



TESIS DOCTORAL

Diseño de catalizadores heterogéneos con actividad tándem
ácida/hidrogenante para la producción en una etapa de isosorbida a
partir de glucosa

Autor:

Alberto Cubo Contreras

Directores:

Jose Iglesias Morán

Gabriel Morales Sánchez

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química,
Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

2020

Jose Iglesias Morán, Profesor Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos.

y

Gabriel Morales Sánchez, Profesor Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación titulado “Diseño de catalizadores heterogéneos con actividad tándem ácida/hidrogenante para la producción en una etapa de isosorbida a partir de glucosa” constituye la memoria que presenta Alberto Cubo Contreras para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 10 de diciembre de 2019.

Fdo: Jose Iglesias Morán

Fdo: Gabriel Morales Sánchez

Agradecimientos

Mis primeros agradecimientos tienen que ir dedicados a mis directores de Tesis. Empezando por D. Gabriel Morales Sánchez, él estaba desde el principio. Gracias por haber estado siempre ahí, para cualquier cuestión que surgiera y de cualquier índole. Gracias por compartir tus conocimientos y por la facilidad con la que los transmites. Y acabando por D. Jose Iglesias Morán. Gracias por tu total disponibilidad a lo largo de este tiempo, ya fuera para resolver dudas o entrar al laboratorio. Gracias por las clases magistrales recibidas en tu despacho, muchas veces viendo cómo avanzar con la tesis, otras, las menos, divagando. Pero sobre todo, gracias por el apoyo que siempre he tenido por tu parte, esto para mí es lo más importante. Muchas gracias a los dos por haber sido participes básicos para que este trabajo haya salido adelante. Gracias a Jovita y a Rebeca por vuestra ayuda.

El siguiente agradecimiento tiene que ir dedicado al área de Química Física, en especial a Jesús, Baudilio, Inma y Amaya. Gracias por confiar en mí y por cómo me acogisteis, desde el principio me hicisteis sentir como uno más del grupo. Trabajar con vosotros es muy fácil. Sois mi familia de la URJC.

Gracias a todos mis compañeros de trabajo, hacéis más fácil el día a día. María, parece que fue ayer cuando entramos y mira ya, tú con 19 años recién cumplidos. Pedro es Pedro, nada más que añadir. Helena, Clarita, Jorge, Dani, Cintia, MJ, David...gracias por todos los momentos compartidos. Miguel y Pedro, el despacho es otro con vosotros, no sé si mejor o peor, pero otro. Gracias a todos los técnicos, siempre disponibles para echar una mano: Juanma, Luismi, David, Carmen...

Gracias a Enrique e Ismael. Nos vemos poco pero cuando lo hacemos parece que no ha pasado el tiempo. Siempre habéis estado y espero que siempre estéis. Beatriz, si no fuera por ti nos veríamos todavía menos. Julián, te la debía.

Para finalizar quiero agradecer y dedicar este trabajo a toda mi familia. Especialmente a mis padres. Esta Tesis Doctoral es vuestra, gracias a vosotros he podido llegar hasta aquí. Gracias por vuestro apoyo y por vuestro amor incondicional. Nunca podré agradecerlos lo suficiente todo lo que habéis hecho por mí, pero por lo menos que quede aquí plasmado mi más sincero agradecimiento. Hermanos esto también es vuestro.

Y por último, pero no menos importante, GRACIAS a mi mujer, Laura. Has sido mi principal apoyo en los malos momentos, que los ha habido y eras la que tiraba de mí cuando yo no podía. Gracias por comprender, siento el tiempo que te he robado, el tiempo que me he ausentado y el tiempo que no hemos disfrutado. Gracias por tu amor y por tu cariño. Eres lo mejor que me ha pasado en la vida y siempre te estaré agradecido. Se me olvidaba, gracias por el formato.

David, aun eres muy pequeño y hasta dentro de unos años no podrás leer esto. Pero desde que llegaste sonreír es mucho más fácil. Gracias por existir. Te quiero y siempre te querré.

