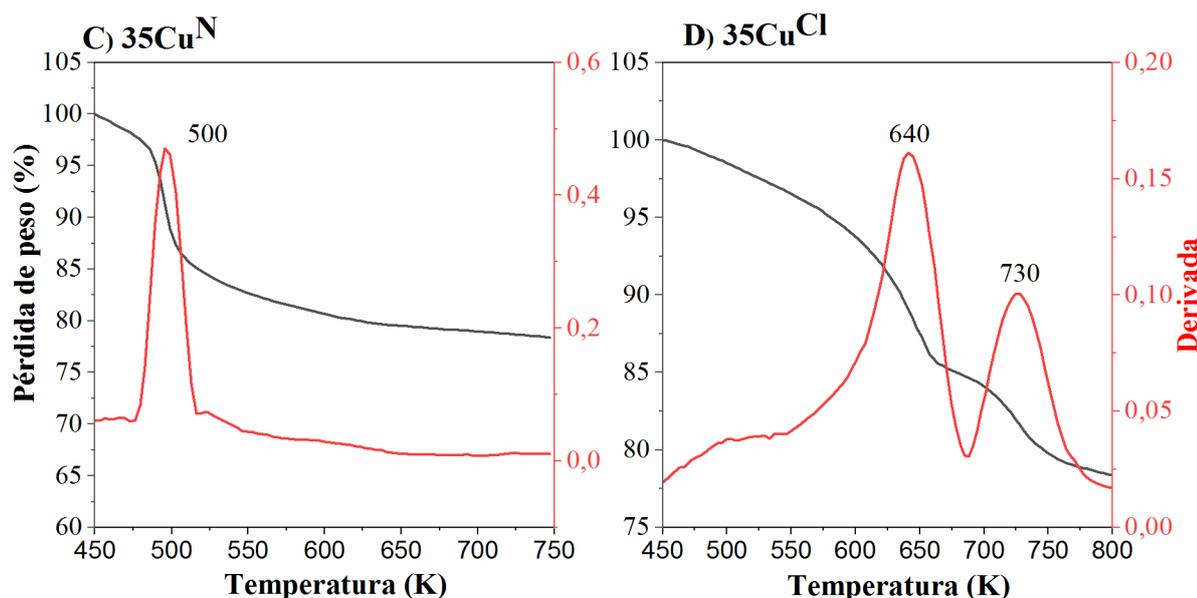


Figura 5. Resultados de TGA para los catalizadores monometálicos de la serie 35(Cu^x-Co^y). Condiciones: 50 ml/min de aire hasta 1073 K.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de las medidas de XPS de los catalizadores calcinados en atmósfera de aire a 723 K durante dos horas con una rampa de temperatura de 275 K·min⁻¹ y pre-reducidos en atmósfera de hidrógeno a 723 K durante una hora con una rampa de temperatura de 283 K·min⁻¹ de la serie 35Cu^x-Co^y, los cuales, fueron trasladados en atmósfera inerte de la cámara de reducción a la de medida. Con el objetivo de confirmar la presencia de cloro superficial, tras las etapas de calcinación y posterior reducción, se determinó el porcentaje atómico de cloro superficial en cada uno de los catalizadores. En todos ellos, tanto en catalizadores monometálicos como en los bimetalicos, se identificaron picos en la transición electrónica Cl 2p 3/2, a energías de aproximadamente 198 eV, correspondiente a especies Cl⁻,^[26] confirmando las conclusiones derivadas de los datos de TGA (Figura 5). El catalizador 35Cu^{Cl}-Co^{Cl}, preparado a partir de dos precursores cloruros, presenta el mayor porcentaje de Cl⁻ en superficie, con un porcentaje atómico del 4.0 %.

Para el caso del Co se estudió la transición electrónica Co 2p 3/2. Es interesante observar cómo, a pesar del tratamiento de pre-reducción previo a las medidas (isoterma: 723 K-1 h y rampa: 2 K·min⁻¹), en el catalizador 35Co^N no se observa cobalto metálico, y el pico principal asociado a las especies oxidadas se centra en 780.2 eV, junto a un pico satélite, indicativo de la presencia de la fase CoO (Co²⁺).^[27] En los catalizadores 35Co^{Cl} y los cuatro bimetalicos, se observa Co⁰, y el pico principal de las especies oxidadas, se desplaza hacia energías de ligaduras más altas respecto a los 780.2 eV del catalizador 35Co^N, en torno a 782.0 eV, identificadas como Co₂O₃ (Co³⁺).^[28]

Para el caso del Cu, se identifican las especies en la transición Cu 2p 3/2. Se distinguen especies a energías de ligadura en torno a 932 eV, sin picos satélites, y a energías de ligadura algo mayores,

en torno a 934 eV, con la presencia de picos satélites. La primera de ellas, se corresponde, a la presencia de fases Cu⁰ o Cu⁺.^[29,30] Las energías de ligaduras más altas, en torno a 934 eV, y la presencia de picos satélite, en los catalizadores 35Cu^{Cl}, 35Cu^{Cl}-Co^N y 35Cu^N, se corresponden a Cu en estado de oxidación Cu²⁺.^[31] Para los catalizadores con presencia de cloruros, 35Cu^{Cl}, 35Cu^{Cl}-Co^N, se puede deber a la formación de especies CuCl₂.^[32,33] En el catalizador 35Cu^N, el pico a una energía de ligadura de aproximadamente 934.9 eV, se asocia a centros de Cu dispersos a lo largo del soporte, dando especies Cu-O-M o aluminatos de cobre de alta interacción con el soporte.^[32,34]

Tabla 3. Energías de ligadura para las especies superficiales detectadas en la serie catalítica 35Cu^x-Co^y pre-reducida.

Condiciones de pre-reducción: 20% H₂/Ar, 250 ml/min, 10°C/min, 5 h, 723 K.

Entrada	Catalizador/ γ -Al ₂ O ₃	Resultados de XPS							
		Be Cu ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Cu ²⁺ 2p 3/2 (eV)	Be Co ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Co ^{x+} 2p 3/2 (eV)	Be Cl ⁻ 2p 3/2 (eV)	% at. Cl	Ratio Cu ⁰ /Cu ²⁺	Ratio Co ⁰ /Co ^{x+}
1	35Cu ^{Cl}	-	934.0	-	-	198	1.0	0.0	-
2	35Cu ^N	932.6	934.9	-	-	-	0.0	0.5	-
3	35Cu ^N -Co ^N	933.2	-	778.7	782.3	-	0.0	TR ^a	1.9
4	35Cu ^N -Co ^{Cl}	932.7	-	778.0	781.8	198.2	3.8	TR	3.4
5	35Cu ^{Cl} -Co ^N	933.7	935.4	779.9	781.9	197.7	1.6	2.0	0.5
6	35Cu ^{Cl} -Co ^{Cl}	932.5	-	777.9	782.0	198.0	4.0	TR	1.6
7	35Co ^{Cl}	-	-	778.1	781.7	197.3	2.9	-	0.5
8	35Co ^N	-	-	-	780.2	-	0.0	-	0.0

^a TR: Totalmente reducido.

En la Figura 6, se muestran los resultados de RTP-H₂ para los catalizadores (calcinados a 723 K- 2 h con una rampa de temperatura de 2 K·min⁻¹) de la serie 35Cu^x-Co^y. En el apartado A), se muestran los perfiles de reducción para los catalizadores monometálicos en función de la sal precursora empleada.

En el catalizador 35Co^{Cl}, se observa un pico definido de reducción a 640 K que corresponde a la reducción en un único paso de Co³⁺ a Co⁰.^[35,36] El 35Co^N presenta dos picos de reducción definidos a 580 y 875 K. El primero de ellos se ha identificado a la reducción de especies de Co₂O₃, mientras que el segundo se asocia a partículas pequeñas de CoO que son más estables y requieren mayores temperaturas de reducción.^[35,37] Estas especies de CoO son las predominantes, según los datos de XPS, del 35Co^N pre-reducido ya que necesitan temperaturas más altas para reducirse que las utilizadas (723 K).

En el catalizador 35Cu^{Cl/N}, la reducción se produce en dos pasos, de Cu²⁺ a Cu⁺ y de Cu⁺ a Cu⁰, tal y como se encuentra en bibliografía para catalizadores similares.^[9,21,38] En el caso del

catalizador 35Cu^{N} , la reducción se produce a 410 y 450 K, mientras que en 35Cu^{Cl} se da a 480 y 540 K. En éste último, además, se manifiesta un pico a 640 K, similar al mostrado previamente por Liu et al.,^[32] probablemente, debido a la reducción de especies de CuCl_2 de gran tamaño y bajo grado de dispersión, por su alta capacidad de sinterizado.^[39] Estos resultados explicarían por qué, para el catalizador 35Cu^{Cl} , no se detectaba cobre reducido en el análisis mediante XPS. En la Figura 6 apartado B se muestran los perfiles de reducción para los diferentes catalizadores bimetalicos. $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$ muestra un único pico de reducción a una temperatura de 440 K, con dos pequeños hombros a cada lado del máximo. La presencia de tres picos de reducción solapados para ambos metales indica que el empleo de sales nitratos como precursores de Cu y Co fomenta la alta interacción entre los óxidos de Cu y de Co.^[40,41] Los dos pequeños hombros se pueden asociar a cobre, el de menor temperatura (390 K), y cobalto, el de mayor temperatura (480 K), con diferente grado de interacción bimetalica.

Como se visualiza en los demás perfiles de reducción, la utilización de sales de cloro en la preparativa de los catalizadores bimetalicos $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$, $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{N}}$ y $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$, se manifiestan dos picos de reducción claros, a 400 y 560 K, debido a la limitación de las interacciones entre los óxidos de Cu y Co. El primero de ellos se ha identificado a la reducción de especies de Cu ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) mientras que el segundo se ha identificado a la reducción de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^0$.^[9,21] La temperatura de reducción de Co^{3+} en bimetalicos presenta una disminución con respecto a las mismas especies monometalicos (560 vs 640 K). Esta disminución se puede asociar a la activación de hidrógeno molecular en Cu y el posterior “*spill over*” de átomos de hidrógeno del Cu al Co (Figura 7), lo que facilita la reducción de este último,^[32,36, 37,38] confirmando la alta interacción por proximidad de las especies de Cu y Co. Además, en el caso del catalizador $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$, el catalizador con mayor rendimiento hacia 2-MF, se observa a 480 K, un pico de reducción, probablemente, por la presencia de especies de Cu^+ y de Co^{3+} con alta interacción, que se reducen simultáneamente.^[35]

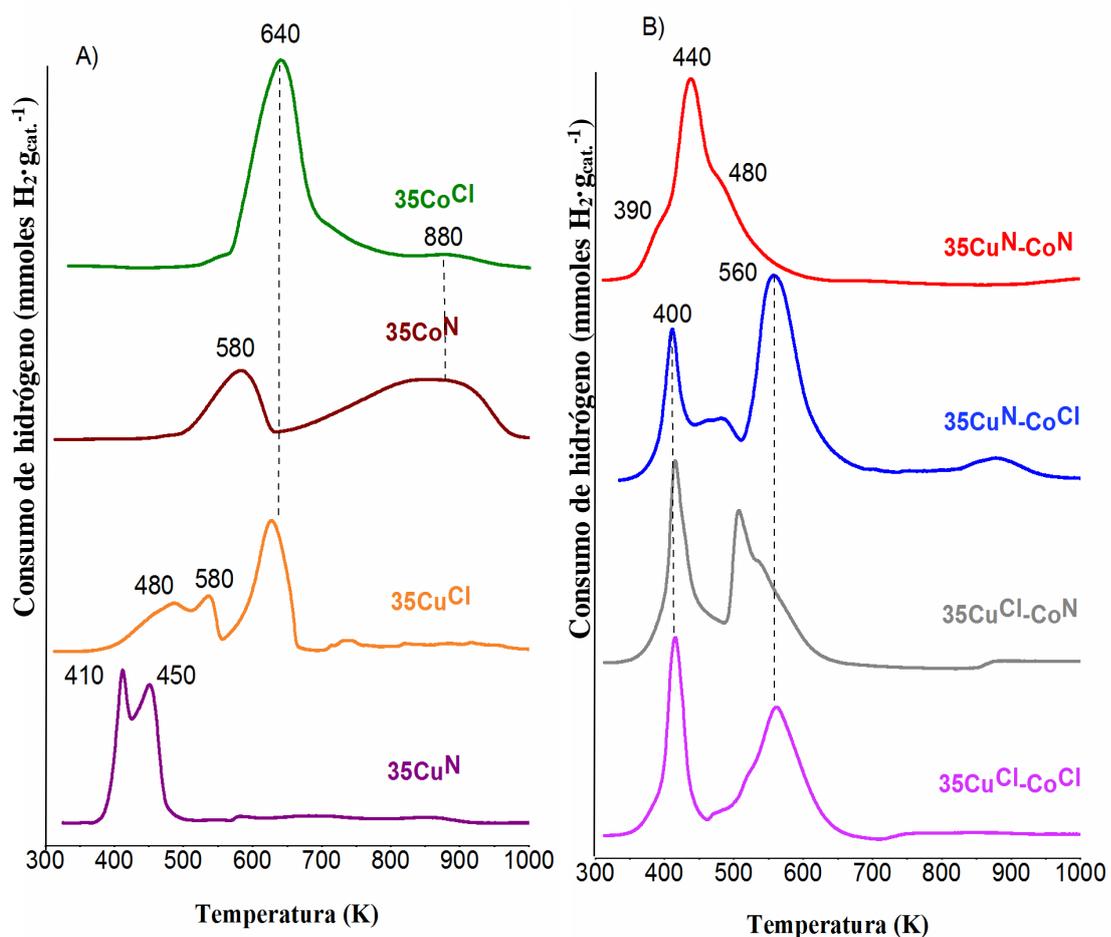


Figura 6. Consumos de H₂ para los catalizadores de la serie 35Cu^x-Co^y. A) catalizadores monometálicos de la serie 35(Cu^x-Co^y), B) catalizadores bimetalicos de la serie 35(Cu^x-Co^y).

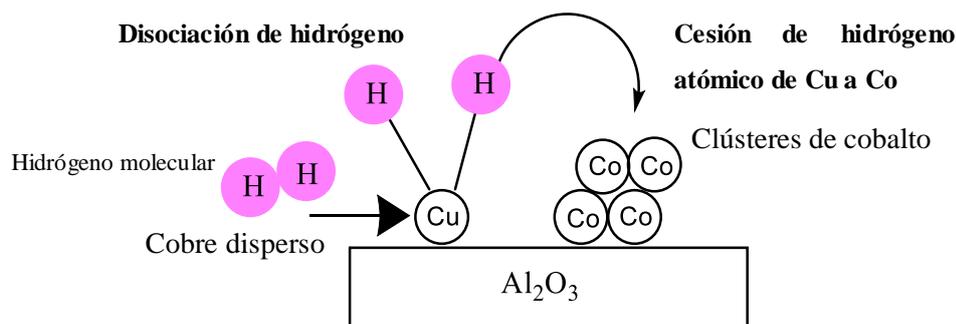


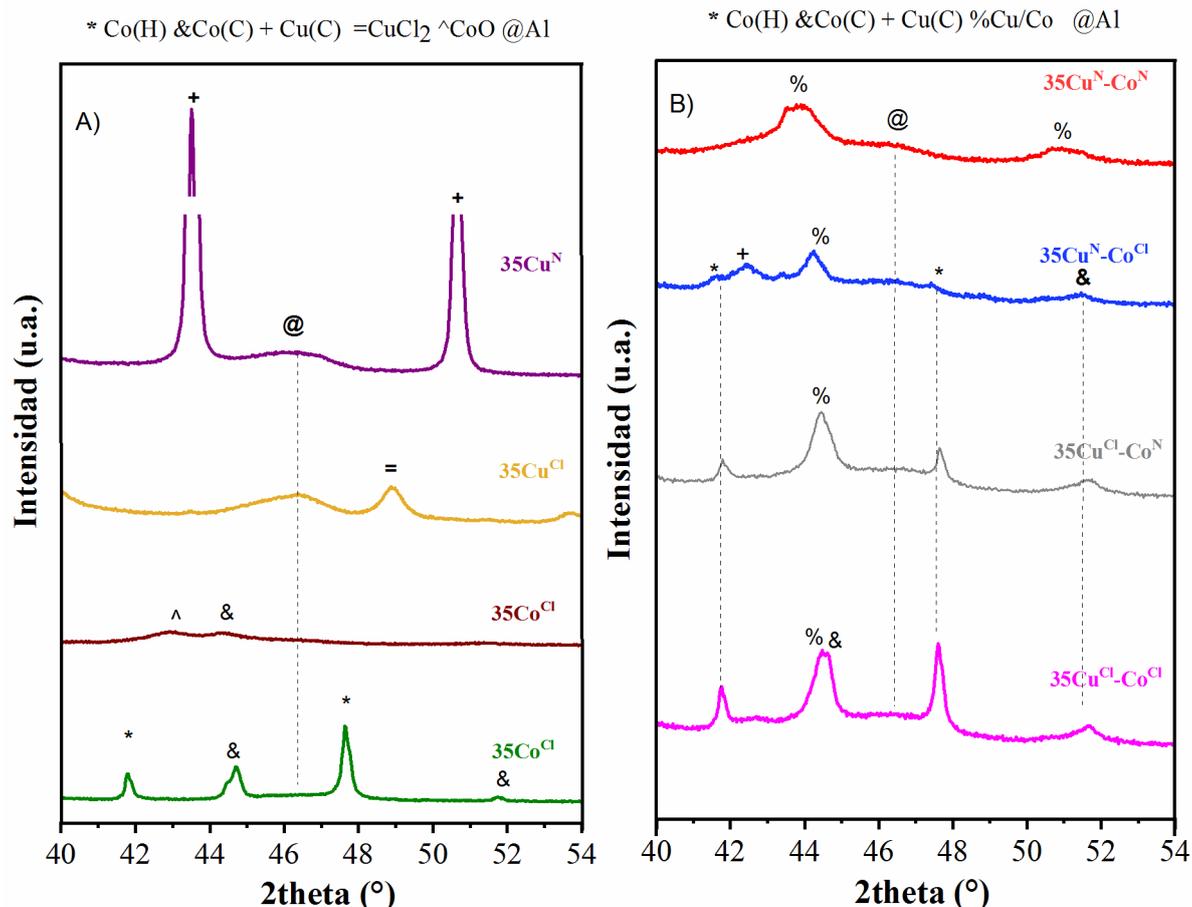
Figura 7. Mecanismo propuesto para el fenómeno de spill-over de hidrógeno en catalizadores bimetalicos Cu-Co (adaptado de [43]).

En la **Figura 8** se muestran los difractogramas obtenidos a partir de DRX. El espectro de difracción del 35Cu^{Cl} (Fig. 8A) manifiesta un único pico que se atribuyen a estructuras amorfas y no cristalinas, correspondiente a especies de CuCl_2 , correlacionándose de esta manera con las conclusiones derivadas de la caracterización mediante TGA, XPS y RTP- H_2 . Para el catalizador 35Cu^{N} , se identificaron señales de difracción para el Cu cristalino únicamente en fase cúbica.

Para el 35Co^{Cl} , se identificaron dos tipos de estructuras cristalinas, la cúbica y la hexagonal. En el catalizador 35Co^{N} , se identificó una señal de difracción correspondiente al Co cúbico y otra señal correspondiente a óxido de cobalto. Se presume que esto se debe a la presencia de especies de CoO , que requieren energías de reducción mayores que las disponibles en el protocolo de síntesis (875 K vs 723 K), tal y como sugieren los resultados de XPS y RTP- H_2 .

Para el catalizador bimetalico $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$ (Figura 8B), los picos detectados pertenecen a fases bimetalicas Cu/Co, al desplazarse el pico hacia posiciones intermedias entre le Cu cúbico y el Co cúbico (en torno a 44.2° en el 2θ), lo cual concuerda con lo discutido anteriormente en los resultados de RTP- H_2 . Además, se confirma el papel limitante del cloruro en la formación de las interacciones Cu/Co, puesto que, en aquellos catalizadores sintetizados con algún precursor cloruro, además de la fase bimetalica Cu/Co, se observan picos de difracción pertenecientes a Co hexagonal y al Co cúbico aislados. La falta de señal de Cu cúbico en los catalizadores $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{N}}$ y $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$, probablemente, se deba a que el tamaño de cristal no supera el límite de detección de 5 nm por parte del equipo de difracción empleado.^[44]

El espectro DRX del $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$, que contiene la mayor cantidad de Cl^- (Tabla 3), muestra que las interacciones Cu/Co están limitadas por la presencia de Cl^- . Por un lado, las fases de cobalto aislado (tanto hexagonal como cúbico) son las más abundantes, y por otro lado, el pico correspondiente a la fase mixta (2θ 44.5°) sufre un desdoblamiento, identificándose un segundo pico asociado al Co en fase cristalina cúbica. Probablemente, esto se atribuye a la presencia de Cl^- , que conduce a una interacción menos íntima que con algún precursor nitrato, donde se puede visualizar un único pico de difracción para la fase mixta.



Fases	2 theta (°)	JPCDS
Cloruro de cobre (CuCl ₂)	48.9	01-079-1635
Cobre cúbico (Cu(C))	43.5	01-085-1326
Cobalto cúbico (Co(C))	44.5	01-088-2325
Óxido de cobalto (CoO)	43.0	01-078-0431
Cobalto hexagonal (Co(H))	41.8	00-005-0727
Fase mixta (Cu (C)/Co(C))	44.2	00-050-1452

Figura 8. Difractogramas, identificación y JPCDS de los catalizadores pertenecientes a la serie 35Cu^x-Co^y.

A partir de los espectros de DRX, se calculó, mediante la ecuación de Scherrer³ el tamaño de los diferentes cristales. El tamaño de la fase cristalina Cu/Co se modifica al incluir un precursor cloruro. En el caso del catalizador 35Cu^N-Co^N, el tamaño de cristal es de 7 nm, significativamente menor al resto de catalizadores bimetalicos de la serie, probablemente por ser más rico en Cu(C)

³ $d = \frac{0.91 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$, donde β es la anchura-media altura del pico de difracción, θ es el ángulo en 2θ del máximo seleccionado y del tamaño de cristal.

de bajo tamaño de cristal (de menos de 5 nm no detectado por el equipo de difracción). El tamaño de cristal de la fase Cu/Co en los catalizadores bimetalicos está entre 11 y 22 nm, probablemente compensado por su riqueza en Co cúbico, que tiene un tamaño de cristal de 31 nm. Esta evidencia está relacionada con el desplazamiento del pico de la fase de Cu/Co hacia posiciones 2 theta más próximas al Co (C) al usar sal cloruro durante la síntesis. Entre los catalizadores bimetalicos con Cl, $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$ presenta la fase Cu/Co más rica en Cu(C). El tamaño de cristal del Co (H) de $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$ y $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{N}}$ está entre 163 y 214 nm, indicativo de una fase cristalina sin una interacción íntima con el Cu.

5.3.2. Efecto de la adición de cloruros a partir del HCl añadido en la etapa de impregnación húmeda

En base a los resultados del efecto de la adición de cloruros sobre la formación selectiva de 2-MF, se adicionó HCl con 0.25, 0.50 o 1.00 M durante la etapa de impregnación húmeda. El efecto del HCl se estudió para los catalizadores preparados a partir de dos sales nitratos, $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$, y a partir de dos cloruros, $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$; dando lugar a las series catalíticas $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}_{[\text{X}]}$ y $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{Co}^{\text{Cl}}_{[\text{X}]}$, siendo [X] la concentración inicial de HCl adicionada. La impregnación ácida con HCl se realizó siguiendo el protocolo de preparación detallado en el capítulo IV de Materiales y métodos, en el apartado 3.2.2. *Síntesis de catalizadores por impregnación ácida con HCl (IA)*.

5.3.2.1. Resultados de actividad

La Figura 9 muestra el efecto de la adición de HCl sobre la conversión de furfural, el rendimiento a los diferentes productos de reacción y la ratio PDHAF/2-MF a 453 K y 30 bar de H_2 . Los catalizadores de la serie $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}_{[\text{X}]}$ muestran conversiones del 100 % en todos los casos (Figura 9A). Los datos de rendimiento a 2-MF muestran una tendencia con forma de volcán con un máximo en el catalizador $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}_{[0.50 \text{ M}]}$, obteniéndose en dicho catalizador un rendimiento a 2-MF del 77.2%. Además, la adición de HCl disminuye drásticamente la ratio PDHAF/2-MF desde 1.26 (sin HCl) hasta 0.05 en todos los catalizadores $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$ modificados con HCl.

La Figura 9B muestra los resultados de actividad de la serie $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{Co}^{\text{Cl}}_{[\text{X}]}$. Se observa una ratio PDHAF/2-MF de aproximadamente 0 para todas las concentraciones de Cl^- , confirmando su importancia para la formación selectiva de 2-MF incluso en cantidades muy pequeñas. La conversión de furfural para $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$ desciende progresivamente desde 100% hasta 50 % a medida que se añade HCl. Asimismo, el rendimiento a 2-MF, también disminuye del 51.5 % (0 M HCl) hasta 10% (1 M HCl). Estos resultados sugieren que existe un contenido óptimo de cloruro en superficie para fomentar la formación de 2-MF.

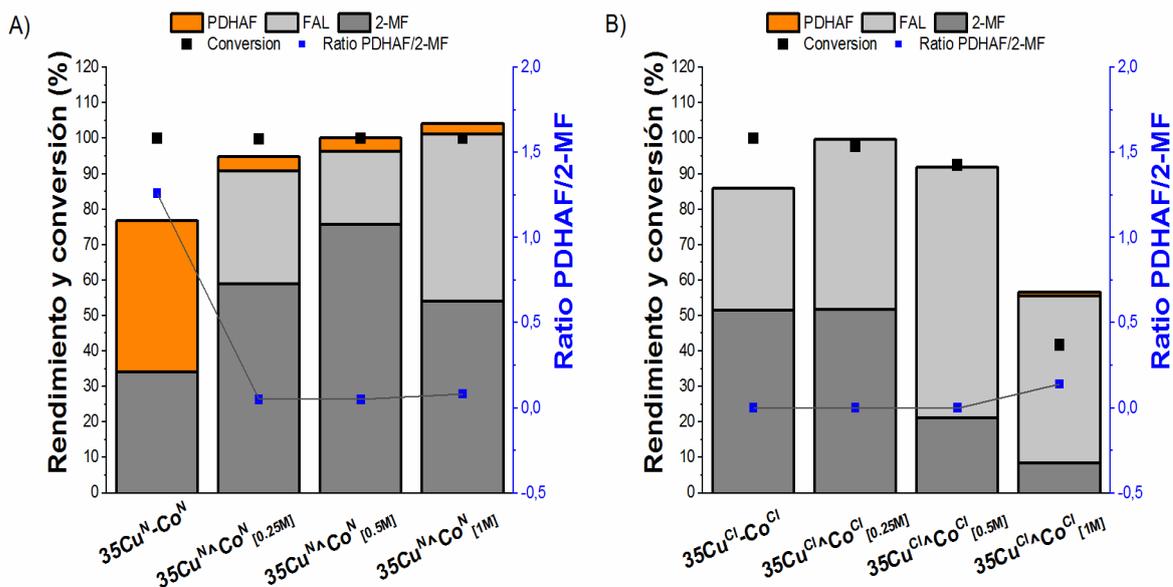


Figura 9. Conversión a 2-MF y distribución de productos, así como la ratio PDHAF/2-MF para los diferentes catalizadores sintetizados mediante impregnación ácida con HCl. En A) se muestran los catalizadores preparados a partir de precursores cloruros (serie 35Cu^{Cl}Co^{Cl}_[X]) y en B) los catalizadores preparados a partir de precursores nitratos (serie 35Cu^NCo^N_[X]). Condiciones de reacción en A) y B): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.5 h de ensayo.