1. Resumen.....	5
2. Introducción.....	19
2.1 Bioeconomía.....	25
2.2 Biorrefinerías.....	27
2.3 Biomasa.....	31
2.3.1 Biomasa lignocelulósica.....	33
2.3.1.1 Rutas de aprovechamiento.....	35
2.4 Plataforma de azúcares.....	37
2.4.1 Moléculas plataforma.....	38
2.5 Sorbitol.....	43
2.5.1 Producción de sorbitol.....	44
2.6 Isosorbida.....	46
2.6.1 Aplicaciones de la isosorbida.....	48
2.6.2 Producción de isosorbida.....	49
2.6.2.1 Deshidratación del sorbitol con catalizadores homogéneos.....	53
2.6.2.2 Deshidratación del sorbitol con catalizadores heterogéneos.....	56
2.7 Reacciones en cascada.....	60
2.7.1 Clasificación de reacciones en cascada.....	61
2.7.1.1 Distintos modos de operación.....	62
2.8 Catalizadores multifuncionales.....	64
2.8.1 Catalizadores bifuncionales en procesos en cascada.....	64
3. Hipótesis de partida y Objetivos.....	67
4. Procedimiento experimental.....	73
4.1 Reactivos empleados.....	76
4.1.1 Síntesis de catalizadores.....	76
4.1.2 Catalizadores comerciales.....	76
4.1.3 Técnicas de caracterización de catalizadores.....	76
4.1.4 Proceso de derivatización.....	77
4.1.5 Reactivos y calibrados.....	77
4.2 Síntesis de catalizadores.....	77
4.2.1 Preparación de materiales mesoestructurados.....	78

4.2.1.1 Materiales funcionalizados con grupos ácidos de tipo propilsulfónico, SBA-15- Pr-SO ₃ H	78
4.2.1.1.1 Modificación superficial de los materiales SBA-15 funcionalizados con grupos ácidos tipo sulfónico	79
4.2.1.2 Materiales funcionalizados con zirconio	81
4.2.1.2.1 Síntesis de Zr-SBA-15	81
4.2.1.2.2 Síntesis de ZrO ₂ -SBA-15	82
4.2.2 Preparación de materiales zeolíticos	84
4.2.2.1 Síntesis de Zr-Al-Beta	84
4.2.3 Incorporación de rutenio en los distintos soportes catalíticos	86
4.3 Catalizadores comerciales	87
4.4 Técnicas de caracterización de catalizadores	89
4.5 Ensayos catalíticos	95
4.5.1 Ensayos catalíticos realizados en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol	95
4.5.1.1 Instalación experimental	95
4.5.1.2 Procedimiento operativo	97
4.5.1.3 Ensayos catalíticos	98
4.5.2 Ensayos catalíticos realizados en la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida	100
4.5.2.1 Instalación experimental	100
4.5.2.2 Procedimiento operativo	101
4.5.2.3 Ensayos catalíticos	101
4.6 Análisis productos de reacción	102
4.6.1 Cuantificación de compuestos por cromatografía de gases (GC)	103
4.6.2 Cuantificación de compuestos por cromatografía de líquidos (HPLC)	105
5. Resultados	107
CAPÍTULO I. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE GLUCOSA PARA LA OBTENCIÓN DE SORBITOL	111
I.1 Hidrogenación de glucosa para la obtención de sorbitol con el catalizador Ni-Raney	114
I.1.1 Análisis de las distintas variables de reacción	115
I.1.1.1 Estudio de la influencia de la concentración de glucosa	116

I.1.1.2 Estudio de la influencia del disolvente	118
I.1.1.3 Estudio de la influencia de la cantidad de catalizador.....	121
I.1.2 Estudio cinético de la reacción catalizada por Ni-Raney	123
I.2 Hidrogenación de glucosa con catalizadores con rutenio.....	124
I.2.1 Catalizador SBA-15 Ru.....	125
I.2.1.1 Caracterización	125
I.2.1.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados	130
I.2.2 Modificación del soporte para el incremento de la estabilidad de rutenio: Zr SBA-15 Ru y ZrO ₂ SBA-15 Ru.....	136
I.2.2.1 Caracterización	136
I.2.2.2 Ensayos catalíticos realizados.....	146
I.3 Conclusiones capítulo I.....	156
CAPÍTULO II. DESHIDRATACIÓN DE SORBITOL PARA LA OBTENCIÓN DE ISOSORBIDA	157
II.1 Deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida con catalizadores ácidos con grupos sulfónicos.....	160
II.1.1 Caracterización.....	162
II.1.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados	171
II.1.2.1 Estudio de la influencia de la carga de grupos sulfónicos.....	172
II.1.2.2 Estudio de la influencia de la modificación superficial del catalizador.....	177
II.1.2.3 Estudio de la estabilidad del catalizador	183
II.1.2.4 Estudio comparativo de distintos catalizadores sulfónicos	186
II.2 Deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida con catalizadores ácidos zeolíticos	189
II.2.1 Caracterización.....	190
II.2.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados	196
II.2.2.1 Comportamiento catalítico de los catalizadores utilizados	197
II.2.2.2 Estudio de la estabilidad del catalizador	199
II.2.2.3 Estudio del uso de una zeolita beta de porosidad jerarquizada.....	202
II.3 Modelo cinético. Influencia de la temperatura.....	206
II.4 Conclusiones capítulo II.....	211

CAPÍTULO III. REACCIÓN EN CASCADA PARA LA OBTENCIÓN DE ISOSORBIDA A PARTIR DE GLUCOSA MEDIANTE EL EMPLEO DE CATALIZADORES BIFUNCIONALIZADOS	213
III.1 Diseño del catalizador bifuncional heterogéneo.....	216
III.1.1 Incorporación de rutenio: Beta(19) Ru	216
III.1.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados	217
III.1.2.1 Estudio de la influencia de la carga de rutenio incorporado ..	217
III.1.2.2 Estudio de la influencia de la temperatura	221
III.1.3 Incorporación de zirconio: Zr-Al-Beta(19) Ru	223
III.1.3.1 Resultados ensayo catalítico.....	224
III.1.4 Estudio de la estabilidad del catalizador.....	225
III.2 Conclusiones capítulo III	227
6. Conclusiones	229
7. Bibliografía.....	235
Índice de tablas.....	251
Índice de figuras	255

1. Resumen

En la actualidad un 85% de la energía primaria consumida a nivel mundial proviene de fuentes no renovables como son el petróleo, el carbón y el gas natural. Además, estos recursos fósiles son la materia prima utilizada de forma mayoritaria en la industria para la obtención de un elevado número de subproductos a través de los procesos petroquímicos y los ya obsoletos carboquímicos. Esta dependencia tan acentuada de los recursos fósiles repercute de forma negativa en ámbitos diversos, pudiendo destacar la fragilidad de un sistema económico basado en una fuente que presenta una importante volatilidad en cuanto a la disponibilidad y al precio del propio recurso, debido a que las principales reservas se encuentran en zonas con elevadas tensiones geopolíticas. No menos importante es el elevado impacto medioambiental que provoca su uso. Estudios de diversa índole demuestran la relación directa entre la concentración de CO₂ atmosférico, uno de los principales residuos generados en la combustión de los recursos energéticos fósiles, y el pronunciado incremento de la temperatura terrestre, que se eleva de forma preocupante desde la revolución industrial a finales del siglo XVIII. Ante esta perspectiva, en el año 2015 en París tuvo lugar la XXI Conferencia de las Partes de la ONU (COP21), donde se alcanzó un acuerdo internacional que entrará en vigor en el año 2020, y por el que se estableció el objetivo de mantener el incremento de la temperatura global por debajo de los 2°C respecto a la era preindustrial. Esto requiere de un ambicioso plan para alcanzar en el menor plazo posible el objetivo final de neutralidad en emisiones de carbono, es decir, que las emisiones netas sean

igual a cero. Ante esta perspectiva, la utilización de fuentes de energía limpias y el uso de materias primas renovables son una de las principales alternativas para reducir el uso de combustibles fósiles. Además, este tipo de recursos renovables permiten desarrollar una nueva economía circular basada en la generación nula de residuos, y el desarrollo de una sostenibilidad ambiental que lleve asociado un cambio en la estructura económica de la sociedad actual.