Tabla 4. Relación de condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad con catalizadores impregnados de forma ácida con HCl.

Entrada	Catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	g cat./g FUR	Temp (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)				Ratio PDHAF/2- MF	$S_{2\text{-MF}}$ (%)	Product. ($\text{mol}_{2\text{MF}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$)	BC (%)
					2-MF	FAL	THFA	PDOS ^b				
1	35Cu ^N -Co ^N	0.125	453	100	34.0	0.00	17.6	25.2	1.26	34	7.77	71.3
2	35Cu ^N Co ^N _[0.25M]	0.125	453	99.9	59.9	24.3	0.00	2.77	0.05	60.0	13.7	87.4
3	35Cu ^N Co ^N _[0.5M]	0.125	453	100	77.2	22.0	0.00	3.89	0.05	77.2	17.7	103
4	35Cu ^N Co ^N _[1M]	0.125	453	100	53.2	44.6	0.00	4.03	0.08	53.2	12.2	105
5	35Cu ^{Cl} -Co ^{Cl}	0.125	453	100	51.5	34.3	0.00	0.00	0.00	51.5	11.8	85.8
6	35Cu ^{Cl} Co ^{Cl} _[0.25M]	0.125	453	97.8	51.7	48.1	0.00	0.00	0.00	52.8	11.8	101
7	35Cu ^{Cl} Co ^{Cl} _[0.5M]	0.125	453	92.6	21.2	70.7	0.00	0.00	0.00	22.9	4.83	99.3
8	35Cu ^{Cl} Co ^{Cl} _[1M]	0.125	453	41.7	8.44	47.0	1.24	0.00	0.14	20.3	1.93	114

5.3.2.2. Resultados de caracterización físico-química

El estudio de caracterización se realizó desarrollando las siguientes técnicas: espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (en inglés “*X-ray photoelectron spectroscopy*”, XPS), reducción a temperatura programada (RTP-H₂) desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃).

El análisis mediante XPS confirmó la presencia de Cl⁻ en la transición Cl 2p 3/2 (~ 198 eV) en 35Cu^NCo^N_[X] y 35Cu^{Cl}Co^{Cl}_[X] (Tabla 5). Probablemente, el HCl se haya quimisorbido en la superficie de la γ -alumina, en consonancia con la bibliografía, ya que, en estudios de desorción de HCl en soportes de γ -alúmina,^[25] a temperaturas de desgasificación superiores a 600 K, el contenido total de Cl⁻ no se liberó del soporte, por lo que se concluyó que la alta interacción entre Cl⁻ y la especie de Al. Los resultados de caracterización del apartado anterior, también indicaron la interacción entre los centros metálicos y el Cl, tomando como ejemplo ilustrativo las especies CuCl₂ detectadas por XRD.

En lo que respecta al estado de oxidación de las especies de Cu, se observa que el Cu se encuentra en todos los catalizadores en su estado reducido debido a la ausencia de picos satélites y una energía de ligadura en torno a 933.0 eV.^[45] En cuanto a los estados de oxidación del Co, no se aprecian diferencias entre los catalizadores de estudio. En todos ellos, se observa presencia de Co⁰ a 778.5 eV^[29] y la presencia de especies de Co₂O₃ (Co³⁺) a 782 eV.^[28]

Tabla 5. Energías de ligadura para las distintas especies detectadas en los catalizadores impregnados de forma ácida con HCl.

Resultados de XPS									
Entrada	Catalizador/ γ -Al ₂ O ₃	Be Cu ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Cu ²⁺ 2p 3/2 (eV)	Be Co ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Co ^{x+} 2p 3/2 (eV)	Be Cl 2p 3/2 (eV)	% at. Cl	Ratio Cu ⁰ /Cu ²⁺	Ratio Co ⁰ /Co ^{x+}
1	35Cu ^N -Co ^N	933.2	-	778.7	782.3	-	0.0	TR	1.9
2	35Cu ^N Co ^N _[0.25M]	932.9	-	778.6	782.7	198.5	1.2	TR	1.2
3	35Cu ^N Co ^N _[0.5M]	933.2	-	778.5	782.4	197.8	2.4	TR	1.6
4	35Cu ^N Co ^N _[1M]	933.2	-	778.4	782.5	197.6	3.4	TR	1.2
5	35Cu ^{Cl} -Co ^{Cl}	932.5	-	777.9	782.0	198.0	4.0	TR	1.7
6	35Cu ^{Cl} Co ^{Cl} _[0.25M]	932.1	-	777.6	781.6	198.2	3.5	TR	1.3
7	35Cu ^{Cl} Co ^{Cl} _[0.5M]	932.8	-	778.1	782.4	197.6	3.8	TR	1.1
8	35Cu ^{Cl} Co ^{Cl} _[1M]	932.6	-	777.9	782.2	198.0	5.1	TR	0.5

La Figura 10 muestra la evolución del consumo de H₂ durante los ensayos RTP de 35Cu^NCo^N_[X]. 35Cu^NCo^N_[0.25 M] muestra un desdoblamiento del pico centrado en 440 K en tres señales de reducción (420 K, 460 K, 480 K), que presumiblemente se identifican con la reducción de especies de cobre con diferente grado de interacción con el Co. También se observan señales de reducción a 580 y 650 K, las cuales, se han identificado a especies de Co con menor y mayor interacción por las especies de Cu respectivamente. En 35Cu^NCo^N_[0.5 M] y 35Cu^NCo^N_[1 M] se

observa un consumo marcado de H_2 a 440 K, que se atribuye a la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ sin interacción con el Co. En el caso de la reducción de las especies de Co sucede un hecho similar, ya que, a mayor cantidad de HCl en el medio de impregnación, se define la reducción en un único pico, que termina centrado en torno a 570 K (en el catalizador $35Cu^{N^A}Co^{N_{[1M]}}$), correspondiente a la reducción de Co^{3+} a Co^0 . Se observan cambios significativos al impregnar las sales precursoras en presencia de ácido clorhídrico. Al adicionar HCl, los perfiles de reducción se asemejan a los obtenidos con el catalizador $35Cu^{Cl}-Co^{Cl}$, ver

Figura 6 apartado B, probablemente, debido a la presencia de cloruros superficiales que delimitan la interacción Cu/Co.

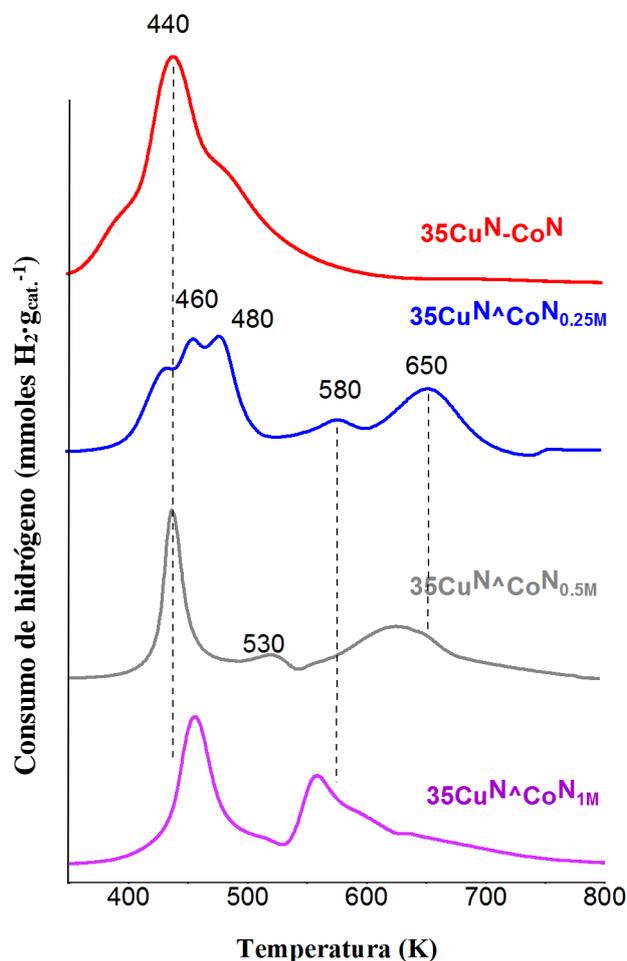


Figura 10. Resultados de RTP- H_2 para los catalizadores de la serie $35Cu^{N^A}Co^{N_{[X]}}$ calcinados a 723 K.

Según lo detallado en el capítulo II del estado del arte, es necesaria la presencia de centros ácidos en el sistema catalítico para favorecer la hidrogenólisis del enlace C(1)-O(2) del FAL para dar lugar a 2-MF. ^[46,47] Por lo tanto, se decidió determinar si la impregnación húmeda en un medio

ácido afectaba a la acidez de los catalizadores resultantes. Tal y como se observa en la Tabla 6, no se aprecia una tendencia clara entre la adición de HCl durante la impregnación y la acidez total de los catalizadores. Este valor oscila entre 0.50 y 0.73 mmol NH₃·g⁻¹·cat⁻¹.

Tabla 6. Resultados de DTP-NH₃ de los catalizadores impregnados de forma ácida.

Entrada	Catalizador	Centros ácidos (mmoles NH ₃ ·g ⁻¹ ·cat ⁻¹)			Total
		Débiles (< 473 K)	Medios (473-673 K)	Fuertes (> 673 K)	
1	35Cu ^N -Co ^N	0.01	0.45	0.15	0.62
2	35Cu ^N Co ^N _[0.25M]	0.02	0.48	0.10	0.60
3	35Cu ^N Co ^N _[0.5M]	0.04	0.60	0.10	0.73
4	35Cu ^{Cl} -Co ^{Cl} _[0.25M]	0.10	0.40	0.08	0.50
5	35Cu ^{Cl} Co ^{Cl} _[0.5M]	0.04	0.53	0.08	0.65

5.3.3. Efecto de la adición de compuestos clorados al medio de reacción

5.3.3.1. Ensayos de actividad

El tercer método de adición de cloruros estudiado fue la adición directa de moléculas cloradas al medio de reacción. Se estudió la actividad del catalizador libre de cloruros, 35Cu^N-Co^N, a 0.125 g FUR·g cat⁻¹, 453 K y 500 rpm de agitación en presencia de diclorometano (DCM) en diferentes relaciones molares de DCM/FUR de 6·10⁻², 6·10⁻³ y 6·10⁻⁴, y de HCl, con una relación molar HCl/FUR de 6·10⁻³.

Los resultados de conversión de FUR y rendimientos se muestran en la Figura 11 y se resumen en la Tabla 7. Se observa la influencia de los compuestos clorados en la actividad de 35Cu^N-Co^N incluso a concentraciones bajas de cloruros. La adición de DCM afecta al rendimiento a 2-MF y a la ratio PDHAF/2-MF; al adicionar una relación DCM/FUR de 6·10⁻⁴ y 6·10⁻³ aumenta el rendimiento a 2-MF hasta el 44.0 y 42.7 % respectivamente, y no se detecta PDHAF, siguiendo la tendencia general de los catalizadores discutidos en los apartados anteriores. Sin embargo, a concentraciones de DCM altas (DCM/FUR, 6·10⁻²), el rendimiento a 2-MF desciende bruscamente hasta el 4.11 %, y la conversión disminuye del 100 al 18.9 %. Estos resultados sugieren, de nuevo, que hay una proporción de cloruros óptima para fomentar la formación de 2-MF. El descenso en la actividad del catalizador también puede deberse a la competencia por los centros activos entre los compuestos furánicos y el DCM.

Al adicionar HCl, con una relación HCl/FUR de 6·10⁻³ se produjo una disminución tanto del rendimiento a 2-MF como de la conversión. Este hecho, se podría deber a que la reacción de hidrogenación del FUR en condiciones ligeramente ácidas, en presencia de protones H⁺, puede llevar a la formación de resinas de alto peso molecular^[48] (*vida supra* Figura 1), que al depositarse sobre los centros activos los desactivan.

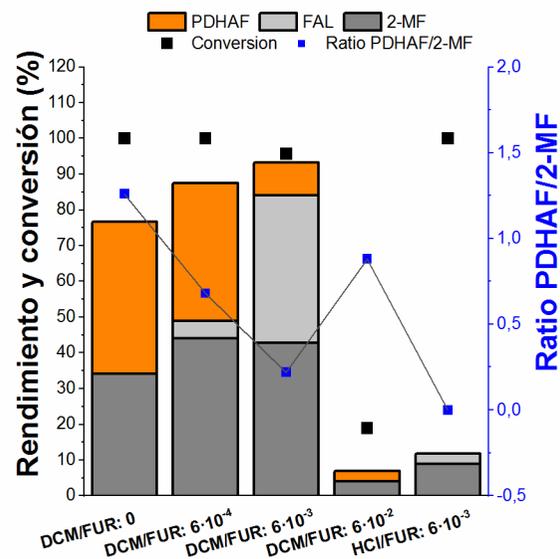


Figura 11. Influencia de la presencia de compuestos clorados (DCM o HCl) en la conversión a 2-MF, distribución de productos y la ratio PDHAF/2-MF para 35Cu^N-Co^N. Condiciones de reacción: disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.5 h de ensayo.

Tabla 7. Relación de condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad con la adición de compuestos clorados directamente en el medio de reacción.

Entrada	Catalizador / γ -Al ₂ O ₃	g cat./g FUR	Temp (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)				Ratio PDHAF/2- MF	S _{2-MF} (%)	Product. (mol _{2MF} ·kg ⁻¹ _{cat} ·h ⁻¹)	BC ^a (%)
					2-MF	FAL	THFA	PDOS				
1	35Cu ^N -Co ^N	0.125	453	100	34.0	0.00	17.6	25.2	1.26	34.0	7,77	71.3
2	35(Cu ^N ^Co ^N) DCM/FUR: 6·10 ⁻²	0.125	453	18.9	4.11	0.00	0.00	2.80	0.68	21.7	0.93	88.0
3	35(Cu ^N ^Co ^N) DCM/FUR: 6·10 ⁻³	0.125	453	95.7	42.7	41.3	0.00	9.30	0.22	44.6	9.76	95.9
4	35(Cu ^N ^Co ^N) DCM/FUR: 6·10 ⁻⁴	0.125	453	100	44.0	4.91	20.4	18.2	0.88	44.0	10.1	87.5
5	35(Cu ^N ^Co ^N) HCl/FUR: 6·10 ⁻³	0.125	453	100	8.88	2.92	0.00	0.00	0.00	8.88	2.03	76.4

5.3.3.2. Caracterización físico-química

El estudio de caracterización físico-química de los catalizadores recuperados del medio de reacción se ha dividido en: resultados de termogravimetría (en inglés “*thermogravimetric analysis*”, TGA) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (en inglés “*X-ray photoelectron spectroscopy*”, XPS).

En la Figura 12, se muestran los resultados de TGA para el catalizador 35Cu^N-Co^N pre-calcinado (apartado A) y usado con HCl en el medio de reacción (HCl/FUR: 2·10⁻³) (apartado B). No se observa una pérdida de peso apreciable para el 35Cu^N-Co^N pre-calcinado. Sin embargo, el catalizador usado muestra una pérdida de peso significativa, con el máximo situado en torno a los 510 K. Dicha pérdida de peso puede deberse al efecto combinado de la descomposición de los productos de condensación formados en el medio ácido y, además, a la desorción de cloruros superficiales derivados de la adición de HCl que se han depositado en la superficie del catalizador. Se confirma, por lo tanto, que en presencia de HCl en el medio de reacción se fomentan las reacciones de condensación que producen la desactivación de los centros activos del catalizador.

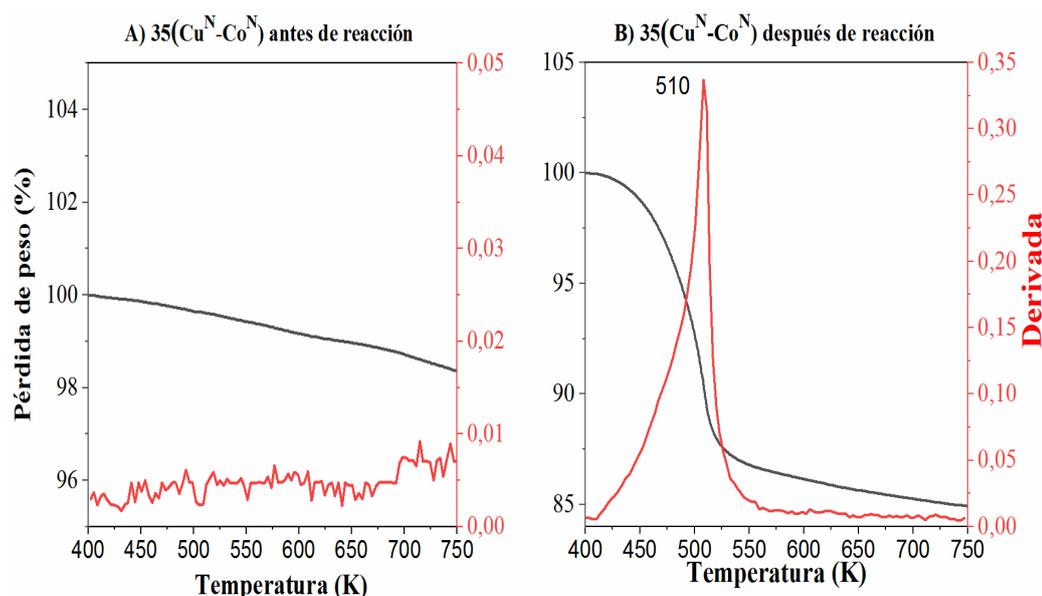


Figura 12. Resultados de TGA de A) el catalizador 35(Cu^N-Co^N) antes de reacción y B) el catalizador después de reacción. Condiciones: 50 ml/min de aire hasta 1073 K.

A partir de los resultados de XPS (Tabla 8) se observa que, en todos los catalizadores usados, se detecta un pico identificado como Cl⁻ en la transición 2p 3/2 en torno a 198 eV, confirmándose la alta afinidad del cloruro por superficies ricas en Cu y Co.^[26] Por lo tanto, el DCM y el HCl son donadores de cloruro efectivos. Como era de esperar, en el caso de los experimentos llevados a cabo con DCM en el medio de reacción, la cantidad de cloruro superficial aumenta a medida que se añade DCM. En el caso del estado de oxidación de las especies Cu y Co, no se detectan especies reducidas para ninguno de los catalizadores usados. Por un lado, la presencia de cloruro en la

superficie del catalizador puede ser responsable de la oxidación de los centros metálicos. Por otro lado, no se puede descartar que, durante el proceso de filtrado y secado de los catalizadores tras la reacción, se produjese una oxidación superficial.

Tabla 8. Resultados de XPS del catalizador 35Cu^N-Co^N usado al adicionar diferentes cantidades de compuestos clorados en el medio de reacción

Resultados de XPS									
Entrada	Catalizador	Be Cu ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Cu ²⁺ 2p 3/2 (eV)	Be Co ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Co ²⁺ 2p 3/2 (eV)	Be Cl 2p 3/2 (eV)	% at. Cl	Ratio Cu ⁰ /Cu ²⁺	Ratio Co ⁰ /Co ²⁺
1	35Cu ^N -Co ^N	933.2	-	778.7	782.3	-	0.00	TR	1.90
2	35(Cu ^N ^Co ^N) DCM/FUR: 6·10 ⁻²	-	935.0	-	782.0	198.3	2.40	0.00	0.00
3	35(Cu ^N ^Co ^N) DCM/FUR: 6·10 ⁻³	-	934.2	-	781.3	197.5	1.30	0.00	0.00
4	35(Cu ^N ^Co ^N) DCM/FUR: 6·10 ⁻⁴	-	933.6	-	781.9	198.1	0.50	0.00	0.00
5	35(Cu ^N ^Co ^N) HCl/FUR: 2·10 ⁻³	-	933.8	-	781.9	198.2	1.10	0.00	0.00

5.4. Discusión de los ensayos catalíticos y el efecto de los cloruros

Los resultados de actividad (tanto rendimiento a 2-MF como conversión catalítica) mostraron la influencia negativa de los precursores de cloruro en la capacidad hidrogenante de catalizadores monometálicos respecto a los sintetizados a partir de nitratos. Este efecto es más marcado para el Cu, ya que la conversión cae de 100 % (35Cu^N) hasta 10% (35Cu^{Cl}). La baja actividad de 35Cu^{Cl} se debe a i) la formación de especies CuCl₂ con bajo punto de fusión, y por lo tanto alta movilidad superficial,^[18] sinterizando los centros activos de Cu, ii) la presencia de Cl⁻, que afecta a la reducción del Cu, que se produce a más altas temperaturas en el 35Cu^{Cl}, disminuyendo la proporción de especies de Cu⁰. Las medidas de XPS de 35Cu^{Cl} reducido no detectaron Cu metálico, confirmando lo discutido anteriormente. Por lo tanto, en el caso del cobre, la fase activa parece ser el Cu⁰. En los catalizadores 35Co^N y 35Co^{Cl}, se observó un efecto similar pero menos marcado, ya que, al sintetizarse a partir de un cloruro, la caída de la conversión es del 100 % al 72.0 %. En este caso, la presencia del cloruro mejora la reducibilidad de las especies de Co al detectarse especies de Co⁰ en el 35Co^{Cl}. Sin embargo, 35Co^N no presenta Co⁰ y produce un rendimiento 2-MF mayor que 35Co^{Cl}, indicativo de la relevancia de especies de Co parcialmente reducidas en catálisis. A pesar de presentar una menor actividad hidrogenante, tanto 35Cu^{Cl} como 35Co^{Cl} son más selectivos a 2-MF que 35Cu^N como 35Co^N, sugiriendo el papel del cloruro en la modificación electrónica del metal.

Todos los catalizadores bimetalicos preparados lograron un mayor rendimiento a 2-MF que los monometálicos, indicativo de un efecto sinérgico entre ambos metales. En relación a la sal precursora cloruro o nitrato, éstas también afectan a la capacidad hidrogenante y a la ratio PDHAF/2-MF. 35Cu^N-Co^N presenta la mayor capacidad hidrogenante entre los catalizadores

bimetalicos. Estos resultados indican que la alta interacción Cu/Co fomenta la capacidad de hidrogenación del catalizador, pero no la selectividad hacia la hidrogenólisis del enlace (C)1-(O)1H del FAL para producir 2-MF.

La incorporación de cloruro en catalizadores bimetalicos disminuye la capacidad hidrogenante del catalizador, pero, al mismo tiempo, también la ratio PDHAF/2-MF, que se sitúa en valores cercanos a cero, lo que genera un aumento en el rendimiento y selectividad a 2-MF. La presencia de cloruros en el catalizador afecta a las interacciones Cu/Co, tal y como se confirmó en el RTP-H₂ y DRX. En aquellos catalizadores con algún precursor cloruro, se delimitó la interacción Cu/Co, manifestándose tres picos de reducción en el RTP-H₂; los extremos pertenecientes al Cu y Co sin alto grado de interacción, y el central a una fase Cu/Co. A partir de DRX, se confirmó que la presencia de cloruros delimita la interacción Cu/Co, ya que, se dio un desplazamiento del pico de difracción identificado como fase Cu/Co hacia posiciones 2-theta más próximas al Co(C), siguiendo el siguiente orden decreciente de proximidad al cobalto cúbico, $35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{Cl}} > 35\text{Cu}^{\text{Cl}}\text{-Co}^{\text{N}} > 35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$. Para dichos catalizadores, los rendimientos hacia 2-MF fueron del 51.5, 56.5 y 61.5 %. En resumen, los resultados indican que una cierta interacción Cu-Co es necesaria para fomentar la hidrogenólisis del grupo hidroxilo del FAL. Los resultados de XPS mostraron que la fase de alta interacción de los catalizadores bimetalicos Cu-Co se podría dar entre Cu totalmente reducido y Co parcialmente reducido.

Destacar que, de todos los catalizadores sintetizados, aquel en el que se obtiene un mayor rendimiento a 2-MF es el $35\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{Cl}}$, es decir, aquel sintetizado a partir de nitrato de cobre y cloruro de cobalto. Este hecho, se puede deber a que es el catalizador que, al prepararse a partir de un precursor de nitrato de Cu, carece de las fases CuCl_2 que inactivan los centros de Cu y dificultan la reducción de los mismos, determinando la importancia de la disponibilidad de los centros activos de Cu^0 . A su vez, el cloruro proveniente del precursor de Co, favorece la selectividad hacia la formación de 2-MF. Además, como se observa en la

Figura 6, manifiesta un pico de reducción de una fase mixta Cu/Co, la cual, potencia la capacidad de hidrogenación del catalizador, pero en este caso, de forma selectiva por la presencia de Cl. La combinación de ambos efectos, permiten la síntesis de un catalizador altamente selectivo a 2-MF, con un rendimiento y selectividad del 61.5 %, una ratio PDHAF/2-MF de 0.00 y una productividad de $14.0 \text{ mol}_{2\text{-MF}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Los resultados obtenidos con el segundo método de adición de cloruros, la impregnación ácida de las sales precursoras, mostraron que la concentración de HCl afecta a la actividad y selectividad del catalizador. Mediante TPD-NH₃ se confirmó que la acidez de los catalizadores no se ve afectada de forma significativa por la presencia del ácido fuerte durante la síntesis. No obstante, los resultados de XPS sí que mostraron un aumento del cloruro superficial a mayores

concentraciones de HCl. Por lo tanto, parece que existe un óptimo de cloruros en la superficie del catalizador para que se fomente la hidrogenólisis del grupo hidroxilo del FAL. Para bajas concentraciones de HCl (0.25 y 0.50 M) se fomentó el rendimiento a 2-MF. No obstante, cuando el catalizador se preparó en una disolución de HCl 1.00 M, el rendimiento disminuyó.

La Figura 13A muestra la relación entre el porcentaje atómico de Cl⁻ (wt.Cl%) y el rendimiento a 2-MF para catalizadores sintetizados con diferente precursor o en función de diferentes concentraciones de HCl. Se observa una distribución de datos en forma de volcán, con un máximo para $^{35}\text{Cu}^{\text{N}}\text{Co}^{\text{N}}_{[0.5\text{M}]}$ a que contiene 2.4 wt.Cl% y un rendimiento a 2-MF de 77.20 % y una productividad de 17.7 mol de mol_{2-MF}·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹. La Figura 13. B muestra la relación entre wt.Cl% y la ratio PDHAF/2-MF. Se observa cómo a partir de un contenido mínimo de cloruros la ratio es prácticamente cero, lo que confirma el papel determinante de los cloruros en inhibir la ruta de hidrogenación del anillo furánico.