En este contexto, la biomasa se postula como una alternativa a las materias primas de origen no renovable, ya que se produce por efecto de la fotosíntesis, proceso químico que utiliza como fuente de energía la radiación solar. Dentro de la biomasa podemos destacar la biomasa lignocelulósica debido a su abundancia y a su composición, principalmente xilosa y glucosa, azúcares de partida para la obtención de biocombustibles y bioproductos. Esta biomasa puede ser tratada en biorrefinerías obteniendo un elevado número de productos, desde energía hasta moléculas dedicadas a su uso en química fina. Un producto derivado de la glucosa es la isosorbida, diol obtenido a partir del polioliol resultante de la hidrogenación de la glucosa, sorbitol, y que se genera a partir de éste a través de dos reacciones de deshidratación consecutivas. La isosorbida se considera hoy día una molécula plataforma, y representa una alternativa de origen biológico a moléculas análogas obtenidas a partir del petróleo, mostrando aplicación en un amplio rango de procesos industriales. Algunas aplicaciones de la isosorbida y de sus derivados las encontramos en el mono y dinitrato de isosorbida, compuestos utilizados como principios activos de medicamentos dedicados al tratamiento de dolencias cardíacas. Otros usos son la obtención de disolventes, sustitutos de los plastificantes convencionales y monómeros renovables utilizado para la síntesis de biopolímeros. Industrialmente, la isosorbida se obtiene a partir de sorbitol mediante el empleo de catalizadores ácidos minerales, generalmente ácido sulfúrico, con lo que se consigue que se den las dos reacciones de deshidratación del polioliol y del intermedio formado, 1,4-sorbitan. Este proceso lleva asociado una serie de inconvenientes, entre los que podemos destacar la formación de productos secundarios no deseados, las dificultades que presenta trabajar con un ácido fuerte homogéneo y el fuerte impacto medioambiental de los residuos generados, además de los elevados costes que supone el tratamiento posterior de éstos. Por otra parte, el sorbitol se obtiene por hidrogenación de la glucosa empleando catalizadores de tipo Ni-Raney o basados en metales nobles.

Dadas estas condiciones de operación, el uso de un catalizador heterogéneo capaz de llevar a cabo estas reacciones y que permita obtener valores elevados de rendimiento de isosorbida conllevaría numerosas ventajas, como la posibilidad de recuperarlo mediante una etapa de filtración o de ser reutilizado de forma directa o mediante procesos de regeneración sencillos en usos sucesivos. Otra ventaja que presenta la utilización de catalizadores heterogéneos es que éstos pueden presentar una múltiple funcionalidad por la presencia combinada de centros activos catalíticos diferentes, por ejemplo hidrogenantes y ácidos, con lo que podrán llevar a cabo las

diferentes reacciones necesarias para que tenga lugar la síntesis del producto requerido. Este tipo de proceso de síntesis, en el cual se dan una serie de reacciones químicas consecutivas que van a dar lugar a una molécula objetivo sin necesidad de modificar las condiciones ni el medio de reacción, recibe el nombre de reacción en cascada. Así pues, el objetivo principal que se estableció para la presente Tesis Doctoral fue el diseño de un catalizador heterogéneo bifuncional con propiedades ácidas e hidrogenantes, que permitiera llevar a cabo la reacción de síntesis de la isosorbida a partir de la glucosa en una sola etapa de reacción.