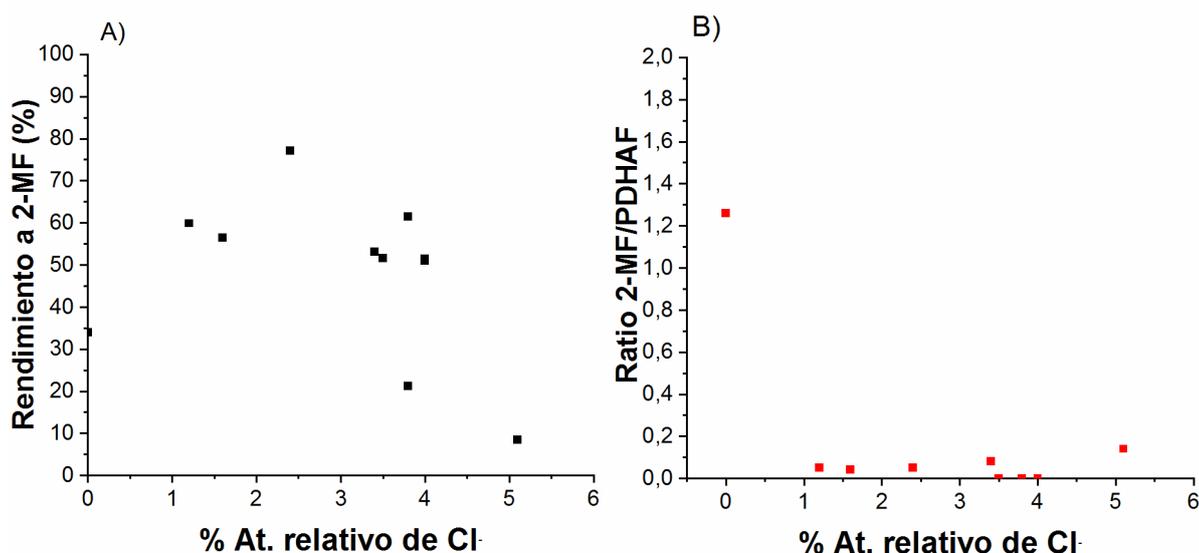


Figura 13. En el apartado A) Relación entre rendimiento a 2-MF y el porcentaje atómico relativo de Cl⁻ y en el apartado B) se muestra la relación entre la ratio 2-MF/PDHAF y el porcentaje atómico de cloruros.

En el caso del efecto de la adición HCl en el medio de reacción, se fomentan las reacciones de condensación en un medio ácido, demostrado mediante el TGA del catalizador $^{35}\text{Cu}^{\text{N}}\text{-Co}^{\text{N}}$ usado, y la formación de compuestos pesados desactivan los centros activos. Es posible que el efecto del cloruro en la síntesis de 2-MF sea más lento respecto a la pérdida de actividad derivada del bloqueo de centros activos por compuestos de condensación pesados. En el caso del DCM, pequeñas cantidades en el medio de reacción lograron mejorar el rendimiento a 2-MF respecto al catalizador en ausencia de compuestos clorados en el medio de reacción. Al actuar como donador de Cl⁻, se enriqueció la superficie del catalizador de cloruros, y se logró inhibir las reacciones de

hidrogenación del anillo furánico. No obstante, el aumento fue menor al observado con las anteriores técnicas de adición de cloruros, lo que puede asociarse a la competencia por centros activos entre el DCM y el FUR/FAL.

Los datos catalíticos y de caracterización permiten proponer un mecanismo de hidrogenación de FAL sobre centros activos Cu⁰-CoO_x, en función del contenido de cloruros en la superficie (Figura 14). Los centros de Cu⁰ tienen mayor afinidad por el grupo hidroxilo de FAL,^[49] pero las fuerzas repulsivas entre los electrones desapareados del oxígeno del anillo furánico y el Cu⁰ conllevan a interacciones demasiado débiles para permitir la hidrogenólisis del grupo hidroxilo. Por lo tanto, se requiere de centros de Co parcialmente reducido, que podrían actuar como centros de adsorción del sistema conjugado del FAL, al tener mayor afinidad por enlaces C=C,^[11,50] y, gracias al carácter oxofílico de las especies de Co, reforzar la interacción entre el oxígeno del grupo alcohol del FAL y la superficie del catalizador.^[51]

En ausencia de cloruros (catalizador 35Cu^N-Co^N), la disposición de la molécula de FAL puede ser paralela respecto a la superficie del catalizador (Figura 14, apartado 1)), lo que favorece tanto la hidrogenólisis del grupo hidroxilo, para dar 2-MF, como las reacciones de hidrogenación del anillo furánico. La incorporación de cloruros podría reducir la afinidad del Co por los enlaces C=C, y, por lo tanto, inclinando la molécula de FAL adsorbido respecto a la superficie activa (Figura 14, apartado 2)), . Esta configuración hace que las reacciones de hidrogenación del anillo furánico se vean limitadas en favor de la reacción de hidrogenólisis del grupo alcohol del FAL para dar 2-MF. La presencia de una cantidad de cloruros superior al contenido óptimo (2.5 % atómico de cloro superficial) supone la inclinación excesiva de la molécula de FAL en el plano perpendicular (Figura 14, apartado 3)), distanciando el anillo furánico del FAL de la superficie activa, lo que limita la formación de 2-MF y PDHAF y, por otro lado, podría ejercer un efecto envenenador sobre la mayor parte de centros activos.

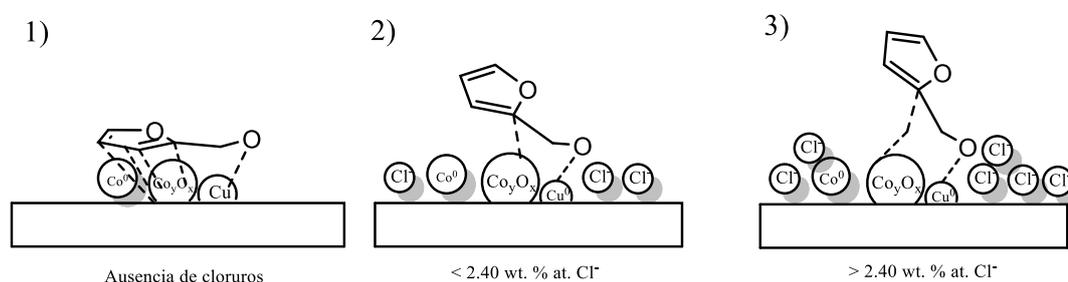


Figura 14. Mecanismo de adsorción propuesto para el FAL en centros activos Cu⁰-CoO_x en función del porcentaje atómico de cloruros en la superficie del catalizador.

5.5. Conclusiones

Tras la discusión de los resultados obtenidos en el presente capítulo, se ha demostrado que el contenido de cloruros determina el grado de formación de 2-metilfurano mediante la hidrogenación del furfural en catalizadores bimetalicos Cu-Co/Al₂O₃, ya que, modifica el grado de inclinación del anillo furánico del alcohol furfúrico respecto a la superficie activa del catalizador. Además, se ha demostrado que existe un contenido óptimo de cloruro superficial, de aproximadamente el 2.40 %, por encima del cual los centros activos se modificarían en exceso o incluso se podrían llegar a envenenar los centros activos, limitando la formación del compuesto de interés.

En cuanto a los métodos de adición de cloruros en catalizadores bimetalicos Cu-Co soportados sobre γ -Al₂O₃, por un lado, la adición de cloruros a partir de la sal precursora y en el medio de impregnación de las sales precursoras sobre el soporte de alúmina, se postulan como alternativas óptimas para la mejora de catalizadores bimetalicos Cu-Co/ γ -Al₂O₃ para la síntesis de 2-metilfurano, obteniéndose el máximo rendimiento a 2-metilfurano en el catalizador 35Cu^NCo^N_[0.50 M], del 77.2 %. Por otro lado, la adición de compuestos clorados directamente al medio reaccionante no se postula como una buena alternativa para la mejora de la síntesis de 2-metilfurano, probablemente, debido al establecimiento de reacciones de competencia entre dichos compuestos y los compuestos furánicos sobre los centros activos de formación de 2-metilfurano o al bloqueo de las fases activas por la deposición de compuestos de alto peso molecular.

5.6. Bibliografía

- [1] Z. Fu, Z. Wang, W. Lin, W. Song, S. Li, *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *547*, 248–255.
- [2] M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, P. Adomeit, J. Klankermayer, *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 5549–5561.
- [3] E. Christensen, J. Yanowitz, M. Ratcliff, R. L. McCormick, *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 4723–4733.
- [4] H. Bayraktar, *Renew. Energy* **2005**, *30*, 1733–1747.
- [5] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.
- [6] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 663–676.
- [7] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *437–438*, 104–111.
- [8] Y. Wang, D. Zhao, D. Rodríguez-Padrón, C. Len, *Catalysts* **2019**, *9*, DOI 10.3390/catal9100796.
- [9] I. Gandarias, S. García-Fernández, I. Obregón, I. Agirrezabal-Telleria, P. L. Arias, *Fuel*

Process. Technol. **2018**, *178*, 336–343.

- [10] W. Gong, C. Chen, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 9984–9991.
- [11] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *132*, 313–324.
- [12] K. Yan, A. Chen, *Fuel* **2014**, *115*, 101–108.
- [13] **1986**, *27*, 313–323.
- [14] G. I. Straguzzi, H. R. Aduriz, C. E. Gigola, *J. Catal.* **1980**, *66*, 171–183.
- [15] Ø. Borg, N. Hammer, B. C. Enger, R. Myrstad, O. A. Lindvg, S. Eri, T. H. Skagseth, E. Rytter, *J. Catal.* **2011**, *279*, 163–173.
- [16] A. Paredes-Nunez, D. Lorito, Y. Schuurman, N. Guilhaume, F. C. Meunier, *J. Catal.* **2015**, *329*, 229–236.
- [17] M. Kiskinova, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1981**, *108*, 64–76.
- [18] M. V. Twigg, M. S. Spencer, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *212*, 161–174.
- [19] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, *277*, 1–13.
- [20] K. Xiong, W. Wan, J. G. Chen, *Surf. Sci.* **2016**, *652*, 91–97.
- [21] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.
- [22] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.
- [23] R. M. Bailliard-Letournel, A. J. Gomez Cobo, C. Mirodatos, M. Primet, J. A. Dalmon, *Catal. Letters* **1989**, *2*, 149–156.
- [24] A. Hugon, N. El Kolli, C. Louis, *J. Catal.* **2010**, *274*, 239–250.
- [25] R. R. Bailey, J. P. Wightman, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *70*, 112–123.
- [26] **N.d.**
- [27] N. S. McIntyre, D. D. Johnston, L. L. Coatsworth, R. D. Davidson, J. R. Brown, *Surf. Interface Anal.* **1990**, *15*, 265–272.
- [28] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 855–861.
- [29] N. S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208–2213.
- [30] V. Hayez, A. Franquet, A. Hubin, H. Terryn, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 876–879.
- [31] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, R. Dragone, P. Porta, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 39–48.
- [32] Z. Liu, X. Li, J. Y. Lee, T. B. Bolin, *Chem. Eng. J.* **2015**, *275*, 1–7.
- [33] G. Leofanti, A. Marsella, B. Cremaschi, M. Garilli, C. Lamberti, A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, P. Fiscaro, G. Berlier, et al., *J. Catal.* **2001**, *202*, 279–295.
- [34] G. C. Bond, S. N. Namijo, J. S. Wakeman, *J. Mol. Catal.* **1991**, *64*, 305–319.
- [35] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.
- [36] C. Nguyen-Huy, J. Lee, J. H. Seo, E. Yang, J. Lee, K. Choi, H. Lee, J. H. Kim, M. S. Lee, S. H. Joo, et al., *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *583*, 117125.
- [37] D. Cosimo, C. R. Apesteguia, **1992**, *15*, 383–394.
- [38] D. Vargas-Hernández, J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, M. A. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca, P.

- Maireles-Torres, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 383–384, 106–113.
- [39] G. Leofanti, A. Marsella, B. Cremaschi, M. Garilli, A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, P. Fisticaro, C. Prestipino, F. Villain, et al., *J. Catal.* **2002**, 205, 375–381.
- [40] S. Deng, W. Chu, H. Xu, L. Shi, L. Huang, *J. Nat. Gas Chem.* **2008**, 17, 369–373.
- [41] L. Zhang, X. Yao, Y. Lu, C. Sun, C. Tang, F. Gao, L. Dong, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 509, 334–345.
- [42] J. Wang, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov, Y. Wang, *J. Catal.* **2012**, 286, 51–61.
- [43] Z. Wang, N. Kumar, J. J. Spivey, *J. Catal.* **2016**, 339, 1–8.
- [44] P. Biswas, J. H. Lin, J. Kang, V. V. Guliants, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 475, 379–385.
- [45] M. Romand, M. Roubin, J. P. Deloume, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1978**, 13, 229–242.
- [46] X. Yang, X. Xiang, H. Chen, H. Zheng, Y. W. Li, Y. Zhu, *ChemCatChem* **2017**, 9, 3023–3030.
- [47] Y. Wang, Y. Miao, S. Li, L. Gao, G. Xiao, *Mol. Catal.* **2017**, 436, 128–137.
- [48] S. Xia, Y. Li, Q. Shang, C. Zhang, P. Ma, *Trans. Tianjin Univ.* **2016**, 22, 202–210.
- [49] D. Vargas-hernández, J. M. Rubio-caballero, J. Santamaría-gonzález, R. Moreno-tost, *Journal Mol. Catal. A, Chem.* **2014**, 383–384, 106–113.
- [50] L. Gavilà, A. Lähde, J. Jokiniemi, M. Constanti, F. Medina, E. del Río, D. Tichit, M. G. Álvarez, *ChemCatChem* **2019**, 11, 4944–4953.
- [51] C. Wang, J. Luo, V. Liao, J. D. Lee, T. M. Onn, C. B. Murray, R. J. Gorte, *Catal. Today* **2018**, 302, 73–79.

5.7. Apéndices

Tabla 1A. Resultados de ICP-OES para los catalizadores impregnados con diferentes precursores y mediante impregnación ácida.

Resultados de ICP-OES					
Entrada	Catalizador / γ -Al ₂ O ₃	Cu (% wt/wt)	Co (% wt/wt)	Ratio real Cu:Co	Cu+Co real
1	35Cu ^{Cl}	20.2	0.00	-	20.2
2	35Cu ^N	25.0	0.00	-	25.0
3	35Cu ^N -Co ^N	15.5	16.4	0.94	31.9
4	35Cu ^{Cl} -Co ^N	15.4	15.9	0.97	31.3
5	35Cu ^N -Co ^{Cl}	16.3	15.2	1.07	31.5
6	35Cu ^{Cl} -Co ^{Cl}	13.3	13.0	1.18	26.0
7	35Co ^N	0.00	33.9	-	33.9
8	35Co ^{Cl}	0.00	25.6	-	25.6
9	35Cu ^N ^Co ^N _[0.25M]	18.4	15.6	1.18	34.0
10	35Cu ^N ^Co ^N _[0.5M]	19.0	15.7	1.21	34.7
11	35Cu ^N ^Co ^N _[1M]	18.5	16.5	1.12	35.0
12	35Cu ^{Cl} ^Co ^{Cl} _[0.25M]	17.5	15.1	1.16	32.6
13	35Cu ^{Cl} ^Co ^{Cl} _[0.5M]	16.2	14.3	1.13	30.5
14	35Cu ^{Cl} ^Co ^{Cl} _[1M]	17.8	14.6	1.21	32.4

Capítulo VI

Estudio de la naturaleza de los centros activos Cu-Co en la actividad y selectividad a 2-MF en catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabla de contenidos

Lista de acrónimos	198
Nomenclatura catalítica	200
6.1. Resumen	202
6.2. Introducción	202
6.3. Resultados y discusión	203
6.3.1. Efecto de la ratio metálica Cu:Co en el rendimiento a 2-MF en catalizadores con un contenido nominal del 35 % en peso.....	204
6.3.1.1. Resultados de actividad.....	204
6.3.1.2. Resultados de la caracterización físico-química	209
6.3.2. Efecto de la carga metálica en el rendimiento a 2-MF para catalizadores con una ratio Cu:Co de 1.....	215
6.3.2.1. Resultados de actividad.....	215
6.3.2.2. Resultados de la caracterización físico-química	217
6.3.3. Efecto del orden de impregnación del catalizador 35 Cu-Co con ratio Cu:Co de 1	220
6.3.3.1. Resultados de actividad.....	220
6.3.3.2. Caracterización físico-química	222
6.3.4. Discusión de las fases activas para la formación de 2-MF y posible mecanismo de formación de 2-MF.....	227
6.4. Conclusiones	229
6.5. Bibliografía	230

Lista de acrónimos

2-MF	2-metilfurano
2-MTHF	2-Metiltetrahidrofurano
2-PRO	2-propanol
BC	Balance de carbono
CG	Cromatografía de gases
Co-I	Co-impregnación
CPO	Ciclopentanona
DCT	Detector de conductividad térmica
DIL	Detector de ionización a la llama
EDX	Análisis dispersivo de rayos X.
EM	Espectrometría de masas
FAL	Alcohol furfurílico
FUR	Furfural
ICP-OES	Espectrometría de emisión atómica
IH	Impregnación húmeda
I-Sec	Impregnación secuencial
PDHAF	Productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico
PDO	Pentanodiol
S	Selectividad
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
RTP	Reducción a temperatura programada
DRX	Difracción de rayos X
THFA	Alcohol tetrahidrofurfurílico
X	Conversión
Y	Rendimiento

Nomenclatura catalítica

Entrada	Contenido metálico (%)	Metales	Ratio molar	Precusores	Tipo de impregnación	Condiciones de calcinación	Condiciones de pre-reducción	Nomenclatura
1	35	Cu	1:0	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Cu
2	35	Cu+Co	2:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35(Cu-Co)_[2:1]
3	35	Cu+Co	1:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35(Cu-Co)_[1:1]
4	35	Cu+Co	1:2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35(Cu-Co)_[1:2]
5	35	Co	0:1	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35Co
6	35	Cu+Co	1:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Impregnación secuencial 1°Cu y 2°Cu	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35(Cu@Co)_[1:1]
7	35	Cu+Co	1:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Impregnación secuencial 1°Cu y 2°Cu	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	35(Co@Co)_[1:1]
8	10	Cu+Co	1:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	10(Cu-Co)_[1:1]
9	22.5	Cu+Co	1:1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co-impregnación húmeda	Isoterma: 723 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 723 K-1 h Rampa: 10 K·min ⁻¹	22.5(Cu-Co)_[1:1]

6.1. Resumen

En el presente capítulo, se discuten los resultados obtenidos tras el estudio de las variables que pueden afectar a las interacciones Cu-Co en catalizadores bimetálicos soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y su posible efecto sobre la hidrogenación selectiva del furfural a 2-metilfurano. El mayor rendimiento a 2-metilfurano (93.8 %) se alcanzó en un catalizador con un contenido metálico nominal total del 35 % y una ratio molar de Cu:Co de 1, por lo que se confirmó como la ratio molar óptima para la formación del producto de interés. Además, se confirmó la relevancia de las interacciones Cu-Co en la formación selectiva de dicho producto, y se estableció una correlación entre el consumo de hidrogeno asociado a la formación de la fase de alta interacción Cu-Co, y el rendimiento a 2-metilfurano.

6.2. Introducción

Tal y como se detalla en el capítulo I de introducción, el 2-metilfurano (2-MF) es un compuesto derivado de la biomasa, de gran interés debido al amplio abanico de aplicaciones que tiene, entre las que destaca, su empleo como aditivo de la gasolina en los motores de combustión actuales.^[1-3]

El 2-MF se puede obtener a partir de la hidrogenación del furfural (FUR, Figura 1), cuyas rutas de reacción y principales productos de reacción se describieron con detalle en el capítulo V de la presente tesis doctoral. Recordar que el primer paso de la reacción es la hidrogenación del FUR a alcohol furfúrico (FAL). Los productos derivados de la hidrogenación del anillo furánico, alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA), 1,5-pentanodiol (1,5-PDO) y las ciclopentanonas (CPO), se han agrupado bajo el nombre de PDHAF para facilitar la discusión de resultados.

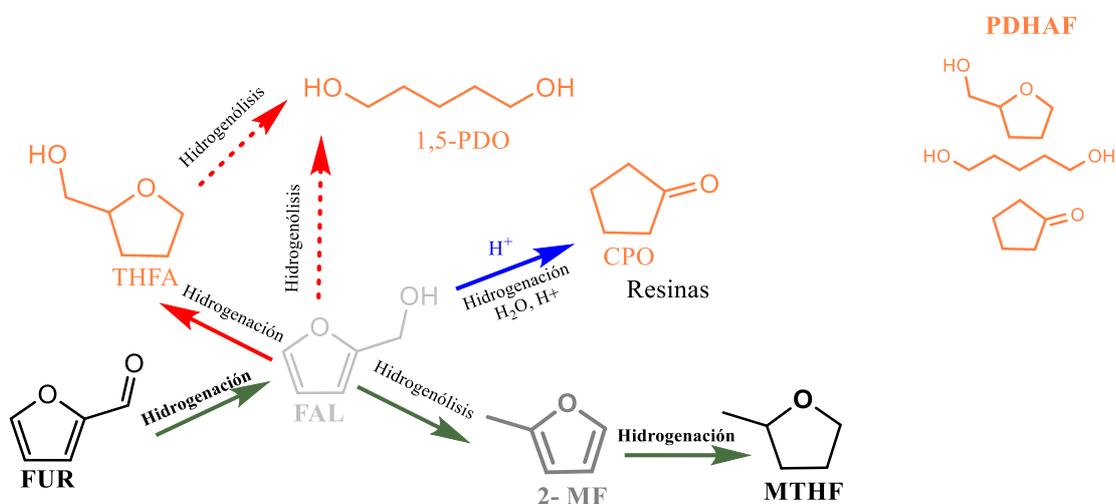


Figura 1. Esquema de reacción de las principales vías de hidrogenación del FUR.

En el capítulo V se discutió la importancia de la presencia de cloruros en catalizadores bimetálicos Cu-Co/ γ -Al₂O₃, los cuales, probablemente, afecten a la interacción entre la molécula de FAL adsorbida y los centros activos del catalizador, y por tanto influyen en la selectividad de la reacción. En ausencia de cloruros, el FAL se adsorbe de forma paralela respecto al centro activo, de manera que se fomentan tanto las reacciones de hidrogenación del anillo furánico como la hidrogenólisis del grupo hidroxilo para producir 2-MF. Con un porcentaje de cloruros óptimo, se genera cierta repulsión sobre el anillo furánico, lo que genera una configuración más inclinada de la molécula de FAL adsorbida, inhibiendo, de esta forma, las reacciones de hidrogenación del anillo furánico pero no las hidrogenólisis del grupo hidroxilo. Se determinó que la mejor combinación de sales precursoras era utilizar nitrato de cobre y cloruro de cobalto. De esta forma, se lograba un porcentaje de cloruros en la superficie cercano al óptimo, y, al mismo tiempo, se minimizaba la formación de especies de cloruro de cobre, que son inactivas en la reacción de estudio.

Con el fin de profundizar en el conocimiento de la naturaleza de los centros activos para la formación de 2-MF en este tipo de catalizadores, el principal objetivo del presente capítulo será estudiar el efecto de las interacciones Cu-Co, en fase líquida y bajo condiciones moderadas de operación. Para ello, se analizaron tres parámetros que pueden determinar las interacciones Cu-Co, así como la naturaleza y distribución de los centros activos: 1) el ratio metálico Cu:Co, 2) el contenido metálico Cu+Co y 3) el orden de impregnación del Cu y Co sobre el soporte.

En primer lugar, se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos a partir de sales precursoras de nitrato de cobre (II) hemi-(pentahidratado) (Alfa Aesar, 98 %) y cloruro de cobalto hexahidratado (Quimivita, 99%). El contenido nominal fijo fue del 35 % en peso de metal, el mismo que las series catalíticas sintetizadas en el capítulo anterior de resultados, con diferentes ratios metálicos Cu:Co (35(Cu-Co)_[x:y], siendo “x” la proporción molar de Cu e “y” la proporción molar de Co). Una vez obtenido el ratio metálico óptimo de [1:1], se prepararon catalizadores con diferente contenido metálico: 10(Cu-Co)_[1:1] y 22.5(Cu-Co)_[1:1] para así determinar, además de la influencia del ratio metálico, la influencia que ejerce el contenido metálico total sobre la actividad a 2-MF. Finalmente, se realizaron modificaciones al método de síntesis alterando el orden de impregnación de cada uno de los metales: cobalto sobre cobre y cobre sobre cobalto (identificados como 35(Co@Cu)_[1:1] y 35(Cu@Co)_[1:1] respectivamente).

6.3. Resultados y discusión

La presentación y discusión de los resultados se dividieron en cuatro partes principales: 1) efecto del ratio metálico Cu:Co en el rendimiento a 2-MF con un contenido nominal fijo del 35 % en peso, 2) efecto de la carga metálica con un ratio Cu:Co de 1, 3) efecto del orden de impregnación

de las sales de cobre y cobalto y 4) discusión de las fases activas para la formación de 2-MF. Los catalizadores se sintetizaron mediante el protocolo descrito en capítulo IV de Material y métodos en el apartado 4.2.1. *Síntesis de catalizadores por impregnación húmeda (IH)*, empleando sales de nitrato de cobre (II) hemi-(pentahidratado) (Alfa Aesar, 98 %) y cloruro de cobalto hexahidratado (Quimivita, 99 %).

Con el fin de facilitar la comprensión de la discusión de resultados, se ha hecho referencia a la numeración de los átomos que se muestra en el esquema de la molécula de FAL de la Figura 2.

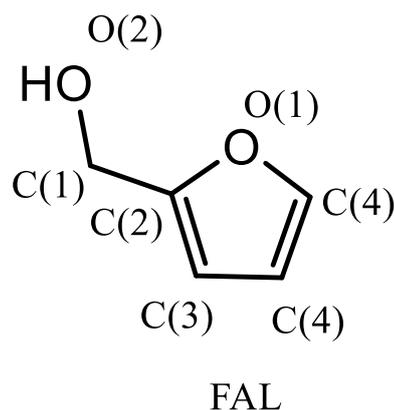


Figura 2. Esquema identificado de la molécula de FAL.

6.3.1. Efecto de la ratio metálica Cu:Co en el rendimiento a 2-MF en catalizadores con un contenido nominal del 35 % en peso

6.3.1.1. Resultados de actividad

En relación al efecto de la ratio metálica de la serie 35 (Cu-Co)¹ sobre la actividad y selectividad a 2-MF, (Figura 3. Conversión del FUR y rendimiento a los principales productos obtenidos con los diferentes catalizadores pertenecientes a la serie 35 (Cu-Co). Condiciones de operación en A): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.50 h de ensayo. Condiciones de reacción en B): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR: 0.250 y 3.50 h de ensayo.

apartados A y B, y Tabla 1 entradas 1-10), la conversión es del 100 % para todos los catalizadores, exceptuando para el catalizador monometálico 35Co. En todos los casos, a excepción del catalizador 35(Cu-Co)_[1:1], el FAL es el producto principal, lo que indica que la formación de 2-

¹ La serie 35 (Cu-Co) hace referencia al conjunto de catalizadores monometálicos y bimetálicos., sintetizados a partir del precursor nitrato de cobre y cloruro de cobalto, tomando como referencia el catalizador óptimo del capítulo V de resultados, el 35Cu^N-Co^{Cl}.

MF a partir de FAL es el paso limitante de la reacción de formación de 2-MF a partir de la hidrogenación/hidrogenólisis del FUR.

Una vez que se forma el FAL, (*vida supra* Figura 1), éste puede reaccionar por medio de la hidrogenólisis del enlace (C)1-(O)2 del grupo hidroxilo del FAL, para producir 2-MF, o a través de la hidrogenación del anillo furánico, para producir los compuestos derivados de la hidrogenación del anillo furánico (definidos como PDHAF). En el caso de los catalizadores monometálicos, su actividad hidrogenante, para cualquiera de las dos vías de transformación del FAL, es bastante menor a la mostrada por los catalizadores bimetálicos. Esto es especialmente relevante en el caso del catalizador monometálico de cobre, probablemente, y tal y como se discutió en el primer capítulo de resultados, debido a las fuerzas de repulsión entre el anillo furánico y el Cu, las cuales debilitan la adsorción FAL-Cu limitando su transformación. ^[4]

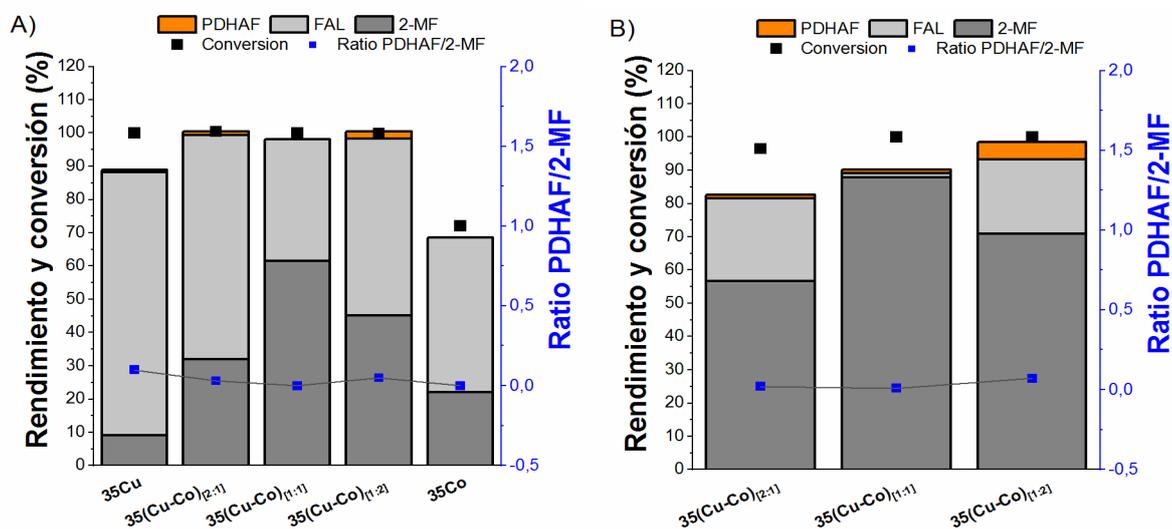


Figura 3. Conversión del FUR y rendimiento a los principales productos obtenidos con los diferentes catalizadores pertenecientes a la serie 35 (Cu-Co). Condiciones de operación en A): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.50 h de ensayo. Condiciones de reacción en B): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR: 0.250 y 3.50 h de ensayo.

Como se observa en la Figura 3. Conversión del FUR y rendimiento a los principales productos obtenidos con los diferentes catalizadores pertenecientes a la serie 35 (Cu-Co). Condiciones de operación en A): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.50 h de ensayo. Condiciones de reacción en B): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR: 0.250 y 3.50 h de ensayo.

, apartado A, los tres catalizadores bimetálicos presentan una mayor actividad de hidrogenólisis del enlace (C)1-(O)2 del grupo hidroxilo del FAL, lo que se traduce en un mayor rendimiento a 2-MF que los catalizadores monometálicos. Este aspecto indica una clara sinergia entre el Cu y

el Co que promueve la formación de 2-MF. El mejor rendimiento y productividad a 2-MF (i.e. 61.5 % y $14.1 \text{ mol}_{2\text{-MF}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivamente) se obtuvo con el catalizador equimolar 35(Cu-Co)_[1:1]. La formación de PDHAF es minoritaria para todos los catalizadores, en ningún caso se supera el 5.30 % de rendimiento, lo cual, y tal y como se ha discutido en el capítulo V, se debe a la presencia de cloruro superficial, proveniente de la sal precursora de cobalto, que inhibe las reacciones de hidrogenación de anillo furánico.

Para los tres catalizadores bimetálicos, 35(Cu-Co)_[2:1], 35(Cu-Co)_[1:1] y 35(Cu-Co)_[1:2], se estudió el efecto de duplicar la cantidad de catalizador (Figura 3. Conversión del FUR y rendimiento a los principales productos obtenidos con los diferentes catalizadores pertenecientes a la serie 35 (Cu-Co). Condiciones de operación en A): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR: 0.125 y 3.50 h de ensayo. Condiciones de reacción en B): disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR: 0.250 y 3.50 h de ensayo.

, apartado B). Como era de esperar, al aumentar la cantidad de catalizador, se incrementa el número de centros activos en el medio reaccionante, aumentando en consecuencia el rendimiento a 2-MF. Para el caso del catalizador 35(Cu-Co)_[1:1] se alcanzó un rendimiento notable del 87.9 %, aunque la productividad descendió hasta $10.3 \text{ mol}_{2\text{-MF}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Para el mejor catalizador, 35(Cu-Co)_[1:1], se probaron diferentes temperaturas de reacción (**Figura 4** y Tabla 1 entrada 3 y entradas 11-13) Tanto el FAL como el 2-MF son los productos mayoritarios en todos los casos, pero el incremento de la temperatura provoca un aumento en el rendimiento a 2-MF en detrimento del FAL, lo que es característico de las reacciones en serie. A pesar de que a 473 K se obtuvo un rendimiento a 2-MF y una productividad 2-MF del 93.8% y $11.5 \text{ mol}_{2\text{-MF}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivamente, a esta temperatura, se empieza a observar una formación significativa de PDHAF (2.20 %). Esto indica que altas temperaturas de reacción, no solo favorecen la activación del enlace (C)1-(O)2H del FAL, sino también la hidrogenación del anillo furánico, con la pérdida de selectividad que ello conllevaría en el caso de que se aumentara aún más la temperatura de reacción.

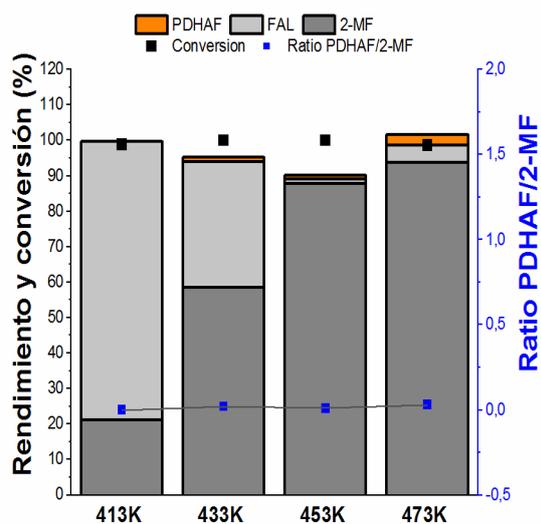


Figura 4. Conversión del FUR y rendimiento a los principales productos obtenidos con el catalizador $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$ ensayado a diferentes temperaturas de reacción. Condiciones de reacción: disolvente: 2-MTHF, 413 K/433 K/453 K/473 K. 30 bar de hidrógeno como presión inicial, relación g catalizador/g FUR:0.250 y 3.50 h de ensayo.

Tabla 1. Resumen de las condiciones experimentales llevadas a cabo en el estudio de la actividad catalítica en función del ratio Cu:Co.

Entrada	Catalizador / γ -Al ₂ O ₃	g cat./g FUR	Temp (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)				Ratio PDHAF/2- MF	Product. (mol 2-MF· kg cat. ⁻¹ ·h ⁻¹)	BC ^a (%)
					2-MF	FAL	THFA	PDOs			
1	35Cu	0.25	453	98.5	29.4	53.4	1.80	15.9	0.60	3.90	103
2	35(Cu-Co) _[2:1]	0.25	453	96.5	56.7	24.8	0.60	0.50	0.02	7.10	86.3
3	35(Cu-Co) _[1:1]	0.25	453	100	87.9	1.20	0.00	1.10	0.01	10.3	90.2
4	35(Cu-Co) _[1:2]	0.25	453	100	71.0	22.2	0.00	5.30	0.07	8.60	102
5	35Co	0.25	453	98.5	44.8	37.1	0.00	0.00	0.00	5.30	82.2
6	35Cu	0.125	453	100	9.10	79.0	0.90	0.00	0.10	2.10	88.1
7	35(Cu-Co) _[2:1]	0.125	453	100	31.8	67.5	1.10	0.00	0.03	7.50	100
8	35(Cu-Co) _[1:1]	0.125	453	100	61.5	36.6	0.00	0.00	0.00	14.1	98.1
9	35(Cu-Co) _[1:2]	0.125	453	99.8	45.2	53.0	2.20	0.00	0.05	10.3	99.8
10	35Co	0.125	453	72.0	22.1	46.5	0.00	0.00	0.00	5.00	98.0
11	35(Cu-Co) _[1:1]	0.25	413	98.7	21.3	78.6	0.00	0.00	0.00	2.30	98.7
12	35(Cu-Co) _[1:1]	0.25	433	100	58.6	30.7	0.00	1.20	0.02	7.10	95.1
13	35(Cu-Co) _[1:1]	0.25	473	98.7	93.8	4.90	0.70	2.20	0.03	11.5	100

^a BC: hace referencia al balance de carbono.

6.3.1.2. Resultados de la caracterización físico-química

Los catalizadores ensayados en la hidrogenación del FUR a 2-MF pertenecientes a la serie catalítica 35(Cu-Co) se caracterizaron mediante las técnicas de reducción a temperatura programada (RTP-H₂), espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (en inglés “*transmission electronic microscopy*”, TEM) y microscopía electrónica de exploración (en inglés “*scanning transmission electronic microscopy*”, STEM).

En la Figura 5, se muestran los resultados de RTP-H₂ de los diferentes catalizadores pertenecientes a la serie 35 (Cu-Co). Para el catalizador 35Co, la reducción de la mayoría de especies se produjo en un único paso de Co³⁺ a Co⁰, obteniéndose el máximo en el pico de reducción a 640 K, temperatura similar a las publicadas anteriormente.^[5,6] En dicho perfil de reducción, se observan, además del pico de reducción principal, dos pequeños hombros a 550 K y 700 K, los cuáles se pueden deber al grado de interacción de los clústeres de ciertas especies de Co con el soporte de alúmina, en función de su tamaño, con una interacción con el soporte catalítico mayor en clústeres de menor tamaño.^[7]

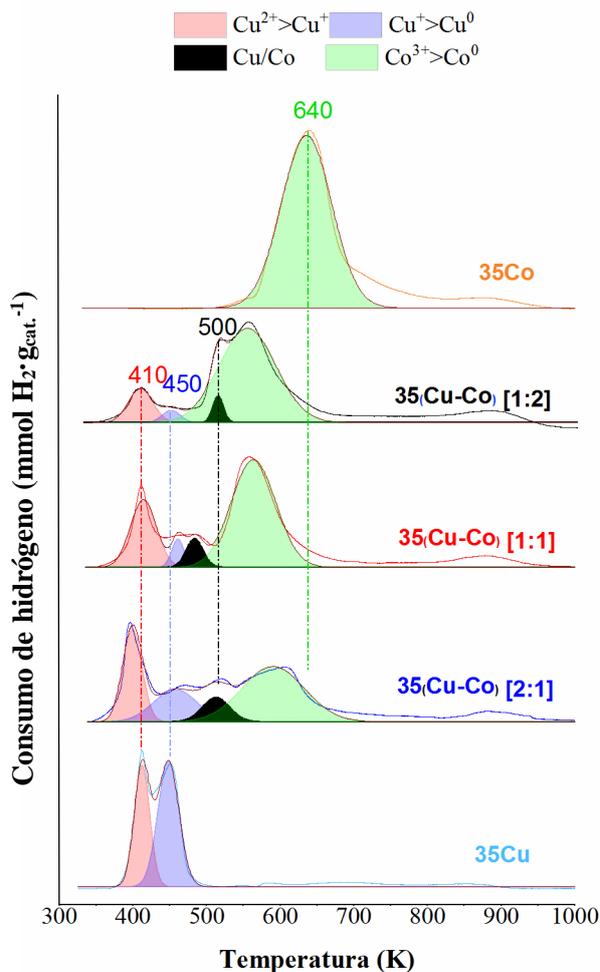


Figura 5. Consumos de hidrógeno para catalizadores con diferente ratio metálico.

El perfil de reducción para 35Cu manifiesta dos picos, el primero de ellos a 410 K y el segundo a 450 K. Este hecho se debe a que la reducción de Cu puede tener lugar en dos pasos, el primero de ellos correspondiente al paso de Cu²⁺ a Cu⁺ mientras que el segundo se atribuye al paso de Cu⁺ a Cu⁰.^[8-10]

En los perfiles de reducción de los tres catalizadores bimetalicos, se observa el efecto de la interacción Cu-Co, la cual se traduce en dos fenómenos principales relativos a la modificación de la reducción de las diferentes especies de Cu y Co respecto a la discutida en los catalizadores monometálicos. En primer lugar, para todos los catalizadores bimetalicos caracterizados, se produce una disminución en la temperatura de reducción asociadas a especies de Co³⁺.^[11-14] Esta disminución en la temperatura de reducción se puede asociar a la activación de hidrógeno en los centros de Cu y posterior fenómeno de “*spill over*” de hidrógeno del Cu al Co.^[10,11,15] En segundo lugar, se observa la aparición de un pico de consumo de hidrógeno (representado en color negro en la Figura 5 a una temperatura sobre los 500 K) intermedio entre los picos asociados a la

reducción del Cu y Co de baja interacción. Este nuevo pico se asocia a la reducción simultánea de las especies de cobre y cobalto, y a la formación de una fase mixta Cu-Co. El consumo de hidrógeno asociado a la reducción simultánea de ambas especies se ve afectada por la ratio Cu:Co, como se detallará más adelante.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de ICP-OES y los resultados de consumo de H₂ teóricos y reales de los catalizadores estudiados en el presente capítulo. En cuanto a los catalizadores de la serie 35(Cu-Co) (Tabla 2, entradas 1-5) se observa que el contenido metálico total de los catalizadores bimetalícos es aproximadamente el contenido nominal del 35 %. Sin embargo, en los catalizadores monometalícos, el contenido metálico real determinado mediante ICP-OES es inferior, de aproximadamente el 25.0 %. En cuanto al consumo de hidrógeno por las diferentes fases presentes en cada uno de los catalizadores, se observa que, en el catalizador 35(Cu-Co)_[1:1], el consumo de hidrógeno asociado a la reducción simultánea de Cu y Co es de 0.22 mmol H₂ siendo el mayor de toda la serie. Es decir, se trata del catalizador que muestra una mayor interacción Cu-Co, y al mismo tiempo, un mayor rendimiento a 2-MF. En lo que respecta a la diferencia entre el consumo teórico y real en los catalizadores bimetalícos (Tabla 2, entradas 2-4), se observa que el consumo real es inferior al teórico. Este hecho se puede deber a que no todas las especies de Cu y Co sean accesibles al H₂ probablemente por la presencia de clústeres de gran tamaño.

Tabla 2. Resumen de los resultados obtenidos a partir de ICP-OES y RTP-H₂.

Entrada	Catalizador / γ -Al ₂ O ₃	Resultados de ICP-OES			Resultados de RTP-H ₂					
		Cu (% wt/wt)	Co (% wt/wt)	Ratio real Cu:Co	Cu+Co real	Consumo de H ₂ (mmolH ₂ /especie)			Consumo de H ₂ total (mmolH ₂ /especie)	
						Cu	Co	Cu- Co	Teórico	Real
1	35Cu	25.5	0.00	0.00	25.4	3.00	-	-	4.00	3.00
2	35(Cu-Co) _[2:1]	21.8	11.4	1.00	33.2	2.20	2.00	0.14	6.00	4.30
3	35(Cu-Co) _[1:1]	16.3	15.2	1.10	31.4	1.40	2.70	0.22	6.20	4.30
4	35(Cu-Co) _[1:2]	10.4	19.8	0.50	30.2	0.60	3.20	0.18	6.10	4.00
5	35Co	0.00	25.6	0.00	25.3	-	5.30	-	6.30	5.30
6	10(Cu-Co) _[1:1]	4.50	6.10	0.70	10.6	0.30	1.90	-	2.10	2.20
7	22.5(Cu-Co) _[1:1]	10.2	9.60	1.10	19.8	1.00	1.90	0.11	3.40	2.90
8	35(Cu@Co) _[1:1]	16.45	15.30	1.07	31.7	2.52	4.49	-	7.00	6.90
9	35(Co@Cu) _[1:1]	16.28	15.11	1.08	31.4	1.61	4.38	-	6.00	6.00

Los difractogramas (Figura 6) de los catalizadores monometalícos indican la presencia, en el catalizador 35Co, de dos tipos de estructuras cristalinas, la cúbica y la hexagonal. Para el catalizador 35Cu se identificaron señales de difracción para el Cu cristalino únicamente en fase cúbica. Estos resultados son similares a los catalizadores 20Co/Al₂O₃ y 20Cu/Al₂O₃ sintetizados

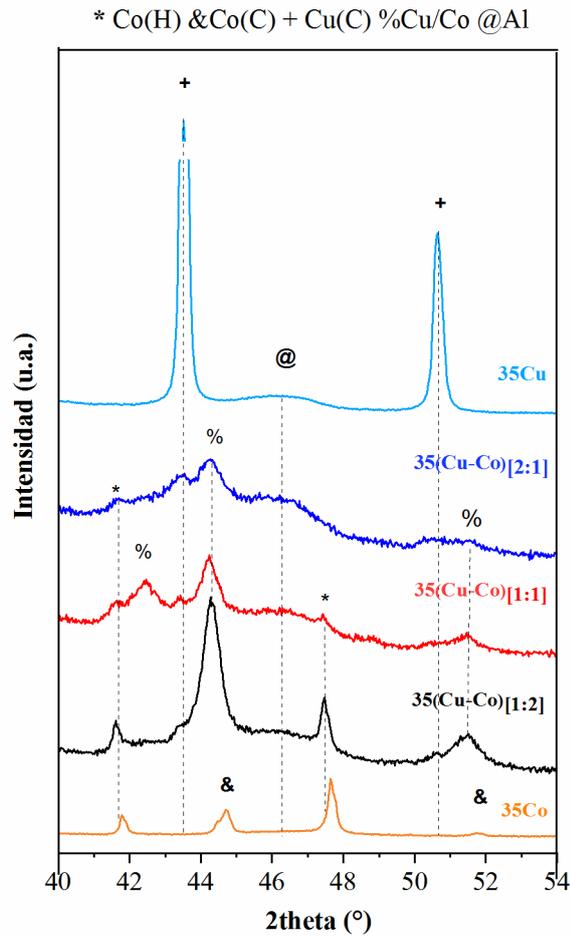
por Yanase et al.^[16] en los que obtuvieron las mismas señales de difracción en sus versiones monometálicas a las obtenidas en el presente trabajo.

En relación a los resultados de DRX de los catalizadores bimetálicos, se observa una fase mixta Cu/Co a 44.2 ° en 2 theta, tal y como sugieren los resultados anteriormente mostrados en la RTP-H₂, como resultado de un pico de difracción intermedio entre el correspondiente al Cu cúbico y al Co cúbico. Dicho pico se encuentra en un ángulo 2 theta más próximo a la señal de difracción del Co cúbico, lo que hace pensar, que dicha fase mixta es más rica en Co cúbico que en Cu (C).

Por otro lado, en el catalizador 35(Cu-Co)_[1:1], el catalizador con mayor rendimiento a 2-MF, se detecta un pico de difracción en 2 theta 42.3 °, que puede asociarse a una fase íntima de Cu cúbico y Co hexagonal. Dicha señal de difracción no se aprecia en 35(Cu-Co)_[1:2] ni en 35(Cu-Co)_[2:1]. Confirmando los resultados de RTP-H₂, el catalizador 35(Cu-Co)_[1:1] muestra la mayor interacción Cu-Co.

A partir de los espectros de DRX se calculó mediante la ecuación de Scherrer² el tamaño de cristal de las diferentes fases de los catalizadores monometálicos (35Cu y 35Co) y bimetálicos (35Cu-Co_[1:2], 35Cu-Co_[1:1], 35Cu-Co_[2:1], 10Cu-Co_[1:1] y 22.5Cu-Co_[1:1]). El tamaño de cristal del Cu cúbico es de 73 nm, el del Co cúbico de 31 nm, el del Co hexagonal de 138 nm y la fase de alta interacción Cu-Co de aproximadamente 22 nm. El hecho de que la fase mixta tenga un tamaño de cristalito más similar al Co cúbico que al Cu cúbico, refuerza la hipótesis de que se trata de una fase mixta rica en Co.

² $d = \frac{0.91}{\beta \cdot \cos \theta}$, donde β es la anchura-media altura del pico de difracción, θ es el ángulo en 2 θ del máximo seleccionado y d el tamaño de cristal.



Fases	2 theta (°)	JPCDS
Cobre cúbico (Cu(C))	43.5	01-085-1326
Cobalto cúbico (Co(C))	44.5	01-088-2325
Cobalto hexagonal (Co(H))	41.8	00-005-0727
Fase mixta (Cu (C)/Co(C))	44.2	00-050-1452

Figura 6. Difractogramas para 35Cu, 35Co y catalizadores bimetalicos 35(Cu-Co)_[2:1], 35(Cu-Co)_[1:1] y 35(Cu-Co)_[1:2].

En la Figura 7 se presenta la disposición de los centros metálicos mediante TEM del catalizador que mostró mayor rendimiento y selectividad a 2-MF (35(Cu-Co)_[1:1]). El tamaño de partículas, presenta una distribución bimodal, la mayoría de las partículas tienen un tamaño menor de 20 nm, aunque se observan partículas grandes de hasta 45 nm. Esta distribución concuerda con el diferente tamaño de cristalito observado en los espectros de DRX en función de la estructura cristalina.

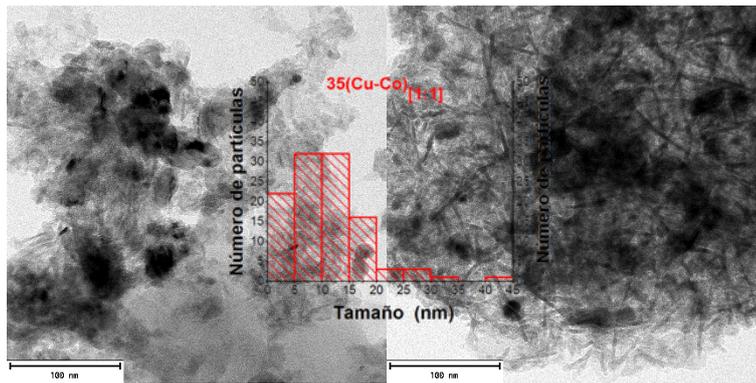


Figura 7. Imágenes de TEM del catalizador $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$ vistas a 100 nm.

En la Figura 8, apartados A-C, se muestran los resultados de STEM para el mismo catalizador $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$. Se puede observar una distribución más dispersa en el caso del Cu, mientras que el Co parece concentrarse en las partículas más grandes, lo cual se relaciona con la distribución bimodal discutida anteriormente a partir de las imágenes de TEM y en los resultados de DRX. En el apartado C), además, se puede observar la disposición íntima entre el Cu y el Co, lo que indica que podría ser factibles las interacciones Cu-Co y la formación de una fase mixta, tal y como se ha discutido en los resultados RTP- H_2 y DRX.

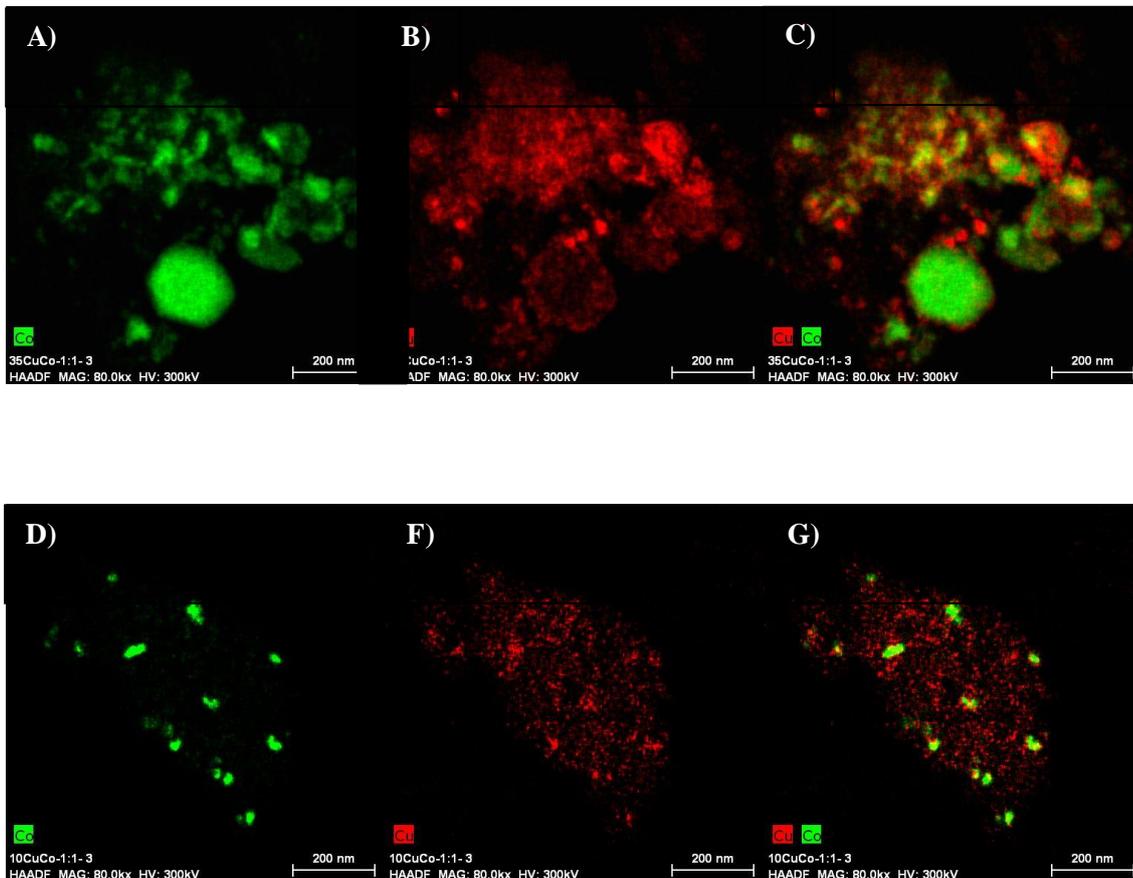


Figura 8. Comparativa de las Imágenes de STEM entre el catalizador $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$ (apartados A), B) y C)) y el catalizador $10(\text{Cu-Co})$ (apartados D), E) y F)).