El plan de trabajo diseñado para lograr el objetivo marcado se estructuró en tres grandes bloques o áreas de investigación conducentes al estudio de las diferentes etapas necesarias para transformar glucosa en isosorbida (hidrogenación a sorbitol y deshidratación a isosorbida), y en cómo conjugarlas para llevarlas a cabo en una sola etapa de reacción. Obviamente, dichas etapas se centran en el diseño de un catalizador heterogéneo bifuncional con actividad tándem hidrogenante/ácida. En cada uno de estos bloques se muestra el diseño y la síntesis de los distintos catalizadores, con su posterior caracterización. El Bloque I se ha dedicado al estudio de la reacción de hidrogenación de la glucosa para obtener sorbitol. En el Bloque II se ha estudiado con detalle la reacción de doble deshidratación del sorbitol, obteniendo como producto intermedio el 1,4-sorbitan, para llegar a la molécula de isosorbida, el objetivo final. Por último, todos los conocimientos adquiridos en los dos bloques anteriores se han empleado para desarrollar el Bloque III, en el cual se proponía el diseño y la síntesis de un catalizador heterogéneo bifuncional, capaz de sintetizar isosorbida directamente a partir de glucosa.

Bloque I – Hidrogenación de glucosa a sorbitol

El Bloque I se ha dedicado al estudio en profundidad del proceso de hidrogenación de la glucosa para obtener sorbitol. Es ésta la etapa previa necesaria para producir el intermedio clave de todo el proceso, el sorbitol, que posteriormente se tratará mediante una doble deshidratación obteniendo como producto final la isosorbida. Actualmente este proceso se lleva a cabo a escala industrial mediante el uso del catalizador comercial heterogéneo Ni-Raney, ya que este material presenta centros metálicos activos capaces de catalizar la hidrogenación de la glucosa obteniendo unos buenos rendimientos hacia sorbitol y con unos costes moderados.

En la presente Tesis Doctoral, los primeros pasos en el estudio de la hidrogenación de glucosa a sorbitol se han desarrollado utilizando dicho catalizador convencional de níquel tipo Raney. Este estudio ha servido para realizar la puesta a punto de la instalación experimental y fijar el campo experimental de estudio de condiciones de reacción. La primera variable estudiada fue el efecto de la concentración de glucosa en el medio de reacción, siendo la situación ideal un medio en el que solo esté presente la glucosa, como reactivo, y el catalizador. Sin embargo, se ha comprobado que esto no es operativo ya que la viscosidad de la glucosa fundida es elevada, lo que impide una correcta agitación, y, lo que es más importante, se

promueven reacciones secundarias de polimerización al elevar la temperatura. Así, los ensayos se circunscribieron a concentraciones del azúcar en agua en el rango del 5 al 40% en peso, utilizando una temperatura de 150°C, en una atmósfera de hidrógeno a 40 bar, condiciones habituales en la industria para desarrollar esta etapa. Fruto de este estudio se determinó que la concentración de glucosa más adecuada para el sistema y condiciones de reacción empleados era de 20% en masa. A concentraciones mayores la formación de subproductos derivados de reacciones de polimerización de los azúcares disminuía el rendimiento de sorbitol, además de dificultar considerablemente la toma de muestra, e incluso impedir la agitación del medio de reacción a tiempos largo de reacción. Posteriormente se abordó la influencia que ejerce el disolvente empleado en el medio de reacción, manteniendo el volumen final de disolvente pero sustituyendo el agua por isopropanol. No hay que olvidar que el objetivo final de la tesis es obtener isosorbida a partir de glucosa en una única etapa de reacción, por lo que la presencia de agua en el medio es un factor que perjudica a la doble deshidratación necesaria para obtener la isosorbida. Por lo tanto, se han realizado ensayos catalíticos disminuyendo progresivamente la cantidad de agua en el medio hasta su total sustitución por isopropanol, y manteniendo en todos ellos la concentración de glucosa determinada en el apartado anterior. Los resultados de este estudio demostraron que un medio de reacción formado por un disolvente compuesto por una mezcla isopropanol/agua, o incluso de isopropanol puro, permite que tenga lugar la reacción de hidrogenación de la glucosa. Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de isopropanol, el rendimiento hacia sorbitol se reduce. La última variable analizada fue la cantidad de catalizador presente en el medio de reacción, quedando demostrado que a medida que ésta aumenta tanto la conversión de glucosa como el rendimiento hacia sorbitol se ven favorecidos a tiempos cortos. Para tiempos largos de reacción se obtuvieron valores similares para todas las condiciones ensayadas.

La segunda fase de este Bloque I se centró en el desarrollo de sistemas catalíticos propios, ajenos al níquel Raney, que no presentaran los mismos inconvenientes que el catalizador industrial, como la fuerte lixiviación metálica, o su baja actividad intrínseca. En este contexto los catalizadores basados en rutenio se muestran como una alternativa real, debido a su excelente comportamiento en procesos de hidrogenación, por lo que fueron seleccionados como fase activa. Adicionalmente, se debe seleccionar el soporte adecuado para soportar los centros activos metálicos de rutenio.

Como punto de partida de este estudio se seleccionó el material mesoestructurado SBA-15, debido a las excelentes propiedades texturales que presenta. Este soporte fue funcionalizado con rutenio, utilizando $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como precursor metálico, mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente en diferentes proporciones, en concreto, 1, 2,5 y 5% en masa. A continuación se completó la caracterización de los materiales sintetizados, estudiando fundamentalmente las propiedades estructurales y superficiales, así como la

efectividad de la impregnación metálica. Se comprobó que la incorporación de rutenio afecta tanto a la superficie específica como al volumen total de poros, reduciendo ambos valores a medida que aumenta la carga metálica incorporada, lo cual puede condicionar la actividad catalítica del material.

Los resultados de reacción obtenidos demostraron cómo los valores de conversión de glucosa y de rendimiento hacia sorbitol mejoraban a medida que aumentaba la carga de rutenio, obteniendo unos resultados del 100% de conversión con un rendimiento cercano al 90% para el material SBA-15 con una carga del 5% de Ru. Cabe destacar que la formación de productos secundarios no deseados fue baja, factor determinante para que los rendimientos hacia sorbitol sean lo más elevados posibles. Este hecho se debe a que el soporte SBA-15 impregnado con rutenio presenta una baja acidez, lo que previene la formación de fructosa y de manosa por isomerización del sustrato glucosa, y por lo tanto la formación del manitol resultante de la hidrogenación de éstas. El siguiente paso llevado a cabo fue el estudio de la estabilidad del catalizador y su comportamiento en usos sucesivos. Después de recuperar el catalizador mediante una etapa de filtración y lavarlo, los ensayos de reutilización muestran una clara desactivación. Los resultados de caracterización de los catalizadores una vez usados mediante DRX apuntan a un proceso de sinterización de las partículas metálicas durante la reacción de hidrogenación. Dicho fenómeno produce una reducción pronunciada del número de centros activos metálicos de Ru disponibles para promover la hidrogenación de la glucosa, con lo que se disminuye considerablemente la actividad del catalizador.

Para reducir el efecto de desactivación en los catalizadores de rutenio, se realizó una modificación durante el proceso de síntesis del material, con el objetivo de incorporar zirconio en el soporte catalítico, aprovechando la capacidad de este metal para interactuar con el rutenio, estabilizando la fase activa de rutenio metálico. Bajo estas premisas se sintetizaron dos materiales diferentes, en el primero se dopó el soporte SBA-15 con zirconio, Zr SBA-15 Ru, y en el segundo se recubrió el soporte SBA-15 con una capa de óxido de zirconio, ZrO₂ SBA-15 Ru. Debido a que el procedimiento de síntesis no es el mismo para los dos soportes, la caracterización de estos materiales mostró diferencias notorias tanto de superficie específica como de volumen total de poros, siendo inferiores en ambos casos para el material recubierto con zirconia debido a que la incorporación del Zr se realizó mediante un tratamiento post síntesis. La impregnación del rutenio, de nuevo en proporciones del 1, 2,5 y 5%, demostró mediante el análisis conjunto de la superficie media de rutenio por gramo de muestra, la dispersión y el diámetro de cristal del metal, que la impregnación en el material ZrO₂ SBA-15 Ru se produjo de forma más homogénea y con una menor presencia de zonas de acumulación de rutenio. Este hecho debería ser una clara ventaja con respecto al material dopado en lo que a la actividad catalítica se refiere.