A modo de resumen del presente apartado, el mayor rendimiento a 2-MF se obtuvo con el catalizador 35(Cu-Co)_{1:1}, catalizador con el que se muestra la mayor interacción entre cobre y el cobalto, tal y como muestran los resultados discutidos de RTP-H₂, XRD y STEM.

6.3.2. Efecto de la carga metálica en el rendimiento a 2-MF para catalizadores con una ratio Cu:Co de 1.

6.3.2.1. Resultados de actividad

En relación al efecto del contenido metálico (Figura 9, Tabla 3), como se esperaba, a mayor carga de metal (Cu+Co) en el catalizador, mayor cantidad de centros activos, y por lo tanto, mayor rendimiento a 2-MF. Sin embargo, el aumento en el rendimiento es notablemente superior al aumento del contenido metálico: cuando el contenido nominal de metal pasa de 10 a 35 % (aumento de 3.50), el rendimiento a 2-MF se multiplica por 24.0. Además, la ratio PDHA/2-MF también disminuye con el contenido metálico. La caracterización físico-química de los catalizadores que se muestran a continuación permite arrojar luz sobre estos resultados de actividad.

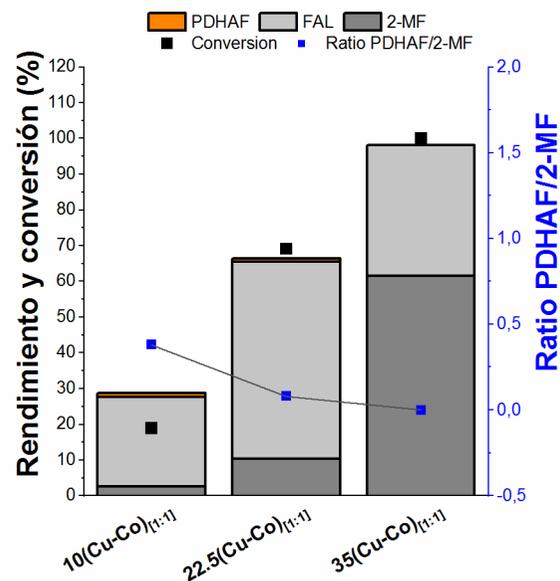


Figura 9. Conversión del FUR y rendimiento a los principales productos obtenidos con los catalizadores bimetálicos Cu-Co con diferente contenido Cu+Co. Condiciones de reacción: disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de hidrógeno como presión inicial, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.50 h de ensayo.

Tabla 3. Resumen de las condiciones experimentales llevadas a cabo en el estudio de la actividad

Entrada	Catalizador / γ -Al ₂ O ₃	g cat./g FUR	Temp (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)				Ratio PDHAF/2-MF	Product. (mol 2-MF· kg cat. ⁻¹ ·h ⁻¹)	BC (%)
					2-MF	FAL	THFA	PDOS ^b			
1	35(Cu-Co) _[1:1]	0.125	453	100	61.5	36.6	0.00	0.00	0.00	14.1	98.1
2	22.5(Cu-Co) _[1:1]	0.125	453	68.7	10.4	55.2	0.00	0.80	0.08	2.50	106
3	10(Cu-Co) _[1:1]	0.125	453	21.5	2.6	24.2	0.00	1.00	0.38	0.60	109

6.3.2.2. Resultados de la caracterización físico-química

Para la caracterización físico-química, se llevaron a cabo las siguientes técnicas: RTP-H₂, ICP-OES STEM y DRX.

En la Figura 10, se muestran los resultados de RTP-H₂ para los catalizadores con diferente contenido metálico. Se observa como en el catalizador 10(Cu-Co)_[1:1] hay dos picos de reducción pertenecientes al paso de reducción de Co³⁺ a Co⁰. El primero de esos dos picos de reducción, a 520 K, no se asocia a la formación de la fase Cu/Co de alta interacción, ya que, en la deconvolución no se observa un solapamiento claro entre dicho pico y el pico de reducción del Cu⁺ a Cu⁰. Dicho solapamiento si se observa para los catalizadores con un contenido metálico mayor (i.e. 22.5 y 35 %). Esta diferencia se puede deber a que, al haber una menor cantidad de metal en el catalizador 10(Cu-Co)_[1:1], la proximidad y por lo tanto las interacciones entre el Cu y el Co son sustancialmente menores que en los catalizadores con un porcentaje de contenido metálico mayor. Por tanto, en el catalizador 10(Cu-Co)_[1:1], no se observa la formación de una fase mixta Cu-Co, con una temperatura de reducción de 480-500 K, pero sí se observa una diferencia entre centros de Co con mayor interacción con el Cu (los cuáles se reducen a 520 K) y centros de Co con menor interacción con el Cu, y, por tanto, con una temperatura de reducción más alta (en torno a 620 K). Estos resultados sugieren que la interacción entre el cobre y cobalto aumenta con el contenido metálico.

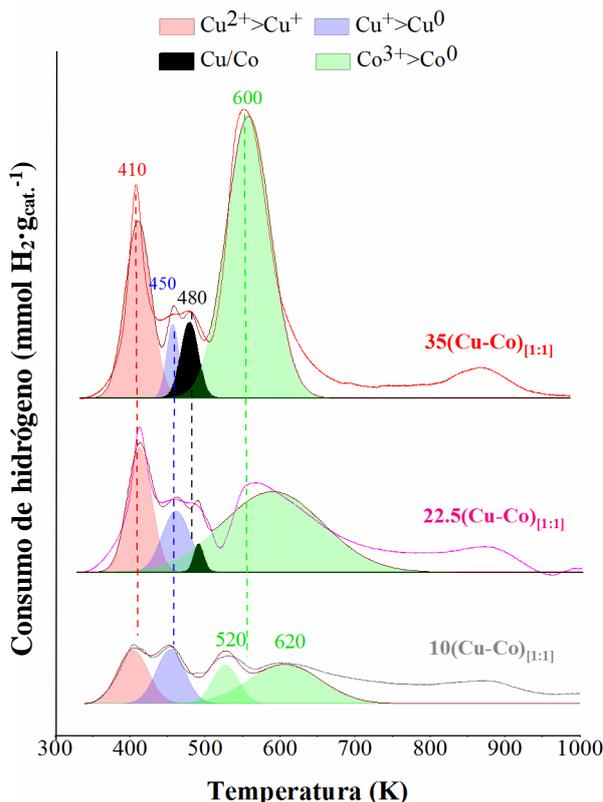


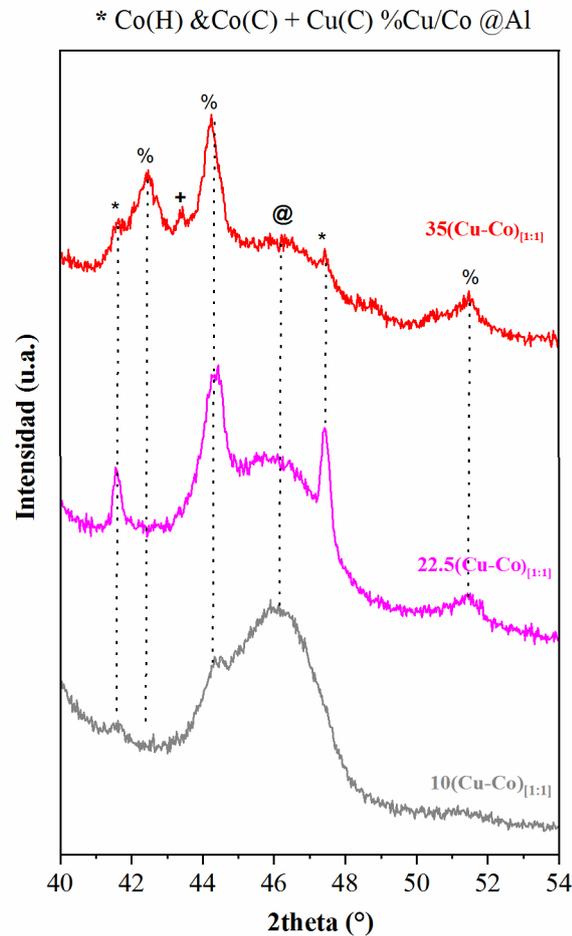
Figura 10. Consumos de hidrógeno para los catalizadores bimetalicos Cu-Co con diferente contenido metálico Cu+Co.

En cuanto a los resultados de ICP-OES (Tabla 2, entradas 6 y7), el contenido nominal real de Cu+Co fueron muy similares al teórico (de 10.6 y 19.8 % respectivamente para los catalizadores 10(Cu-Co)_[1:1] y 22.5(Cu-Co)_[1:1]). En relación al consumo de hidrógeno asociado a la reducción simultanea de las especies de cobre y cobalto, en el catalizador 22.5(Cu-Co)_[1:1] fue de 0.11 mmoles de H₂, menor que los de la serie 35(Cu-Co), confirmandose la influencia clara del contenido de metal y las interacciones entre ambos metales.

En los resultados STEM del catalizador 10(Cu-Co)_[1:1] (Figura 8, apartados D-F), se evidencia la distribución más homogénea del Cu frente al Co, ya que, este último, tiende a agregarse y distribuirse peor por la superficie del catalizador. Comparando las imágenes de los catalizadores 10(Cu-Co)_[1:1] y 35(Cu-Co)_[1:1], queda patente que la proximidad entre ambos metales es significativamente mayor para el catalizador con un mayor contenido metálico, es decir, que a altas cargas metálicas se fomenta la interacción entre el Cu y Co, lo que concuerda con los resultados de RTP-H₂ discutidos anteriormente.

En relación a los resultados DRX de los catalizadores con diferente contenido metálico Figura 11), se observa en todos los catalizadores un pico de difracción a 44.2 ° en 2 theta identificado como fase bimetálica Cu/Co, de menor intensidad cuanto menor es el contenido de metal. Además, en el catalizador con mayor contenido de metal, se aprecia una señal correspondiente a

la fase bimetálica a 42.3 ° que no se aprecia en los catalizadores con 10 % y 22.5 % de contenido metálico. Estos resultados concuerdan con los resultados de STEM y RTP-H₂ mostrados anteriormente.



Fases	2 theta (°)	JPCDS
Cobre cúbico (Cu(C))	43.5	01-085-1326
Cobalto cúbico (Co(C))	44.5	01-088-2325
Cobalto hexagonal (Co(H))	41.8	00-005-0727
Fase mixta (Cu (C)/Co(C))	44.2	00-050-1452

Figura 11. Difractogramas para 35(Cu-Co)_[1:1], 22.5(Cu-Co)_[1:1] y 10(Cu-Co)_[1:1].

Los resultados de caracterización mediante RTP-H₂, XRD y STEM mostraron que a mayor contenido metálico mayor es la proximidad en el cobre y el cobalto, y por lo tanto se favorecen las interacciones entre ambos metales y la formación de una fase mixta. Estos resultados de caracterización físico-química se correlacionan con los resultados de actividad, ya que el

rendimiento a 2-MF aumenta de forma exponencial con la cantidad de catalizador. Es evidente que, además del efecto esperado por el aumento del número de centros activos, al aumentar la carga metálica existe una mayor proximidad entre los centros metálicos, fomentándose la interacción Cu-Co, y por lo tanto el rendimiento a 2-MF.

6.3.3. Efecto del orden de impregnación del catalizador 35 Cu-Co con ratio Cu:Co de 1

6.3.3.1. Resultados de actividad

Los resultados de actividad para los catalizadores impregnados secuencialmente, se muestran en la Figura 12 y Tabla 4. Se observa que, en los catalizadores 35(Cu-Co)_[1:1] y 35(Co@Cu)_[1:1] se obtuvo un rendimiento similar a 2-MF, de entorno el 60 %, con una subida notable del mismo en el catalizador 35(Cu@Co)_[1:1], el cual alcanzó un rendimiento a 2-MF de aproximadamente el 85 %. El catalizador 35(Cu@Co)_[1:1] alcanzó una productividad a 2-MF de aproximadamente 20.0 mol_{2-MF}·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹, muy por encima de lo encontrado en la revisión del estado del arte. No se apreció una formación significativa de PDHAF en ninguno de los catalizadores impregnados de forma secuencial.

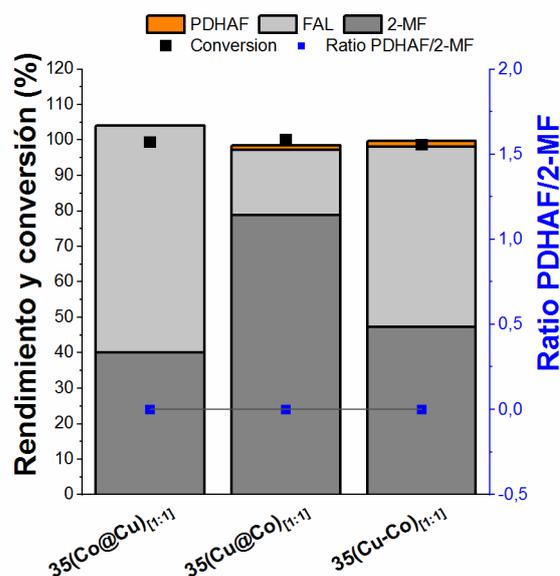


Figura 12. Conversión a 2-MF y distribución de productos, así como la ratio PDHAF/2-MF para los catalizadores con impregnación secuencial. Condiciones de reacción: disolvente: 2-MTHF, 453 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR:0.125 y 3.50 h de ensayo.

Tabla 4. Resumen de las condiciones experimentales llevadas a cabo para cada uno de los ensayos de actividad.

Entrada	Catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	g cat./g FUR	Temp (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)			Ratio PDHAF/2-MF	Product. mol 2-MF· kg cat. ⁻¹ ·h ⁻¹	CB (%)
					2-MF	FAL	PDHAF			
1	35(Cu-Co) _[1:1]	0.125	453	100	61.5	36.6	0.00	0.00	14.1	98.1
2	35(Cu@Co) _[1:1]	0.125	453	98.7	83.1	22.2	0.00	0.00	20.0	105
3	35(Co@Cu) _[1:1]	0.125	453	100	64.2	37.5	0.00	0.00	14.7	102

6.3.3.2. Caracterización físico-química

Los catalizadores ensayados se caracterizaron físico-químicamente mediante RTP-H₂, ICP-OES, DRX, STEM y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (en inglés “*X-ray photoelectron spectroscopy*”, XPS),

En la Figura 13 se muestran los resultados de RTP-H₂ de los catalizadores secuenciales y el co-impregnado. En todos ellos, se observa un adelanto de la temperatura de reducción del Co, respecto al catalizador ³⁵Co de la serie ³⁵(Cu-Co), el cual se situaba en 640 K aproximadamente. Este hecho, probablemente, se deba a fenómenos de “*spill over*” de H₂ del Cu al Co, facilitando la reducción de este último, hasta temperaturas próximas a los 520-560 K.^[10,11,15]

En cuanto al efecto del método de impregnación, se observa cómo en los catalizadores impregnados secuencialmente, se produce un acercamiento entre las temperaturas asociadas al máximo pico de reducción del cobre y el cobalto. Este hecho se acentúa en el catalizador ³⁵(Co@Cu)_[1:1], donde la diferencia de temperaturas es de apenas 96 K. Este perfil de reducción se asemeja al obtenido en el catalizador ³⁵Cu^N-Co^N (capítulo V de la presente tesis doctoral), en el cual, no se distinguen los picos de reducción de las especies de Cu y de Co. A pesar de que, tal y como se muestra en los perfiles de la Figura 13, en los catalizadores impregnados secuencialmente se fomenta la proporción de especies de cobre y cobalto que se reducen simultáneamente, en comparación con el catalizador co-impregnado, en el tratamiento de los datos no es posible mediante deconvolución asignar un pico a esta reducción simultánea.

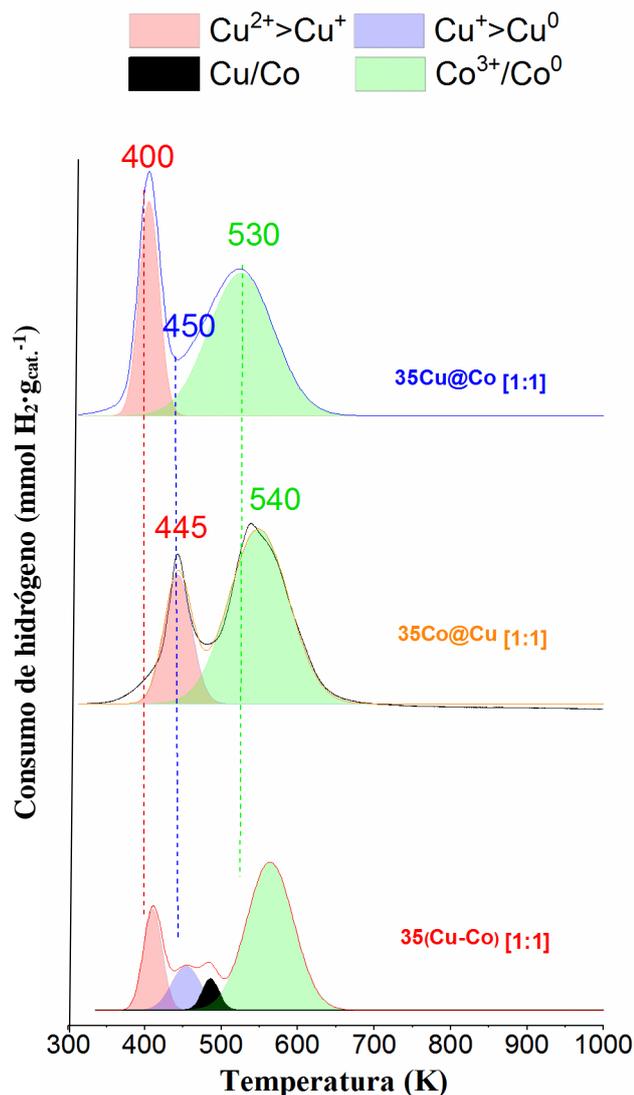


Figura 13. Consumos de hidrógeno para los catalizadores secuencialmente impregnados.

En la Tabla 2, entradas 8 y 9, se observan los resultados de ICP-OES así como los consumos de H₂ por parte de las fases metálicas presentes en los catalizadores. Al igual que en los demás catalizadores bimetalicos discutidos en el presente capítulo, el contenido real de Cu+Co es muy similar al contenido nominal del 35 %. Además, llama especialmente la atención que el consumo real de hidrógeno en ambos catalizadores sea muy similar al teórico, a diferencia de los catalizadores sintetizados mediante co-impregnación de sales. Este hecho se podría deber a que, como se ha discutido en los resultados de RTP-H₂, al impregnar las sales de forma secuencial, se fomentan las interacciones Cu/Co, adelantando la temperatura de reducción del Co, y, por tanto, facilitando la reducción de las mismas y aumentando el consumo de hidrógeno por parte de las especies de Co.

Para identificar las distintas fases cristalinas presentes en la superficie del catalizador, se llevó a cabo el análisis de los difractogramas de los catalizadores de estudio (Figura 14). En todos ellos,

se aprecia la existencia de Co en estructura cristalina hexagonal, Cu en estructura cristalina cúbica y Co en estructura cúbica. Sin embargo, se puede apreciar, que el orden de impregnación determina la formación de la fase mixta Cu/Co.

En todos los catalizadores, $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$, $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$ y $35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$, se observa una señal de difracción correspondiente a una fase mixta, en torno a 44.2° en el ángulo 2θ , como consecuencia del desplazamiento del pico de difracción del Co cúbico hacia posiciones ligeramente más próximas al Cu cúbico, lo que hace pensar que se trata de una fase mixta más rica en Co cúbico que en Cu cúbico.

Al igual que los resultados de RTP- H_2 , los resultados de RDX muestran que se logra una mayor interacción entre el Cu y el Co cuando se impregna el cobalto sobre el cobre. En primer lugar, porque en el catalizador Co@Cu no se aprecia el pico de difracción asociado al Cu cúbico, que sí se observa para el catalizador co-impregnado y, especialmente, para el Cu@Co. Este pico se asocia a cobre sin alta interacción con el cobalto cúbico. Además, en el catalizador Co@Cu no se distingue la señal asociada al cobalto cúbico, que si se observa en el catalizador Cu@Co.

A partir de los difractogramas de los catalizadores secuenciales, se calculó, mediante la ecuación de Scherrer³ el tamaño de los diferentes cristales. En ambos catalizadores, el tamaño de cristal del Co hexagonal (de 293 y 144 nm para los catalizadores $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$ y $35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$ respectivamente) fue mayor que la estructura cristalina de la fase mixta, de 25 y 16 nm para los catalizadores $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$ y $35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$ respectivamente. Este hecho, confirmaría que las interacciones tengan lugar entre las estructuras cristalinas cúbicas del Cu y el Co, con tamaños de cristal más próximos a los de la fase mixta Cu/Co (tamaño de cristal del Cu cúbico: 39 nm y tamaño de cristal del Co cúbico: 16 nm).

³ $d = \frac{0.91}{\beta \cdot \cos \theta}$, donde β es la anchura-media altura del pico de difracción, θ es el ángulo en 2θ del máximo seleccionado y del tamaño de cristal.

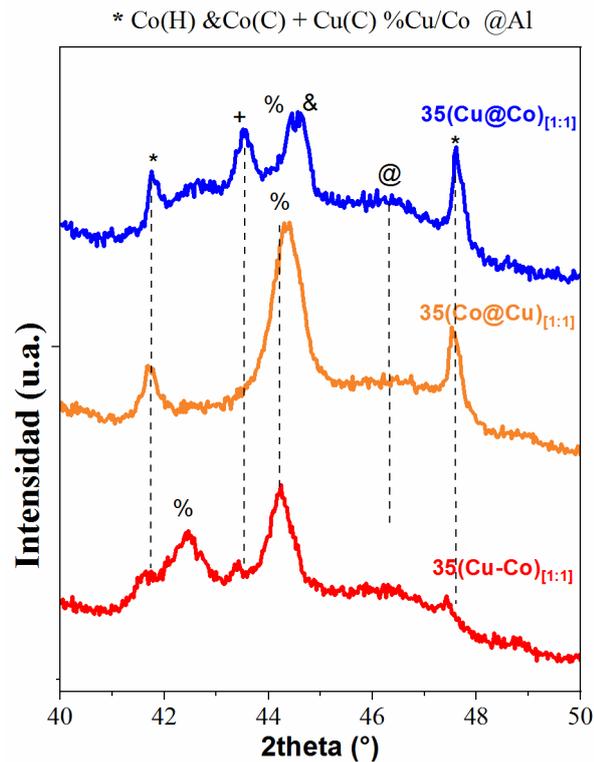


Figura 14. Difractogramas de los catalizadores de estudio.

Fases	2 theta (°)	JPCDS
Cobre cúbico (Cu(C))	43.5	01-085-1326
Cobalto cúbico (Co(C))	44.5	01-088-2325
Cobalto hexagonal (Co(H))	41.8	00-005-0727
Fase mixta (Cu (C)/Co(C))	44.2	00-050-1452

En la Figura 15, se observan los resultados obtenidos mediante STEM. Se puede observar que el 35(Co@Cu)_[1:1], es el catalizador con los centros activos de Cu y Co más dispersos sobre el soporte. El Cu tiene gran afinidad por la alúmina,^[17] por lo que al impregnar este metal en primer lugar, se distribuye de forma dispersa sobre el soporte (Figura 15, A). Posteriormente, al impregnar el cobalto sobre una superficie rica en cobre, se logra un grado de dispersión alto, y se fomentan las interacciones entre el cobre y cobalto (y la formación de la fase mixta Cu/Co). Confirmando lo discutido por RTP-H₂ y DRX.

En el caso del catalizador 35(Cu@Co)_[1:1], se demuestra, que el Co posee mayor afinidad por el Cu que por la alúmina, ya que, el grado de dispersión sobre el soporte es sustancialmente menor (Figura 15, D) que al impregnarse Co sobre una superficie rica en Cu (Figura 15, B). Se observa, además, la existencia de una fracción mayor de Cu aislado con baja interacción con el Co (Figura 15, apartados E y F).

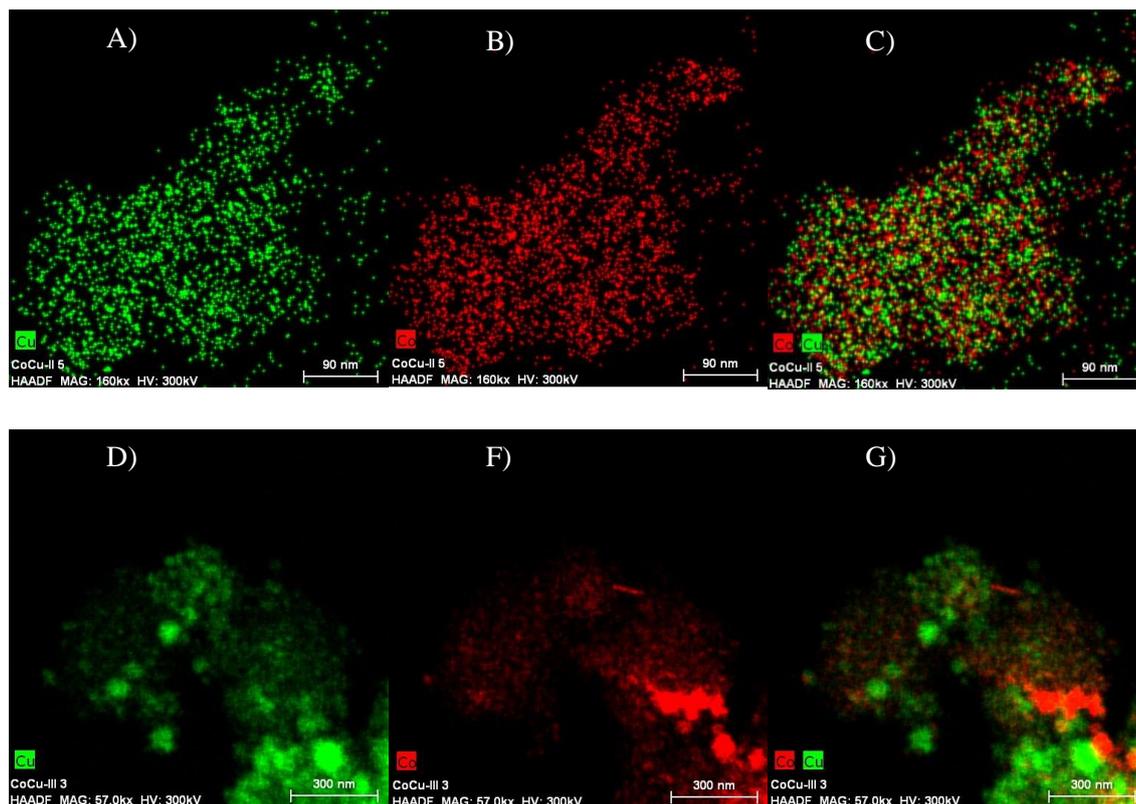


Figura 15. Imágenes STEM de los catalizadores secuencialmente impregnados, en rojo los centros metálicos de Co y en verde los centros metálicos de Cu. Los apartados A), B) y C), pertenecen al catalizador $35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$ a escala de 90 nm, los apartados D), E) y F) al catalizador $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$ a escala de 300 nm.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de XPS para los catalizadores calcinados y pre-reducidos a las condiciones de síntesis establecidas. Para cada catalizador se determinó el porcentaje atómico de cloro, Cu y Co, así como el estado de oxidación de las especies detectadas.