Los resultados de los ensayos catalíticos mostraron un importante efecto debido tanto a la naturaleza del soporte como al contenido de rutenio del catalizador. El

aumento de la carga metálica, al igual que sucedía con el material sin zirconio, mejora los valores de conversión y de rendimiento. Este efecto se debe a que se incrementa el número de centros metálicos activos. El efecto obtenido en función del soporte utilizado se pudo explicar debido a la mayor homogeneidad, dispersión y menor tamaño que presentaban las partículas de rutenio en el material recubierto con zirconia. A continuación se procedió a determinar la temperatura óptima de reacción. Para ello se realizaron ensayos catalíticos a distintas temperaturas, con el resultado de que un aumento de temperatura de 150 a 190°C mejora la cinética de la reacción pero también provoca una disminución del rendimiento obtenido de sorbitol, en especial para el material óptimo, ZrO_2 SBA-15 Ru 5%. Este hecho se pudo explicar debido al incremento de las reacciones secundarias a medida que se aumenta la temperatura.

Los últimos ensayos catalíticos de este Bloque I se dedicaron a evaluar la estabilidad del catalizador. Para ello se llevó a cabo la reutilización de todos los materiales de Ru sintetizados sobre los diferentes soportes, SBA-15, Zr SBA-15 y ZrO_2 SBA-15, con todas las proporciones de rutenio incorporado. Los resultados mostraron una importante pérdida de actividad después del primer uso para el soporte SBA-15. Sin embargo, los materiales con zirconio sufrieron una menor caída de actividad. Los análisis de las muestras de catalizador reutilizado mediante difracción de rayos X a alto ángulo mostraron que para el material sin zirconio se apreciaban difracciones intensas pertenecientes a óxidos de rutenio así como a rutenio metálico, algo que no se apreciaba en el catalizador fresco. Por lo tanto, se puede afirmar que tiene lugar un proceso de sinterización metálica, con la consecuente disminución de actividad catalítica. En el caso de las muestras preparadas a partir de soportes mesoestructurados que contienen zirconio, solo se aprecia una difracción de rayos X de baja intensidad perteneciente a partículas de rutenio metálico, por lo que se pudo afirmar que en estos materiales las partículas de rutenio mostraron una mayor estabilidad en comparación con el soporte silíceo puro. El material ZrO_2 SBA-15 Ru 5% es el que mostró los mejores resultados globales, tanto de conversión de glucosa como de rendimiento hacia sorbitol, debido a que presenta una estabilidad elevada de las partículas de rutenio, conferida por la presencia de zirconio en la superficie del catalizador, lo que le permite mantener una excelente actividad catalítica incluso en usos sucesivos.

Bloque II. Deshidratación de sorbitol a isosorbida.

En este estudio se analizaron las necesidades catalíticas requeridas para abordar la segunda etapa del proceso global de síntesis de isosorbida desde glucosa, esto es, la doble deshidratación del sorbitol. La obtención de isosorbida a partir de sorbitol pasa por la generación de 1,4-sorbitan como intermedio clave, que se transforma en el producto deseado, isosorbida, a través de una nueva etapa de deshidratación. Como en cualquier otro proceso de deshidratación, la presencia en el medio de reacción de agua es un factor negativo para el desarrollo de la reacción. Así, la

deshidratación del sorbitol se ha realizado en ausencia de disolvente, trabajando con el sustrato en estado fundido. Adicionalmente, para minimizar la complejidad del sistema de reacción se ha trabajado a presión atmosférica, esto es, sin aplicar vacío. Respecto de los catalizadores, el estudio se ha centrado en el empleo de catalizadores ácidos, fundamentalmente de tipo Brønsted, cuya actividad catalítica en reacciones de deshidratación ha sido suficientemente demostrada. Se probó un amplio abanico de catalizadores, destacando dos grandes grupos, el primero basado en materiales ácidos con grupos sulfónicos y el segundo en catalizadores ácidos zeolíticos, comparando los resultados de ambos con resinas ácidas comerciales.