Para el cloro, se estudió la transición electrónica Cl 2p 3/2. En todos los catalizadores se identificaron picos a energías de ligadura de aproximadamente 198 eV, característico de las especies Cl^- .^[18] La presencia de Cl^- sobre la superficie de catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se puede deber a que el cloro tiene alta afinidad por la alúmina^[19,20] y por los metales de transición, en consonancia con lo discutido en el capítulo V de resultados.

Para el caso del Co, se estudió la transición electrónica Co 2p 3/2, donde el pico a energías de ligadura en torno a 778 eV se identifica con el cobalto metálico,^[21] el cual, sólo está presente en el $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$. Los picos a energías de ligadura superiores, con un pico satélite asociado, se identifican a especies de cobalto oxidadas. Las energías de ligadura para las especies de Co oxidadas se identifican a especies Co^{3+} ,^[22] las cuales, presentan una energía de ligadura en torno a 780.2 eV. Sin embargo, en los catalizadores de estudio, la energía de ligadura es ligeramente

superior, entre 780.8-781.8 eV, lo que hace pensar, que se trate de especies de Co_2O_3 de alta interacción con cloruros próximos.

Para el caso del Cu, en todos los catalizadores, se identifican las especies en la transición Cu 2p 3/2. Se distinguen especies a energías de ligadura en torno a 932 eV, sin picos satélites, la cual, se puede corresponder, a la presencia de fases Cu^0 .^[23]

En cuanto a la ratio Cu/Co, como era de esperar, se observa que el catalizador $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$ tiene una ratio 13 veces superior al $35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$, debido a que, en este último, gran parte de los centros activos de Cu están bajo los de Co, y, por tanto, no se encuentran accesibles al medio de reacción.

Tabla 5. Energías de ligadura para las fases identificadas en los catalizadores co-impregnados y secuencialmente impregnados.

Resultados de XPS												
Entrada	Catalizador/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Be Cu ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Cu ²⁺ 2p 3/2 (eV)	Be Co ⁰ 2p 3/2 (eV)	Be Co ^{x+} 2p 3/2 (eV)	Be Cl ⁻ 2p 3/2 (eV)	% at. Cu	% at. Co	% at. Cl ⁻	Ratio Cu ⁰ /Cu ²⁺	Ratio Co ⁰ /Co ^{x+}	Ratio Cu/Co
1	$35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$	932.7	-	778.0	781.8	198.2	5.5	4.3	3.8	TR	3.4	1.3
2	$35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$	932.6	-	-	780.8	198.2	8.2	2.1	1.7	TR	0.0	3.9
3	$35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$	932.3	-	-	780.8	197.8	2.2	6.4	2.3	TR	0.0	0.3

6.3.4. Discusión de las fases activas para la formación de 2-MF y posible mecanismo de formación de 2-MF

A lo largo del presente capítulo, junto al capítulo V, se ha tratado de definir las fases activas en catalizadores bimetalicos Cu-Co/ Al_2O_3 para la formación de 2-MF a partir de la hidrogenolisis del grupo hidroxilo del FAL, paso limitante de la ruta de reacción cuando se parte del FUR.

A partir de los resultados extraídos en los catalizadores con diferente ratio Cu:Co y contenido nominal de metal Cu+Co, se ha demostrado que, a mayor interacción entre las especies de Cu y de Co, mayor es el rendimiento a 2-MF. Cuantitativamente, este hecho, se ha demostrado mediante los mmoles de H_2 consumidos durante la reducción simultanea de especies de cobre y de cobalto. El mejor catalizador, el $35(\text{Cu-Co})_{[1:1]}$, es el que tuvo mayor consumo asociado a esta reducción conjunta, 0.22 mmoles de H_2 , y mayor rendimiento y productividad hacia 2-MF del 61.5 % y del 14.1 mmoles de $2\text{-MF}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente. Los resultados de DRX y STEM confirmaron las conclusiones extraídas de la RTP- H_2 . Por lo tanto, para fomentar las interacciones entre Cu y Co, y por lo tanto el rendimiento a 2-MF, se debe sintetizar un catalizador donde la proporción entre ambos metales sea equimolar, y donde la carga total metálica sea elevada.

A partir de los resultados de actividad y la caracterización físico-química de los catalizadores impregnados de forma secuencial, se determinó, además, la importancia de la disponibilidad de

Cu^0 en la superficie del catalizador. Los centros de Cu quimisorben y disocian el H_2 ,^[24] por lo que, probablemente, en el catalizador en el que se impregna primero el Cu, $35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$, la falta de disponibilidad de dichos centros (al estar tapados por el cobalto impregnado encima) haga que no se adsorba H_2 en la misma proporción que en el $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$, lo que hace que la reacción de hidrogenación/hidrogenólisis del FUR a 2-MF se vea limitada. Este hecho se manifestó en los resultados de rendimiento y productividad del catalizador $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$, 83.1 % y $20.0 \text{ mol}_{2\text{-MF}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivamente, y del catalizador $35(\text{Co@Cu})_{[1:1]}$, 64.2 % y $14.7 \text{ mol}_{2\text{-MF}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Estos resultados, unidos a los discutidos en el capítulo V en relación al efecto del cloruro superficial, nos permiten postular un mecanismo de reacción para la formación de 2-MF a partir del FAL (ver Figura 16). El primer paso, consistiría en la adsorción del FAL sobre un centro $\text{Cu}^0\text{-Co}^0\text{-Co}_x\text{O}_x\text{-Cl}$. La presencia de cloruros, generara una repulsión hacia el anillo furánico, inclinándolo a la molécula adsorbida con respecto a la superficie, lo que limita las reacciones de hidrogenación del anillo furánico. Posteriormente, y atendiendo a lo discutido en el capítulo II, la formación de 2-MF puede tener lugar a partir de dos ataques consecutivos de hidruros, H^- , a la molécula adsorbida de FAL. El primero de ellos al oxígeno del grupo alcohol del FAL, con la formación y liberación consecutiva de una molécula de agua. Dicha liberación, hace que se constituya una carga positiva sobre el C(1) del grupo alquilo (carbocatión), por lo que se adiciona otro hidruro, que estabiliza cargas y se traduce en la formación de 2-MF.^[25] En este punto, toma relevancia la presencia de cobre superficial, ya que es más activo que el cobalto en la activación de la molécula de H_2 .

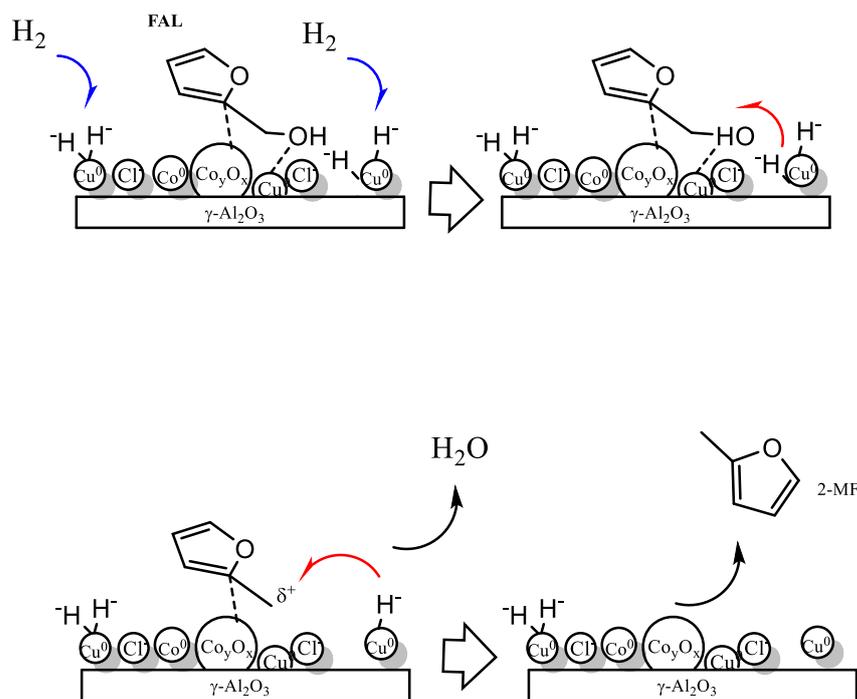


Figura 16. Propuesta de mecanismo de adsorción de FAL y formación de 2-MF en catalizadores bimetalícos Cu-Co sintetizados mediante nitrato de cobre y cloruro de cobalto.

6.4. Conclusiones

En el presente capítulo se ha estudiado el efecto de las interacciones Cu-Co sobre la formación de 2-metilfurano, así como, los parámetros que pueden afectar a la formación de la fase de alta interacción Cu-Co.

La ratio metálica Cu:Co, el contenido metálico nominal y el orden de impregnación son parámetros que determinan el grado de formación de la fase de alta interacción Cu-Co, y, por tanto, el grado de formación de 2-metilfurano. A partir de los ensayos de actividad, se estableció la ratio Cu:Co óptima en 1, siendo el catalizador 35(Cu-Co)_[1:1] el que mayor rendimiento y productividad manifestó hacia 2-metilfurano en la serie catalítica 35(Cu-Co) (del 61.5 % y 14.1 mol_{2-MF}·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹ respectivamente). Éste fue el catalizador de la serie 35(Cu-Co) con mayor consumo de H₂ por parte de la fase Cu-Co, con un consumo de 0.22 mmol H₂·g cat.⁻¹, y demostrando la importancia de dicha fase para la formación del compuesto de interés.

Mediante la impregnación secuencial del catalizador 35(Cu-Co)_[1:1] se demostró la importancia de la fase Cu-Co y, además, la disponibilidad de Cu⁰ en la superficie del catalizador. Probablemente, el hecho que el Cu sea un centro de activación del hidrógeno molecular, permita la disponibilidad de hidrógeno para la obtención de 2-metilfurano a partir de furfural. De éste modo, mediante impregnación secuencial, se logró mejorar el catalizador 35(Cu-Co)_[1:1],

obteniéndose en el catalizador $35(\text{Cu@Co})_{[1:1]}$ un rendimiento y productividad de 83.1 % y $20.0 \text{ mol}_{2\text{-MF}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tras la discusión de los resultados, y en base a lo obtenido en el capítulo V de resultados, se confirma que probablemente, la fase activa para la formación de 2-MF sean centros de Cu-Co en alta interacción, en presencia de cloruros, con alta disponibilidad de Cu^0 sobre la superficie del catalizador.

6.5. Bibliografía

- [1] M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, P. Adomeit, J. Klankermayer, *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 5549–5561.
- [2] E. Christensen, J. Yanowitz, M. Ratcliff, R. L. McCormick, *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 4723–4733.
- [3] H. Bayraktar, *Renew. Energy* **2005**, *30*, 1733–1747.
- [4] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, *277*, 1–13.
- [5] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.
- [6] C. Nguyen-Huy, J. Lee, J. H. Seo, E. Yang, J. Lee, K. Choi, H. Lee, J. H. Kim, M. S. Lee, S. H. Joo, et al., *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *583*, 117125.
- [7] G. Jacobs, T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *233*, 263–281.
- [8] D. Vargas-Hernández, J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, M. A. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca, P. Maireles-Torres, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *383–384*, 106–113.
- [9] I. Gandarias, S. García-Fernández, I. Obregón, I. Agirrezabal-Telleria, P. L. Arias, *Fuel Process. Technol.* **2018**, *178*, 336–343.
- [10] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.
- [11] J. Wang, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov, Y. Wang, *J. Catal.* **2012**, *286*, 51–61.
- [12] R. M. Bailliard-Letournel, A. J. Gomez Cobo, C. Mirodatos, M. Primet, J. A. Dalmon, *Catal. Letters* **1989**, *2*, 149–156.
- [13] P. Courty, D. Durand, E. Freund, A. Sugier, *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 241–254.
- [14] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, R. Dragone, P. Porta, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 39–48.
- [15] Z. Wang, N. Kumar, J. J. Spivey, *J. Catal.* **2016**, *339*, 1–8.
- [16] D. Yanase, R. Yoshida, S. Kanazawa, Y. Yamada, S. Sato, *Catal. Commun.* **2020**, *139*, 105967.
- [17] J. Wang, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov, Y. Wang, *J. Catal.* **2012**, *286*, 51–61.
- [18] **N.d.**
- [19] A. Hugon, N. El Kolli, C. Louis, *J. Catal.* **2010**, *274*, 239–250.

- [20] R. R. Bailey, J. P. Wightman, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *70*, 112–123.
- [21] N. S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208–2213.
- [22] N. Pino, D. López, J. F. Espinal, *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, DOI 10.1007/s00894-018-3908-0.
- [23] G. Schön, *Surf. Sci.* **1973**, *35*, 96–108.
- [24] P. Madhavan, J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 2673–2683.
- [25] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *132*, 313–324.

Capítulo VII

Estudio del efecto de la impregnación de platino sobre estructuras derivadas de hidrotalcita en la formación de 1,5-pentanodiol a partir de alcohol furfurílico

Tabla de contenidos

Lista de acrónimos	239
Nomenclatura catalítica	241
7.1. Resumen	244
7.2. Introducción	244
7.3. Resultados y discusión	247
7.3.1. Resultados de actividad catalítica	247
7.3.1.1. Estudio del efecto del método de impregnación de Pt en las MMOs	248
7.3.1.2. Estudio del efecto de la temperatura de reacción y del contenido nominal de Pt.....	250
7.3.1.3. Estudio del efecto de la molécula de partida	252
7.3.2. Caracterización físico-química	253
7.4. Conclusiones	262
7.5. Bibliografía	263

Lista de acrónimos

1,2,5-PTR	1,2,5-pentanotriol
1,2-PDO	1,2-pentanodiol
1,4-BDO	1,4-butanodiol
1,4-PDO	1,4-pentanodiol
1,5-PDO	1,5-pentanodiol
1,6-HDO	1,6-hexanodiol
1-PTN	1-pentanol
2-PRO	2-propanol
2-PTN	2-pentanol
CPME	Ciclopentilmetil éter
FAL	Furfuril alcohol
FUR	Furfural
LDH	Layered Double Hydroxydes
MET	Metanol
MMO+Pt	Mixed Metal Oxide impregnado secuencialmente con platino
MMOPt	Mixed Metal Oxide co-impregnadas con platino
MPOL	4-metil-2-pentanol
THFA	Alcohol tetrahidrofurfurílico

Nomenclatura catalítica

Entrada	Condiciones de calcineración MMO	Condiciones de calcineración MMOPt	Condiciones de calcineración Pt@MMO	Condiciones de pre-reducción	Nomenclatura
Serie MMO					
1	Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹			Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.8}Al_{0.2}
2	Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹			Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}
3	Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹			Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Cu_{0.2}Al_{0.2}
4	Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹			Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Ni_{0.2}Al_{0.2}
5	Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹			Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Zn_{0.2}Al_{0.2}
Serie MMOPt					
6		Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹		Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Co_{0.19}Pt_{0.01}Al_{0.2}
7		Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹		Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Cu_{0.19}Pt_{0.01}Al_{0.2}
8		Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹		Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Ni_{0.19}Pt_{0.01}Al_{0.2}
9		Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹		Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	Mg_{0.6}Zn_{0.19}Pt_{0.01}Al_{0.2}
Serie Pt@MMO					
10	Isoterma: 773 K-2 h Rampa: 2 K·min ⁻¹		Isoterma: 573 K-3 h Rampa: 2 K·min ⁻¹	Isoterma: 623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	1PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}

11	Isoterma:773 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:573 K-3 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	2PtMg_{0.6}Al_{0.2}
12	Isoterma:773 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:573 K-3 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}
13	Isoterma:773 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:573 K-3 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	2PtMg_{0.6}Cu_{0.2}Al_{0.2}
14	Isoterma:773 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:573 K-3 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	2PtMg_{0.6}Ni_{0.2}Al_{0.2}
15	Isoterma:773 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:573 K-3 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	2PtMg_{0.6}Zn_{0.2}Al_{0.2}
16	Isoterma:773 K-2 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:573 K-3 h Rampa:2 K·min ⁻¹	Isoterma:623 K-1h Rampa: 10 K·min ⁻¹	4PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}

7.1. Resumen

En el presente capítulo se demuestra la importancia de la adición de Pt en estructuras del tipo “*Layered Double Hydroxides*” derivadas de la hidrotalcita. Se demuestra la importancia de la co-presencia de centros activos de Co_yO_x y Pt para la formación de 1,5-pentanodiol a partir del furfural alcohol, alcanzándose en el catalizador $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ un rendimiento y productividad a 1,5-pentanodiol de 47.5 % y 1.24 moles 1,5-pentanodiol·kg_{cat.}⁻¹·h⁻¹ respectivamente, valores superiores a gran parte de la revisión del estado del arte. Además, se demostró la posible ruta de reacción directa del furfural alcohol a 1,5-pentanodiol descartándose la vía de hidrogenólisis de tetrahydrofural alcohol al no detectarse rendimiento al compuesto de interés al emplear tetrahydrofural alcohol como reactivo de partida.

7.2. Introducción

El 1,5-pentanodiol (1,5-PDO) es un compuesto de notable interés en la industria del plástico para la fabricación de poliésteres y poliuretanos.^[1] El 1,5-PDO se ha convertido recientemente en sustituto de otros compuestos como el 1,4-butanediol (1,4-BDO) y el 1,6-hexanediol (1,6-HDO) económicamente costosos de sintetizar y con aplicaciones similares al 1,5-PDO.^[2]

De acuerdo con la bibliografía, la formación de 1,5-PDO (Figura 1), se puede dar, principalmente, a partir de dos vías. La primera de ellas, a partir de la hidrogenólisis del tetrahydrofural alcohol (THFA), el cual, se obtiene a partir de la hidrogenación del anillo furánico del furfural alcohol (FAL).^[3] La segunda de ellas, no contaría con THFA como intermediario de reacción ya que sería una vía directa a partir del FAL, a través de la ruptura del enlace C(2)=C(3) del FAL.

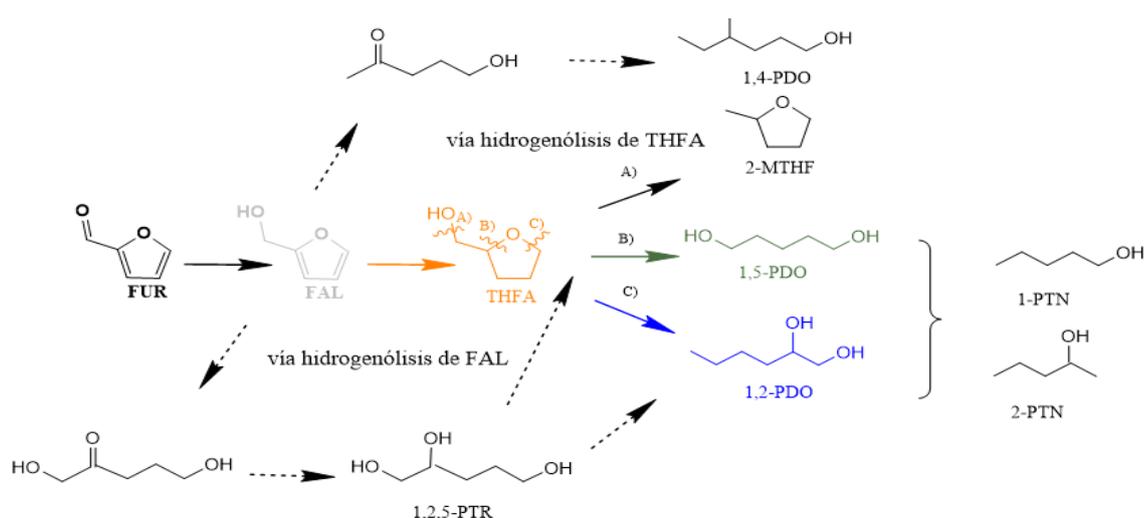


Figura 1. Rutas de formación propuestas en bibliografía para la formación de 1,5-PDO.

En la revisión del estado del arte se discutieron los principales sistemas catalíticos estudiados hasta la fecha en la formación de 1,5-PDO (Tabla 1). La mayoría de ellos, se basan en el empleo de metales nobles como el rodio (Tabla 1, entradas 1 y 2)^[4,5] rutenio(Tabla 1, entrada 3)^[6] o platino (Tabla 1, entradas 4-6).^[7]

Tabla 1. Principales sistemas catalíticos para la formación de 1,5-PDO discutidos en el capítulo II del estado del arte.

Entr.	Cat.	Reac.	Cat-FUR ⁻¹	T (K)	P (bar)	Disolv.	Fase	Y (%)	P	Ref.
									(Mol _{1,5-PDO} / kg _{cat.} ·h ⁻¹)	
1	Rh/OMS	FUR	Discont.	443	30	MET	L	86.6	0.32	[4]
2	Rh-ReO ₂ /C	THFA	Discont.	393	34	H ₂ O	L	45.9	N.D.	[5]
3	1Ru/Ni-Y ₂ O ₃	THFA	Discont.	423	20	2-PRO	L	86.5	0.50	[6]
4	Pt/ZrO ₂	THFA	Discont.	423	50	2-PRO	L	60.0	3.60	[8]
5	Pt/Co ₂ AlO ₄	FUR	Discont.	403	15	N.D.	L	24.6	N.D.	[7]
6	Pt/HT	FUR	Discont.	333	30	2-PRO	L	28.0	N.D.	[9]

Las *Layered Double Hydroxides* (LDH) constituyen una familia de estructuras químicas derivadas de la brucita. Se componen de capas laminares cargadas positivamente (por un metal bivalente, generalmente Mg²⁺, y otro trivalente),^[10] las cuales, se intercalan por moléculas de H₂O y aniones de compensación de carga positiva como son los OH⁻, CO₃²⁻ o NO₃⁻.^[11-15] Cuando el metal trivalente se trata del Al³⁺, la LDH se define como hidrotalcita (Figura 2).^[16]

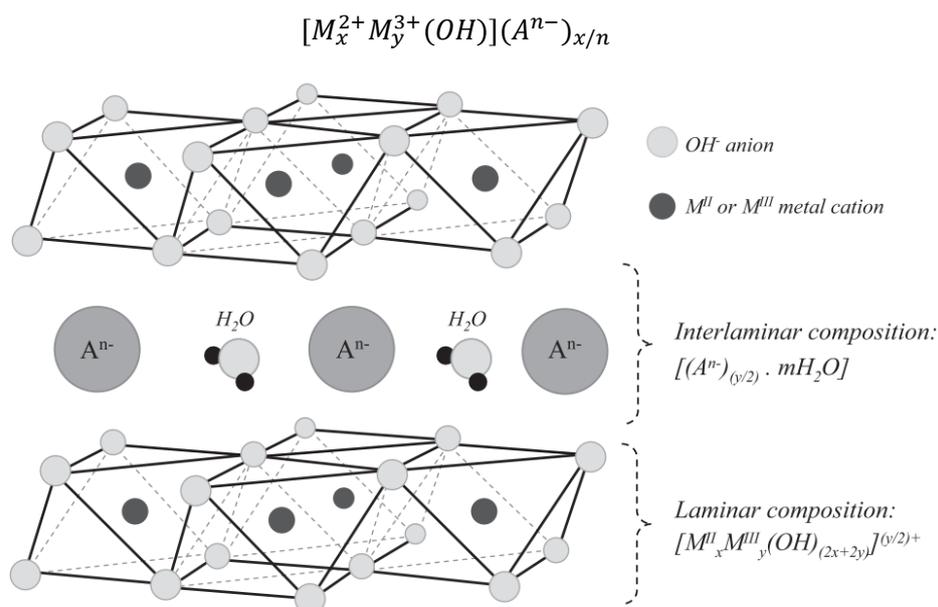


Figura 2. Estructura química de una LDH. Reproducido de ^[17]

El empleo de las hidrotalcitas como precursores catalíticos reside en las siguientes características físico-químicas:^[18]

- a) Permiten múltiples modificaciones estructurales como la sustitución de la carga catiónica lo que hace que sean herramientas catalíticas muy versátiles.
- b) Son estructuras con gran capacidad de adsorción lo que hace que las LDHs, y, por consiguiente, las *mixed metal oxides* (MMOs), las cuales se forman tras la etapa de calcinación de las LDHs, se conviertan en soportes aptos para la fijación de fases activas para un amplio espectro de reacciones.
- c) La combinación de diferentes metales bivalentes y trivalentes hace que sean materiales muy interesantes desde el punto de vista de la estabilidad y el rendimiento catalítico al combinar el efecto de diferentes especies metálicas,^[19] lo que permite un diseño racional de catalizadores para una determinada reacción en condiciones de operación específicas.

En catálisis heterogénea el empleo de catalizadores estructuralmente derivados de las hidrotalcitas, centra una gran diversidad de reacciones, tales como, reacciones de condensación aldólica, transesterificación o alquilación.^[11-15] El empleo de este tipo de sistemas catalíticos en la reacción de hidrogenación del FAL es aún objeto de estudio. En la bibliografía, el empleo de este tipo de catalizadores se basa en sistemas de Cu y Ni con alta selectividad hacia la formación de FAL y CPOs,^[20] sin resultados aún prometedores para la formación de 1,5-PDO. Mizugaki et al.,^[9] (Tabla 1, entrada 6) probaron la efectividad de una hidrotalcita como soporte de centros activos de platino en la reacción de hidrogenación/hidrogenólisis del FUR hacia 1,2-PDO (del cuál obtuvieron un rendimiento del 73 %), aunque con un rendimiento notorio a 1,5-PDO del 28 %.

Dentro del presente contexto se va a tratar de sintetizar 1,5-PDO en fase líquida y empleando 2-propanol (2-PRO) como disolvente de reacción, para estudiar el efecto del método de impregnación de Pt sobre la formación de 1,5-PDO en estructuras derivadas de hidrotalcita, el efecto del contenido nominal de Pt y el efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de 1,5-PDO, y, se tratará de dilucidar el mecanismo de reacción de formación de 1,5-PDO. Las diferentes LDHs tuvieron la fracción bivalente compuesta de Mg²⁺ junto con diferentes metales de transición bivalentes: Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Ni²⁺, mientras que la fracción trivalente se constituyó por Al³⁺ con una proporción bivalente:trivalente de 4:1 en todos los casos.

7.3. Resultados y discusión

Con el objetivo de facilitar la comprensión de los resultados, se han definido tres series catalíticas. La primera de ellas, la **MMO** (Mixed Metal Oxides), compuesta por LDHs calcinadas y reducidas con la fracción bivalente de Mg^{2+} propia de las hidrotalcitas sustituida por diferentes metales de transición bivalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) y la fracción trivalente de Al^{3+} propia de este tipo de materiales. La segunda de ellas, la serie **MMOsPt**, la cual, se compone de las MMOs en las que se ha co-impregnado Pt en la fase de titulación, y, finalmente, la serie **Pt@MMO**, compuesta por las MMOs a las que se ha impregnado Pt de forma secuencial mediante un protocolo de impregnación húmeda sobre la superficie de las MMOs. Todas las series catalíticas se han sintetizado siguiendo el protocolo detallado en el capítulo IV de Materiales y métodos, en el apartado 4.2.4. *Síntesis de Mixed Metal Oxides (MMOs) derivados de hidrotalcita e impregnación posterior con Pt.*

Para facilitar la comprensión de los resultados de actividad y caracterización, en la Figura 3 se observa el esquema numerado de la molécula de FAL.

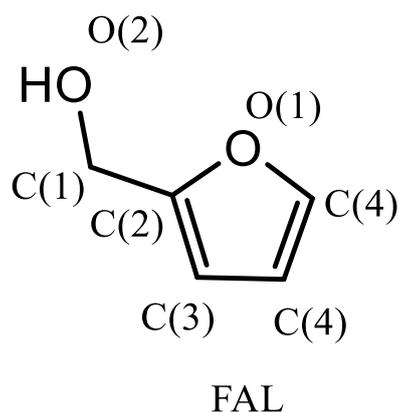


Figura 3. Esquema de la molécula de FAL identificado.

7.3.1. Resultados de actividad catalítica

La presentación de los resultados de actividad se ha dividido, en primer lugar, en el estudio de la actividad y distribución de productos de reacción de las diferentes series catalíticas descritas: MMOs, MMOsPt y Pt@MMOs en condiciones moderadas de operación (423 K, 500 rpm, 30 bar de H_2 y 4 horas de ensayo) para tratar de determinar el efecto del método de impregnación de Pt sobre la formación de 1,5-PDO. Posteriormente, y tomando el catalizador óptimo $2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}$, se estudiaron los efectos del contenido nominal de Pt impregnado y la temperatura de reacción sobre la formación de 1,5-PDO. Finalmente, se llevó a cabo la reacción con $2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}$ partiendo de tres reactivos diferentes: FAL, THFA y FUR, con el fin de tratar de entender el mecanismo de reacción de formación del compuesto de interés.

De forma previa a la ejecución del trabajo experimental, se realizó el estudio del disolvente de reacción, probándose diferentes disolventes de reacción: 2-PRO, ciclopentilmetil éter (CPME), 4-metil-2-pentanol (MPOL) y 2-MTHF, obteniéndose el mejor resultado para el compuesto de interés en el primero de ellos y seleccionándose para los estudios de actividad catalítica discutidos a continuación.

7.3.1.1. Estudio del efecto del método de impregnación de Pt en las MMOs

En la Figura 4 y en la Tabla 2 se observan los resultados de actividad obtenidos para los catalizadores de las series MMOs, MMOsPt y Pt@MMO. Para la hidrotalcita sin la fracción bivalente modificada por otro metal de transición bivalente (Tabla 2, entrada 1) y las diferentes MMOs (Tabla 2, entradas 2-5), no se observó actividad hacia la hidrogenación/hidrogenólisis del FAL a 1,5-PDO. Al co-impregnar Pt durante la fase de titulación (Tabla 2, entradas 6-9), la actividad hacia 1,5-PDO no experimentó variaciones respecto a las MMOs, a excepción de la $\text{Mg}_{0.6}\text{Cu}_{0.19}\text{Pt}_{0.01}\text{Al}_{0.2}$, en la cual, la conversión fue del 13.8 % y se dio un rendimiento del 0.70 % a 1,5-PDO. El hecho de que no se haya detectado a penas conversión en los catalizadores co-impregnados hace pensar que sea necesario que los centros activos de Pt se encuentren disponibles al medio reaccionante. Por ello, se estudió una hidrotalcita impregnada secuencialmente con Pt y se impregnaron de forma secuencial los catalizadores pertenecientes a la serie MMO.

En lo que respecta a los resultados de actividad de la hidrotalcita impregnada secuencialmente con Pt (Tabla 2, entrada 10) y las MMOs impregnadas secuencialmente con Pt (Tabla 2, entrada 11-14), representados en la Figura 4, se observa un aumento sustancial del rendimiento a 1,5-PDO. En el caso de la $2\text{PtMg}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ el rendimiento hacia 1,5-PDO fue de 4.60 % lo que demostró que los centros activos de Pt no poseen actividad hidrogenolítica, la cual, probablemente resida en alguno de los M^{2+} incorporados en la estructura de las LDH. En los catalizadores co-impregnados con Pt en presencia de Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} se alcanza el rendimiento máximo de 47.5 % en $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, mientras que en el resto de la serie apenas se alcanza el 10 % de rendimiento a 1,5-PDO, aunque, en el caso del $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, se alcanzó la mayor ratio 1,5-PDO/THFA, lo que hace pensar que sea el catalizador más selectivo a pesar de la escasa conversión que presenta, de apenas el 40 %. El catalizador $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ demostró ser un catalizador muy selectivo para llevar a cabo la hidrogenación del anillo furánico del FAL a THFA, pero no para llevar a cabo la hidrogenólisis hacia la formación de 1,5-PDO, al obtenerse rendimientos para THFA y 1,5-PDO del 95.6 y 10.7 % respectivamente. Este hecho se podría deber a que los centros activos de Ni son buenos agentes reductores de los enlaces insaturados C=C por lo que son interesantes para la formación de THFA a partir de FUR o FAL en lugar de para la obtención de productos derivados de la hidrogenólisis de enlaces saturados C-C.^[21]

A la vista de los resultados de actividad de la serie catalítica Pt@MMO se confirmaría lo discutido anteriormente, ya que, la accesibilidad de los centros activos de Pt al medio reaccionante es mayor al impregnarlo de forma secuencial sobre las MMOs mejorando notablemente la actividad hacia 1,5-PDO al tratarse, posiblemente, de centros de quimisorción y disociación de H₂.^[9] Además, se ha demostrado que se podrían establecer interacciones entre la estructura del soporte de las MMO y los centros de Pt tal y como discutieron Mizugaki et al.,^[9] fomentándose de esta manera la formación de 1,5-PDO, especialmente en el catalizador 2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}.

Tabla 2. Resultados de actividad de las diferentes MMOs, MMOsPt y Pt@MMOs y condiciones de operación durante el desarrollo de las reacciones.

Entrada	Catalizador/ γ -Al ₂ O ₃	g cat.·g FAL ⁻¹	Temp (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)					Ratio 1,5-PDO/THFA	P (mol 1,5-PD·kg cat. ⁻¹ ·h)	BC (%)
					THFA	1,2-PDO	1,5-PDO	PTN	2-MF			
Mixed Metal Oxides (MMOs)												
1	Mg _{0.8} Al _{0.2}	1	423	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.7
2	Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	423	11.1	0.00	0.00	0.00	0.00	6.10	0.00	0.00	95.7
3	Mg _{0.6} Cu _{0.2} Al _{0.2}	1	423	40.0	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	60.7
4	Mg _{0.6} Ni _{0.2} Al _{0.2}	1	423	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100
5	Mg _{0.6} Zn _{0.2} Al _{0.2}	1	423	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100
Mixed Metal Oxides co-impregnadas con Pt (MMOsPt)												
6	Mg _{0.6} Co _{0.19} Pt _{0.01} Al _{0.2}	1	423	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	107
7	Mg _{0.6} Cu _{0.19} Pt _{0.01} Al _{0.2}	1	423	13.8	0.50	2.10	0.70	1.00	0.00	1.40	0.18	90.5
8	Mg _{0.6} Ni _{0.19} Pt _{0.01} Al _{0.2}	1	423	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	102
9	Mg _{0.6} Zn _{0.19} Pt _{0.01} Al _{0.2}	1	423	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	107
Mixed Metal Oxides impregnadas secuencialmente con Pt (Pt@MMOs)												
10	2PtMg _{0.8} Al _{0.2}	1	423	23.5	10.3	14.5	4.60	0.00	0.00	0.44	0.12	105
11	2PtMg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	423	100	27.2	19.2	47.5	2.30	0.00	1.75	1.24	93.9
12	2PtMg _{0.6} Cu _{0.2} Al _{0.2}	1	423	36.0	1.10	9.00	5.00	1.80	0.00	4.55	0.13	80.6
13	2PtMg _{0.6} Ni _{0.2} Al _{0.2}	1	423	100	95.6	6.30	10.7	0.00	0.00	0.11	0.27	112
14	2PtMg _{0.6} Zn _{0.2} Al _{0.2}	1	423	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100

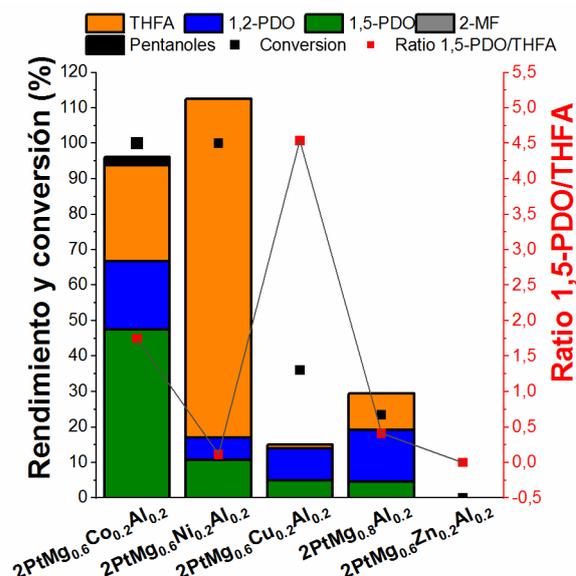


Figura 4. Conversión a 1,5-PDO y distribución de productos para la serie MMOs-Pt y la hidrotalcita impregnada secuencialmente con Pt. Condiciones de reacción: disolvente: 2-Propanol, 423 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FAL: 1 y 4 h de ensayo.

7.3.1.2. Estudio del efecto de la temperatura de reacción y del contenido nominal de Pt

En la Figura 5 y Tabla 3 se observan los resultados del estudio del efecto de la temperatura de reacción y del contenido de Pt en Mg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2} al demostrarse la importancia de las interacciones Pt-M²⁺ para la formación de 1,5-PDO especialmente con el Co²⁺.

La MMO de Co, Mg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}, se impregnó secuencialmente mediante impregnación húmeda con 1, 2 y 4 % de contenido nominal de Pt. Se observa un aumento gradual del rendimiento a 1,5-PDO del catalizador impregnado con 1 y 2 % al obtenerse valores de rendimiento a 1,5-PDO de 13.1 % y 47.5 % respectivamente a las mismas condiciones de reacción de 423 K, 500 rpm, 30 bar de H₂ y 4 h de reacción. Al impregnar con el 4 % de Pt, el rendimiento se mantuvo a las mismas condiciones de operación aproximadamente en el 47 % de 1,5-PDO. El hecho de que al aumentar el contenido de Pt no aumente el rendimiento a 1,5-PDO como se podría esperar, posiblemente se deba a que, como se ha discutido en el capítulo II de la revisión del estado del arte, la disposición del anillo furánico sobre la superficie del catalizador puede verse modificada en función del contenido de Pt dispuesto en superficie (Figura 6).^[22]

M.J. Taylor et al.^[22] discutieron que, a pequeñas cantidades de Pt (Figura 6 apartado A) la disposición del anillo furánico respecto a la superficie catalizador es plana y favorecería reacciones de hidrogenólisis del anillo por parte de los centros encargados de la hidrogenólisis del enlace C(2)-(O)1 del anillo furánico de FAL, los cuales podrían ser en este caso, probablemente, centros de Co_yO_x. Al aumentar el contenido en Pt, el anillo furánico se inclina

respecto a la superficie catalítica dificultando la hidrogenólisis del FAL a 1,5-PDO al quedar el anillo furánico más alejado de los centros activos para la reacción de hidrogenólisis.^[22] Este hecho hace pensar que probablemente exista un contenido óptimo de Pt para llevar a cabo el diseño racional de un catalizador para la formación de 1,5-PDO a partir del FAL en las condiciones de reacción establecidas, el cual, sería entre 1 y 2 % de Pt según los resultados de actividad expuestos.

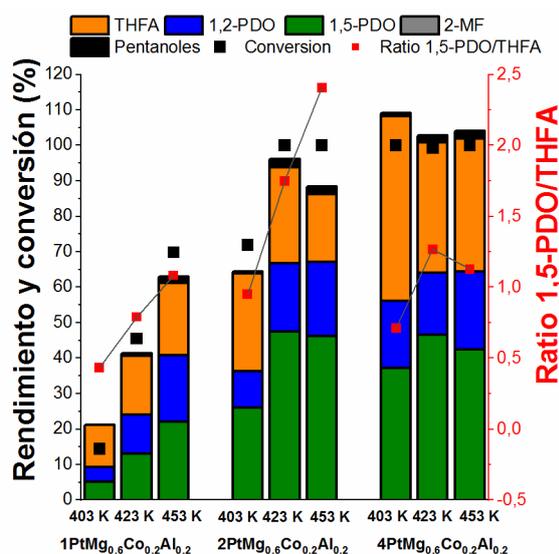


Figura 5. Conversión a 1,5-PDO y distribución de productos para los catalizadores 1PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}, 2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2} y 4PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}. Condiciones de reacción: disolvente 2-Propanol, 423 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FAL: 1 y 4 h de ensayo.

En lo que respecta al efecto de la temperatura de reacción, en el catalizador 1PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2} se observa cómo al aumentar la temperatura de reacción también aumenta la conversión y el rendimiento y selectividad al compuesto de interés. Para los catalizadores impregnados secuencialmente con 2 y 4 % de Pt, no se observa dicha tendencia ya que, probablemente, en ambos casos se haya alcanzado el límite de actividad para la formación de 1,5-PDO, probablemente, por el modo de adsorción del FAL en la superficie del catalizador.

Tabla 3. Resultados de actividad y condiciones de operación durante el desarrollo de las reacciones para la determinación del efecto de la temperatura y contenido de Pt.

Entrada	Catalizador/ γ - Al_2O_3	$\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{g}_{\text{FAL}}^{-1}$	Temp (K)	Conv. (%)	Rendimiento (%)					Ratio 1,5-PDO/THFA	P (mol 1,5-PDO · kg cat. ⁻¹ · h)	BC (%)
					THFA	1,2-PDO	1,5-PDO	PTN	2-MF			
1	1Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	403	14.4	11.8	4.30	5.10	0.00	0.00	0.43	0.13	21.2
2	1Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	423	45.4	16.6	10.9	13.1	0.70	0.00	0.79	0.33	40.6
3	1Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	453	69.8	20.3	18.9	22.0	1.20	0.60	1.08	0.55	61.2
4	2Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	403	71.9	27.5	10.3	26.1	0.60	0.00	0.94	0.65	63.9
5	2Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	423	100	27.2	19.2	47.5	2.30	0.00	1.75	1.19	93.9
6	2Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	453	100	19.2	20.9	46.2	2.20	0.00	2.41	1.16	86.3
7	4Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	403	100	52.2	18.9	37.1	0.91	0.00	0.71	0.93	108
8	4Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	423	99.2	36.7	17.6	46.5	2.02	0.00	1.26	1.17	102
9	4Pt Mg _{0.6} Co _{0.2} Al _{0.2}	1	453	100	37.6	21.9	42.4	1.59	0.50	1.12	1.06	102

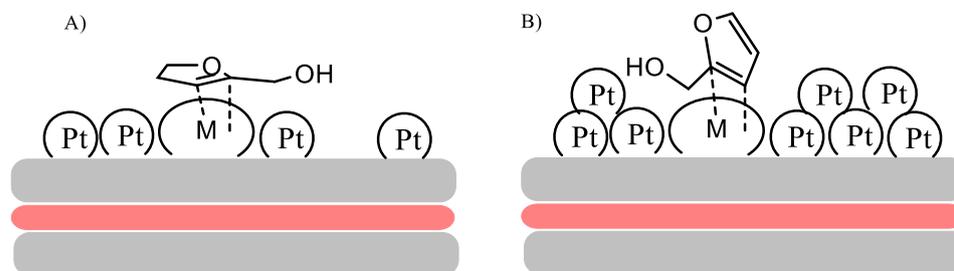


Figura 6. En el apartado A) se muestra la disposición del anillo furánico sobre la superficie del catalizador en contenidos de Pt próximos a 1-2 % y en B) muestra la posible disposición del anillo furánico sobre la superficie del catalizador en contenidos de Pt próximos al 4 % (adaptado de [22]).

7.3.1.3. Estudio del efecto de la molécula de partida

Con el objetivo de tratar de dilucidar el mecanismo de reacción se emplearon tres reactivos de partida: FAL, FUR y THFA, con 2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2} y 2PtMg_{0.6}Cu_{0.2}Al_{0.2} como sistemas catalíticos (Figura 7 apartados A y B), al ser los catalizadores con mayor rendimiento y selectividad a 1,5-PDO respectivamente.

Llama la atención que, en el catalizador 2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}, el rendimiento a 1,5-PDO partiendo de FAL y FUR fue muy similar, de aproximadamente el 45 %. Este hecho se podría deber a que, la formación de FAL a partir de la hidrogenación del grupo aldehído del FUR es espontánea a condiciones moderadas de operación,^[23] por lo que, probablemente, todo el FUR se haya convertido en FAL y por tanto los resultados de actividad partiendo de FUR o de FAL sean prácticamente los mismos. Al emplear THFA no se obtuvo actividad alguna en el catalizador. Este hecho es acorde con lo detallado en bibliografía.^[7,24] Probablemente, el mecanismo de formación de 1,5-PDO no implique la adsorción de THFA y posterior hidrogenólisis a 1,5-PDO y se realice a través de una vía directa de FAL a 1,5-PDO.

En lo referente al catalizador $2PtMg_{0.6}Cu_{0.2}Al_{0.2}$, atendiendo a los resultados de actividad obtenidos, se demuestra que es un catalizador muy activo para la hidrogenación del grupo aldehído de FUR para dar FAL pero no para llevar a cabo las reacciones derivadas de la hidrogenación del anillo furánico, al alcanzar un rendimiento a FAL de aproximadamente el 70.0 % al partir de FUR. Este hecho justificaría el pobre resultado de actividad a 1,5-PDO al emplear FAL como reactivo de partida, el cual, se mantiene al emplear FUR. Este hecho se podría justificar con el mecanismo de adsorción del anillo furánico en los centros de Cu, en los cuales, se producen fuerzas de repulsión entre el anillo y el Cu,^[25] lo que determina la disposición inclinada del anillo sobre la superficie del catalizador y la interacción débil entre el FAL y el Cu, dificultando la reacciones sobre el anillo furánico y el grupo alcohol del FAL al desorberse con gran facilidad de la superficie catalítica.

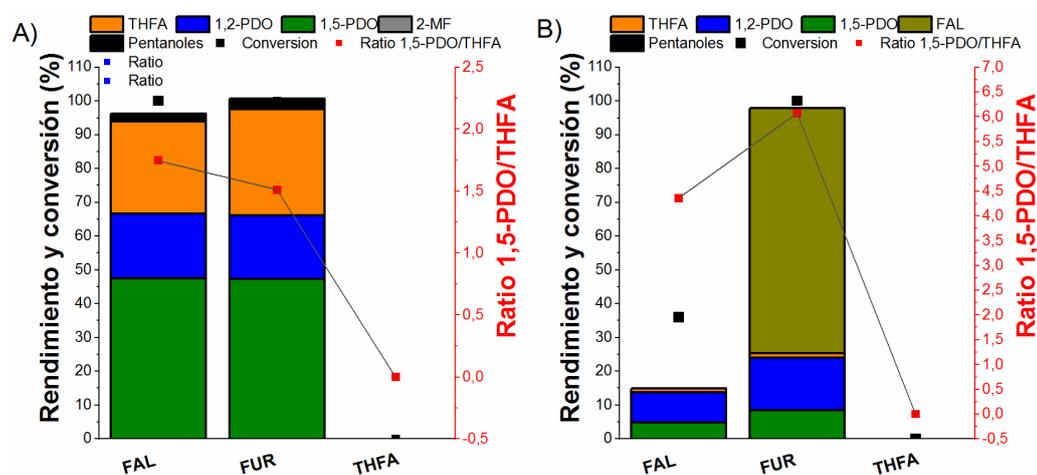


Figura 7. Conversión a 1,5-PDO y distribución de productos para $2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}$ (apartado A) y $2PtMg_{0.6}Cu_{0.2}Al_{0.2}$ (apartado B)), partiendo de tres reactivos diferentes. Condiciones de reacción: disolvente 2-Propanol, 423 K, 30 bar de presión inicial de hidrógeno, relación g catalizador/g FUR/FAL/THFA:1 y 4 h de ensayo.

7.3.2. Caracterización físico-química

El estudio de caracterización físico-química se divide en: resultados de reducción a temperatura programada (RTP-H₂), resultados de difracción de rayos X (DRX), análisis de la superficie específica (BET) y análisis de desorción de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂).

En lo que respecta al análisis de RTP-H₂, en la Figura 8, se observan los perfiles de reducción para la hidrotalcita, $Mg_{0.8}Al_{0.2}$ y la serie MMO.

En el caso de $Mg_{0.8}Al_{0.2}$ no se apreció consumo de hidrógeno. El hecho de que no se observen señales de reducción claras se podría deber a que las especies de Mg^{2+} y Al^{3+} no se reducen a las condiciones pre-establecidas durante el análisis de RTP-H₂.^[26] Este hecho justificaría la falta de

actividad de $Mg_{0.8}Al_{0.2}$ con una conversión de apenas el 2.3 %. Al sustituir parte de la fracción bivalente de $Mg_{0.8}Al_{0.2}$ por otros metales de transición bivalentes, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} , se identificaron diferentes perfiles de reducción en cada caso.

Para $Mg_{0.6}Cu_{0.2}Al_{0.2}$, se observan un pico de reducción a una temperatura en torno a 435 K y un hombro a una temperatura ligeramente superior, a 480 K. El primero de ellos, se podría tratar de especies de Cu dispersas sobre el soporte, centros cobre en bulk y clústeres de pequeño tamaño.^[27] El segundo hombro se podría corresponder a la reducción de fases de CuO dispuestas en clústeres de mayor tamaño.^[18,27]

Para $Mg_{0.2}Co_{0.2}Al_{0.2}$ se observan dos picos de reducción. El primero de ellos en torno a 610 K y el segundo, de mayor intensidad, en torno a 940 K. El primero de ellos se podría corresponder a la reducción de Co^{3+} a Co^0 en un único paso mientras que el segundo de ellos se podría identificar a la reducción de especies de Co^{2+} .^[26] Este hecho confirmaría la presencia de especies de CoO de alta temperatura de reducción, las cuales, podrían ser la fase activa para la hidrogenólisis del enlace C(2)-O(1) del FAL.^[19]

En lo que respecta a la elevada temperatura de reducción de Ni en el $Mg_{0.6}Ni_{0.2}Al_{0.2}$, a una temperatura de aproximadamente 940 K es posible que se deba a la formación de fases NiO-MgO de alta interacción, las cuales, hacen que los iones Ni^{2+} se estabilicen y se dificulte la reducción de especies de Ni^{2+} ,^[28] y, por tanto, la temperatura de reducción en presencia de Mg es superior que la del óxido de NiO en bulk, la cual, según la bibliografía consultada, se sitúa en torno a 603 K.^[29] Se observa una temperatura inferior de aproximadamente 673 K un pequeño hombro, el cual, se podría corresponder a la reducción de fases de NiO con baja interacción por el MgO.

Finalmente, la incorporación de Zn en la fracción bivalente de la hidrotalcita hace que no se observe un pico de reducción nítido. Este hecho se podría deber a la alta afinidad del Zn por el oxígeno,^[30] lo que haría que la temperatura para reducir dichas especies fuera mayor que las establecidas en las condiciones de análisis.

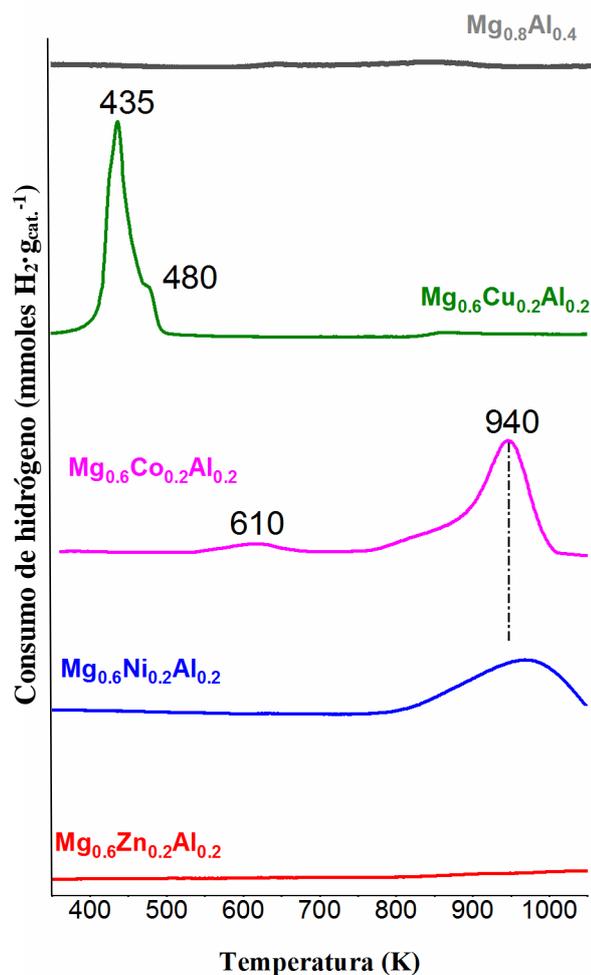


Figura 8. Perfiles de reducción de los diferentes MMOs, obtenidos mediante RTP-H₂.

Respecto al consumo de hidrogeno de los catalizadores de la serie MMO (Tabla 4), en el caso de Mg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}, se determinó un consumo de 0.28 y 4.24 mmoles H₂·g_{catalizador}⁻¹ para las fases de reducción de Co³⁺ a Co⁰ y de Co²⁺ a Co⁰ respectivamente. De esta forma, se confirma que la mayor parte de las especies de Co se encuentran en forma de CoO a las condiciones de pre-reducción establecidas en el protocolo de síntesis. Para la fase de reducción de Cu disperso en bulk en Mg_{0.6}Cu_{0.2}Al_{0.2} se consumió 3.11 mmoles H₂·g_{catalizador}⁻¹, mientras que para el paso de reducción de especies de CuO el consumo fue drásticamente menor, de 0.78 mmoles H₂·g_{catalizador}⁻¹ por lo que probablemente la mayor parte de las especies de Cu se encuentren en forma reducida en las condiciones de síntesis. Este hecho es acorde a lo discutido anteriormente puesto que el hecho que las fases de CuO se dispongan en clústeres de gran tamaño hace que la accesibilidad al H₂ sea menor que en las especies de cobre dispersas a lo largo del soporte. Finalmente, para el catalizador Mg_{0.6}Ni_{0.2}Al_{0.2} se determinó un consumo total de hidrógeno de 3.38 mmoles

$\text{H}_2 \cdot \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$, en su mayoría, para el paso de reducción de NiO-MgO por lo que solo una pequeña fracción del Ni incorporado se encontraría en forma reducida.

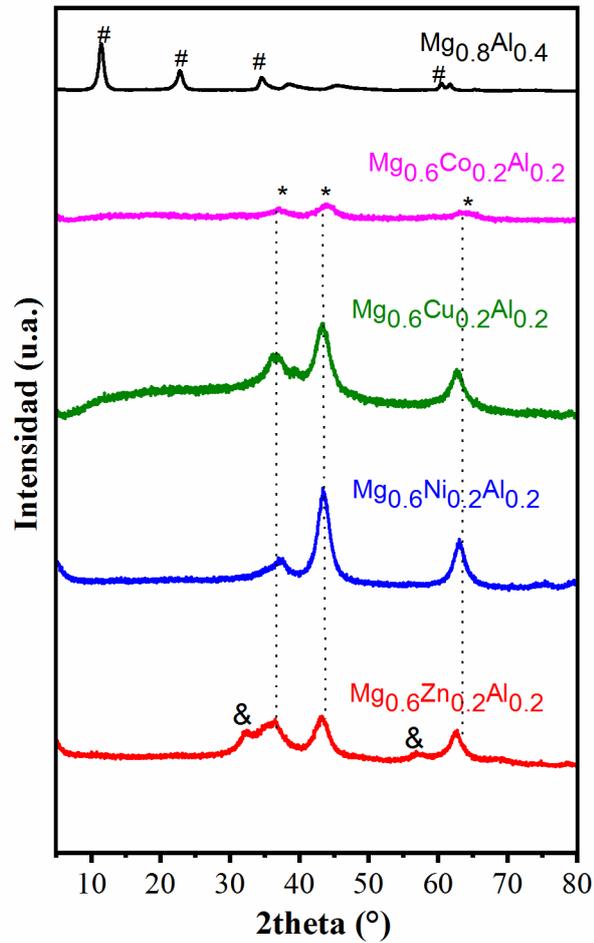
Tabla 4. Consumos de H_2 para los catalizadores de la serie MMO

Entrada	Catalizador	Consumo total mmoles $\text{H}_2 \cdot \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$
1	$\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$	0.00
2	$\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	4.52
3	$\text{Mg}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	3.90
4	$\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	3.38
5	$\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	0.00

Con el objetivo de identificar las fases cristalinas de cada una de los MMOs, en la Figura 9, se muestran los resultados de difracción de rayos X. En la hidrotalcita, se observaron picos de difracción correspondientes a especies de hidróxido de magnesio y aluminio hidratado, denotando la alta interacción entre Mg y Al en la estructura de hidrotalcita.

En la serie MMO se observan picos de difracción los cuales se podrían corresponder a MgO. El hecho de que se distinga mayoritariamente MgO en la superficie de las MMOs, se puede deber a que se trata del metal bivalente en mayor proporción en el catalizador,^[28,31] con una proporción molar $\text{Mg}^{2+}:\text{M}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ de 0.6:0.2:0.2, triplicando a la proporción de M^{2+} y Al^{3+} . En $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, se distingue otro pico de difracción correspondiente a ZnO. Este hecho se relaciona con lo discutido en el RTP- H_2 , ya que la dificultad de reducción de las especies de ZnO a Zn^0 hace que dicha fase se pueda llegar a detectar en el espectro de difracción.^[32]

&CoO \$CuO @NiO &ZnO *MgO # Mg-Al



Fases	2 theta (°)	JPCDS
Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₈ ·4.5H ₂ O	11.4, 23, 34.7 y 60.7	00-035-0965
MgO	36.7	01-075-1525
ZnO	32.6 y 56.7	01-075-1526

Figura 9. Difractogramas, identificación y JPCDS para los diferentes MMOs de estudio.

El cálculo del tamaño de cristal de la fase cristalina MgO mediante la ecuación de Scherrer¹, demostró que el tamaño de cristal fue de 3-5 nm aproximadamente en todas las MMOs. Se

¹ $d = \frac{0.91 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$, donde β es la anchura-media altura del pico de difracción, θ es el ángulo en 2θ del máximo seleccionado y del tamaño de cristal.

demonstró que la incorporación de diferentes metales bivalentes no afecta al tamaño de cristal de la LDH.

En lo que respecta al análisis de las propiedades texturales superficiales de la serie MMO, los catalizadores manifestaron una superficie BET de entre 151-208 $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{MMO}}^{-1}$. El diámetro de poro se mantuvo en todos los soportes entre 3.63 y 6.14 nm propio de materiales mesoporosos. Este hecho quedó demostrado en las isotermas obtenidas, de tipo IV, características de este tipo de materiales.^[18,28] En cuanto a la densidad de centros básicos se observa un aumento de la misma en $\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ y $\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$, de 0.98 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ y 0.93 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ respectivamente, frente a la del resto de MMOs, las cuales, tienen una densidad de en torno a 0.65-0.77 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$. Los centros básicos vienen determinados por la presencia de especies $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ (demostrado en los resultados de DRX, Figura 9) e iones O^{2-} y radicales OH^\cdot especies químicas características de la estructura química de las LDH.^[33]

El hecho de que en la MMO de cobalto haya mayor densidad de centros básicos que en el resto de catalizadores de la serie podría determinar que al impregnarse con Pt, se de una actividad notable hacia la formación de 1,5-PDO, ya que, probablemente, los centros básicos fomenten la interacción de FAL con la MMO,^[9] y, por tanto, a mayor densidad de centros básicos, mayor ratio de adsorción de FAL por gramo de catalizador.

Tabla 5. Resultados de análisis de superficie específica, volumen de poro, diámetro de poro y desorción de CO_2 de las diferentes hidrotalcitas.

Entr.	Catalizador	Superficie BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{MMO}}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{MMO}}^{-1}$)	Diámetro de poro (nm)	Desorción de CO_2 ($\text{mmolCO}_2 \cdot \text{g}_{\text{MMO}}^{-1}$)	Densidad de centros básicos ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
1	$\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$	151	0.18	3.63	0.14	0.93
2	$\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	183	0.42	7.10	0.18	0.98
3	$\text{Mg}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	194	0.37	6.16	0.15	0.77
4	$\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	184	0.30	6.17	0.12	0.65
5	$\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	208	0.63	6.14	0.16	0.77

En la Tabla 6 se muestran los resultados de quimisorción de CO de los catalizadores de la serie Pt@MMO. En la hidrotalcita impregnada con 2 % de contenido nominal de Pt la dispersión de Pt es del 20.1 %. Llama la atención que, según el metal bivalente en la estructura de la LDH, la dispersión de Pt sobre la MMO se ve claramente afectada.

En el caso del catalizador $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, se manifestó la mayor dispersión de la serie, del 25.7 %, superior a $2\text{PtMg}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$, de 20.1 %. Este hecho confirmaría la alta interacción de estos por los centros de CoO, mayoritarios en dicho catalizador tal y como se ha demostrado mediante RTP- H_2 , justificando el rendimiento a 1,5-PDO, el mayor de la serie, de aproximadamente el 47 %. En el catalizador de Ni, $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ también se observa una gran dispersión de Pt sobre

el soporte, del 22.0 %, la cual, podría justificar el elevado rendimiento hacia la hidrogenación del anillo furánico, del 95.6 % aunque sin rendimiento a pentanodiolos, posiblemente, por la falta de centros activos con capacidad hidrogenolítica en dicho catalizador. En el caso del $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, la caída de la dispersión fue notable, llegando al 3.68 %, lo que demostraría la falta de interacción Pt-soporte. Este hecho podría manifestar que los centros de Pt se encontraran en forma de clústeres, poco dispersos, y se redujera la capacidad de captación y disociación de H_2 en los centros de Pt^0 , y, por tanto, justificaría que, el catalizador $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, carezca de actividad en la reacción de estudio.

En la Tabla 6 se observa que, probablemente, la totalidad del porcentaje nominal de platino impregnado quede sobre el soporte ya que al impregnar un 1, 2 y 4 % de Pt sobre $\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, la tendencia de mmoles de CO quimisorbido es proporcional, cuadruplicándose del catalizador $1\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ al $4\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ (0.01 y 0.04 mmoles CO respectivamente).

Tabla 6. Resultados de quimisorción de CO en los catalizadores de la serie Pt@MMO.

Entrada	Catalizador	Dispersión de Pt (%)	Tamaño de cristal (nm)	mmol $\text{CO} \cdot \text{g}^{-1}$
1	$2\text{PtMg}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$	20.1	4.70	0.02
2	$2\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	25.7	3.91	0.02
3	$2\text{PtMg}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	19.7	5.09	0.02
4	$2\text{PtMg}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	22.0	4.57	0.02
5	$2\text{PtMg}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	3.68	27.3	0.003
6	$1\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	26.8	3.75	0.01
7	$4\text{PtMg}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	19.3	5.22	0.04

En la Figura 10 se muestran los perfiles de reducción obtenidos para la serie catalítica Pt@MMO. En el catalizador $2\text{PtMg}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$, se observa un pico de reducción en torno a los 400 K, el cual, se ha identificado como la fase de reducción de Pt^{2+} a Pt^0 , similar a la bibliografía.^[34]

En el catalizador $2\text{PtMg}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ se observa un pico principal de reducción a 460 K, temperatura intermedia a las señales detectadas en el catalizador sin Pt (435 K y 480 K). Este hecho se podría deber a la formación de partículas bimetálicas Pt-Cu.^[27] El hecho de que se distinga un único pico de reducción se podría deber a que la mayoría de la especies de Cu se encuentran en contacto íntimo con las especies de Pt, sin detectarse una señal de reducción a mayor temperatura de especies CuO.

En los demás catalizadores de la serie se observa una señal de reducción en torno a 500 K. Este pico de reducción se podría deber a especies de interacción íntima Pt-M^{2+} . El hecho que el Pt sea

un centro activo para la quimisorción y posterior disociación del hidrógeno molecular, podría facilitar la reducción de especies de M^{2+} cercanas.

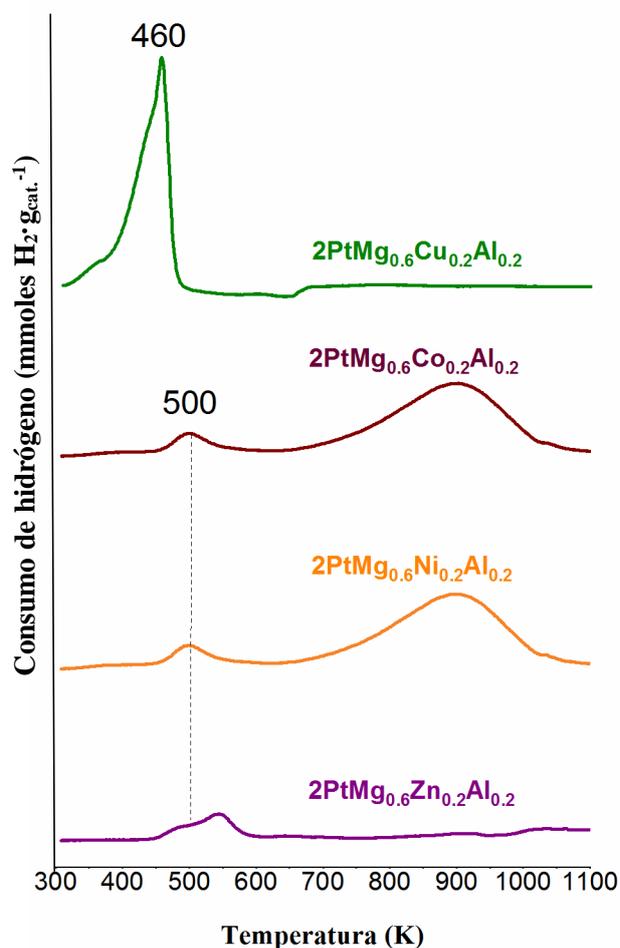


Figura 10. Resultados de RTP- H_2 de los catalizadores impregnados secuencialmente con Pt.

En base a la discusión de la actividad catalítica y a la caracterización físico-química discutida se muestra el esquema de reacción propuesto para la obtención de 1,5-PDO a partir de la hidrogenólisis de FAL en un catalizador $2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}$ (Figura 11).

Las LDH se caracterizan por la presencia de centros básicos,^[9] demostrado a partir del DTP- CO_2 , en los cuales, probablemente, tenga lugar la adsorción del grupo hidroxilo del FAL, $-O(2)H$, especialmente en $Mg_{0.2}Co_{0.2}Al_{0.6}$, el cual, manifestó la mayor densidad de centros básicos. De acuerdo con la bibliografía,^[7] los centros de Pt no destacan por su actividad hidrogenolítica. Este hecho se confirma en los resultados de actividad del catalizador $2PtMg_{0.8}Al_{0.2}$ (Tabla 2, entrada 10), en el cual, el rendimiento a 1,5-PDO apenas alcanza el 5 %. Se ha estudiado que, los óxidos de metales de transición, tales como, el Re^[35,36] o el Co,^[7] tienen gran capacidad hidrogenolítica. Es posible, que, en especies de Co_yO_x , detectadas mediante RTP- H_2 y mayoritarias en la LDH con

Co, se adsorba el anillo furánico a través del enlace C(2)-O(1) del FAL, rompiendo dicho enlace y dando lugar a un intermediario inestable. La presencia de centros de Pt dispersos sobre el soporte del catalizador servirían como centros de quimisorción de H_2 ,^[37] disociando el hidrógeno molecular y facilitando la reducción del intermedio de reacción inestable, y, tras la hidrogenación consecutiva de los dobles enlaces derivados del sistema conjugado, daría lugar al 1,5-PDO.

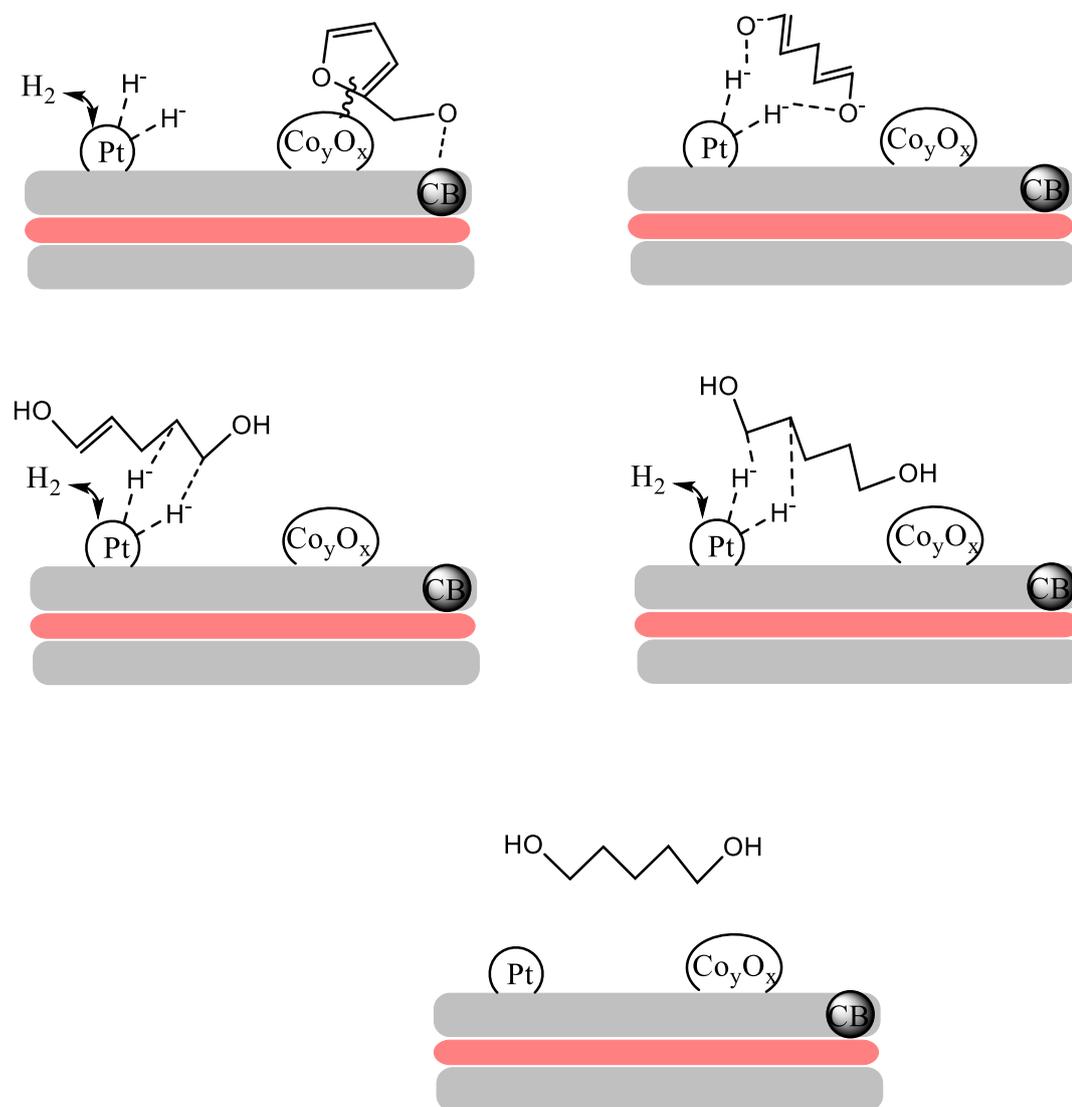


Figura 11. Propuesta de mecanismo de reacción de formación de 1,5-PDO a partir de FAL en el catalizador óptimo $2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}$.

7.4. Conclusiones

A continuación, se reflejan las principales conclusiones extraídas del presente capítulo de resultados:

- Los centros activos de Pt sirven como centros de adsorción y posterior disociación de H₂ molecular, facilitando la reducción de los dobles enlaces derivados del sistema conjugado del anillo furánico y facilitando con ello la formación de 1,5-PDO.
- Existe un contenido óptimo de Pt, el cual, determina la disposición de adsorción del FAL, condicionando la distribución de los productos de reacción derivados de la reacción de hidrogenación del FAL.
- El mecanismo de reacción para la formación de 1,5-PDO se basa en la hidrogenólisis directa del FAL sin tener lugar la hidrogenación del anillo furánico del FAL para dar lugar a THFA como intermediario de reacción.
- Los centros de Co_yO_x son las fases activas para la hidrogenólisis del enlace C(2)-O(1) del FAL para dar consigo 1,5-PDO.
- Las interacciones Pt⁰-Co_yO_x determinan la formación de 1,5-PDO a partir de FAL, al conformar un sistema catalítico óptimo para la captación y disociación de H₂ y la posterior hidrogenólisis del enlace C(2)=O(2) del FAL.
- El mejor catalizador para la formación de 1,5-PDO es el 2PtMg_{0,6}Co_{0,2}Al_{0,2}, al alcanzar un rendimiento notable a 1,5-PDO del 47.5 % en condiciones moderadas de operación (423 K, 30 bar, 500 rpm, 4 h).

7.5. Bibliografía

- [1] J. Guan, G. Peng, Q. Cao, X. Mu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25555–25566.
- [2] K. Huang, Z. J. Brentzel, K. J. Barnett, J. A. Dumesic, G. W. Huber, C. T. Maravelias, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4699–4706.
- [3] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.
- [4] D. S. Pisal, G. D. Yadav, *ACS Omega* **2019**, *4*, 1201–1214.
- [5] M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675–12689.
- [6] H. W. Wijaya, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 103–106.
- [7] W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3924–3926.
- [8] S. Feng, A. Nagao, T. Aihara, H. Miura, T. Shishido, *Catal. Today* **2018**, *303*, 207–212.
- [9] T. Mizugaki, T. Yamakawa, Y. Nagatsu, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2243–2247.
- [10] W. Y. Hernández, J. Lauwaert, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes, *Green Chem.* **2017**, *19*, 5269–5302.
- [11] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2001**, *43*, 443–488.
- [12] M. M. Villaverde, N. M. Bertero, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Catal. Today* **2013**, *213*, 87–92.
- [13] Y. Wang, M. Zhou, T. Wang, G. Xiao, *Catal. Letters* **2015**, *145*, 1557–1565.
- [14] M. Manikandan, A. K. Venugopal, K. Prabu, R. K. Jha, R. Thirumalaiswamy, *Role of Surface Synergistic Effect on the Performance of Ni-Based Hydrotalcite Catalyst for Highly Efficient Hydrogenation of Furfural*, Elsevier B.V., **2016**.
- [15] I. Bureau, **2015**.
- [16] P. Liu, M. Derchi, E. J. M. Hensen, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144*, 135–143.
- [17] R. Salomão, L. M. Milena, M. H. Wakamatsu, V. C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3063–3070.
- [18] F. Kovanda, K. Jirátová, J. Rymeš, D. Koloušek, *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 71–80.
- [19] X. Guo, F. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5197–5210.
- [20] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2655–2668.
- [21] J. Parikh, S. Srivastava, G. C. Jadeja, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 16138–16152.
- [22] M. J. Taylor, L. Jiang, J. Reichert, A. C. Papageorgiou, S. K. Beaumont, K. Wilson, A. F. Lee, J. V. Barth, G. Kyriakou, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 8490–8497.
- [23] N. Pino, D. López, J. F. Espinal, *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, DOI 10.1007/s00894-018-3908-0.

- [24] W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3924–3926.
- [25] K. Xiong, W. Wan, J. G. Chen, *Surf. Sci.* **2016**, 652, 91–97.
- [26] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukais, *Top. Catal.* **2009**, 52, 482–491.
- [27] A. Aristizábal, S. Contreras, N. Barrabés, J. Llorca, D. Tichit, F. Medina, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, 110, 58–70.
- [28] J. S. Valente, J. Hernandez-Cortez, M. S. Cantu, G. Ferrat, E. López-Salinas, *Catal. Today* **2010**, 150, 340–345.
- [29] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. Baas, S. C. Kloet, *J. Catal.* **1975**, 37, 424–431.
- [30] Z. Pan, R. Wang, J. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 224, 88–100.
- [31] U. Olsbye, D. Akporiaye, E. Rytter, M. Ronnekleiv, E. Tangstad, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 224, 39–49.
- [32] G. Chen, N. Xu, X. Li, Q. Liu, **2015**, 60128–60134.
- [33] M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apestegu, D. I. Cosimo, E. T. Al, *J. Catal.* **1998**, 178, 499–510.
- [34] M. A. Aramendía, J. A. Benítez, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. Urbano, *Langmuir* **1999**, 15, 1192–1197.
- [35] S. Koso, H. Watanabe, K. Okumura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 111–112, 27–37.
- [36] S. Koso, I. Furikado, A. Shima, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Chem. Commun.* **2009**, 2035–2037.
- [37] E. Bus, J. A. Van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2894–2902.

Capítulo VIII

Conclusiones globales y propuestas de futuro

A lo largo del desarrollo de la presente tesis, se ha tratado de desarrollar herramientas catalíticas prometedoras para la síntesis de compuestos de alto valor añadido a partir de la reacción de hidrogenación del furfural, plataforma química con gran rango de aplicaciones, la cual, se puede extraer a partir de la fracción de C5 de la hemicelulosa de la biomasa lignocelulósica.

A continuación, se exponen las principales conclusiones extraídas a partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente tesis doctoral.

Capítulo V. Efecto de la adición de cloruros sobre la formación de 2-metilfurano en catalizadores bimetalicos Cu-Co soportados sobre γ -Al₂O₃

- El contenido de cloruros determina el grado de formación de 2-metilfurano mediante la hidrogenación del furfural en catalizadores bimetalicos Cu-Co/Al₂O₃, ya que, modifica el grado de inclinación del anillo furánico del alcohol furfurílico respecto a la superficie activa del catalizador.
- Existe un contenido de cloruro superficial óptimo de aproximadamente el 2.40 % wt., por encima del cual, los centros activos se modifican en exceso o incluso se pueden llegar a envenenar, limitando la formación del compuesto de interés.
- La adición de cloruros a partir de la sal precursora y en el medio de impregnación de las sales precursoras sobre el soporte de alúmina se postulan como alternativas óptimas para la mejora de catalizadores bimetalicos Cu-Co/ γ -Al₂O₃ para la síntesis de 2-metilfurano, obteniéndose el máximo rendimiento a 2-metilfurano en el catalizador 35Cu^NCo^N_[0.50 M], del 77.2 %.
- La adición de compuestos clorados directamente al medio reaccionante no se postula como una buena alternativa para la mejora de la síntesis de 2-metilfurano, probablemente, debido al establecimiento de reacciones de competencia entre dichos compuestos y los compuestos furánicos sobre los centros activos de formación de 2-metilfurano o al bloqueo de las fases activas por la deposición de compuestos de alto peso molecular.

Capítulo VI. Estudio del efecto de las interacciones Cu-Co en la actividad y selectividad a 2-MF en catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃

- La ratio metálica, el contenido metálico nominal y el orden de impregnación son parámetros que determinan el grado de interacción Cu-Co, y, por tanto, el rendimiento hacia 2-metilfurano.
- La ratio óptima Cu:Co es de 1, al alcanzarse el mayor rendimiento de la serie 35(Cu-Co) en el catalizador 35(Cu:Co)_[1:1], del 61.5 % al ser el catalizador con mayor contenido de

fase mixta Cu/Co, demostrado cuantitativamente mediante la determinación del consumo de H₂ por la fase Cu/Co, de 0.22 mmol H₂, el mayor de la serie catalítica.

- El contenido metálico determina las interacciones Cu/Co, y, por tanto, a menor contenido metálico, menor son las relaciones entre ambos metales y, como consecuencia, menor es el rendimiento a 2-metilfurano.
- La impregnación secuencial es una estrategia prometedora para el fomento de las interacciones Cu/Co y la formación de 2-metilfurano a partir de la hidrogenación/hidrogenólisis del furfural.
- Los centros Cu⁰ en bulk determinan el grado de formación a 2-metilfurano, probablemente, debido a que son centros de quimisorción de H₂, facilitando la disponibilidad de éstos para que se lleve a cabo la hidrogenación y posterior hidrogenólisis del furfural hacia 2-metilfurano.

Capítulo VII. Estudio del efecto de la impregnación de platino sobre estructuras derivadas de hidrotalcita en la formación de 1,5-PDO a partir de furfural alcohol.

- Los centros activos de Pt⁰ se encargan de quimisorber el hidrógeno molecular, por lo que juegan un papel crucial en la formación de 1,5-pentanodiol a partir de alcohol furfúrico al reducir los enlaces insaturados derivados del sistema conjugado del anillo furánico.
- Los centros de Co_yO_x probablemente, sean fases activas para la hidrogenólisis del enlace C(2)-O(1) del alcohol furfúrico para dar consigo 1,5-pentanodiol.
- Las interacciones Pt⁰-Co_yO_x determinan la formación de 1,5-PDO a partir de FAL, al conformar un sistema catalítico óptimo para la captación de H₂ y la hidrogenólisis del enlace C(2)=O(2) del FAL.
- El mejor catalizador para la formación de 1,5-PDO es el 2PtMg_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}, al alcanzar un rendimiento notable a 1,5-PDO del 47.5 % en condiciones moderadas de operación: 423 K, 30 bar, 500 rpm, 4 h.

Propuestas de continuación de la presente tesis doctoral

A continuación, se plantean líneas de trabajo con el fin de continuar con el trabajo de investigación presentado.

- Desarrollar estudios cinéticos complementarios y estudio de DFT, con el objetivo de confirmar los mecanismos de reacción propuestos durante el desarrollo de los resultados de la presente tesis.
- Tratar de sustituir en los catalizadores derivados de la estructura de hidrotalcita el platino por otros metales no-nobles, sin alterar la actividad catalítica conseguida, tratando de optimizar económicamente el proceso de síntesis de los catalizadores.

Conclusiones globales y propuestas de futuro

- Estudiar los catalizadores desarrollados en el presente trabajo en fase gas y operación continua a fin de escalar el proceso de escala de laboratorio a escala de planta piloto. De esta forma, se trataría de llegar al alcance de la presente tesis: implementar las tecnologías catalíticas desarrolladas en una biorrefinería de segunda generación.
- Profundizar en el estudio del efecto sobre la formación de 2-MF en catalizadores bimetalicos Cu-Co de la fuente clorada según el compuesto químico adicionado en el medio de reacción.