El primer catalizador estudiado en este bloque fue el basado en un soporte de sílice mesoestructurada, SBA-15, funcionalizada con grupos de ácido propilsulfónico (con cargas de ácido del 2,5, 5, 10 y 15% molar). Se seleccionó este material debido a las propiedades estructurales y de capacidad ácida que presenta. Estudios previos demuestran que la naturaleza y la fortaleza de los centros ácidos del catalizador desempeñan un papel fundamental en el desarrollo de la reacción. Los grupos propilsulfónicos son unos candidatos excelentes que cumplen dichos requisitos, ya que potencialmente podía promover la doble deshidratación del sorbitol a temperaturas relativamente suaves. Otro efecto importante que se tuvo en cuenta en este tipo de reacciones fue el efecto de hidrofobicidad superficial que presentan los materiales, ya que en una reacción de deshidratación con la consecuente formación de moléculas de agua, el equilibrio de hidrofiliidad/hidrofobicidad superficial resulta un factor determinante. Así, se aprovechó la versatilidad que presenta el soporte SBA-15 para modificar su hidrofobicidad superficial mediante procedimientos de silanización post-síntesis.

Se realizó una caracterización detallada de cada uno de los materiales sintetizados obteniendo las conclusiones que a continuación se procede a enumerar. Cuanto mayor es la carga orgánica del material peor es el ordenamiento mesoscópico que se alcanza en la estructura. Por este motivo, el material con la mayor carga orgánica, un 15% molar de grupos Pr-SO₃H, no mantiene el orden mesoestructurado. Otro efecto evidente con el aumento de la carga orgánica fue que disminuyó tanto el área superficial BET como el volumen total de poros. Este efecto, aunque apreciable no mostró diferencias significativas entre los diferentes materiales. El análisis elemental de las distintas muestras permitió comprobar cómo la cantidad de azufre aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de grupos sulfónicos, aumentando a su vez la capacidad ácida del material. Las muestras en las que se modificó la hidrofobicidad superficial mediante el empleo de agentes silanizantes en un tratamiento post-síntesis, mostraron la estructura sílicea característica del material de partida, con una reducción lógica derivada del área superficial BET y del volumen de poro debidas al tratamiento de incorporación. Dicha reducción fue mayor cuanto mayor era la incorporación de grupos orgánicos. La densidad de grupos propilsulfónicos no sufrió cambios después del tratamiento de silanización con respecto al material de partida.

Los primeros estudios de reacción realizados con estos catalizadores se centraron en evaluar el efecto de la carga de grupos sulfónicos. Es importante remarcar que esta etapa de reacción requiere de una doble deshidratación, en primer lugar, a partir de sorbitol se obtiene, de forma mayoritaria, 1,4-sorbitan, además de otros intermedios, y posteriormente a partir del 1,4-sorbitan se llega a la isosorbida, siendo esta segunda deshidratación más difícil que la primera. Los rendimientos obtenidos para los materiales muestran que a medida que aumenta la cantidad de grupos sulfónicos se favorece el rendimiento hacia isosorbida, disminuyendo la concentración de 1,4-sorbitan en el medio. La conversión de sorbitol muestra valores totales para los cuatro catalizadores probados a las 24 horas. Es evidente que la tendencia observada indica que la cantidad de centros ácidos activos (carga de grupos sulfónicos) en la superficie del catalizador influye fuertemente en la actividad catalítica del material, produciendo rendimientos de isosorbida más altos a medida que aumenta la carga de grupos sulfónicos. Los rendimientos para el catalizador con una carga del 15% de grupos sulfónicos fueron 18,7% de 1,4-sorbitan y 71,1% de isosorbida, siendo los mejores de la serie estudiada. Sin embargo, si se disminuye la cantidad de grupos sulfónicos, el material presenta una cinética más lenta.

Después de analizar el efecto de la concentración de grupos sulfónicos presentes en la muestra, lo que relacionó de forma directa la capacidad ácida con la actividad catalítica, se procedió a evaluar el comportamiento del material después de modificar el carácter hidrofóbico de su superficie, donde se buscó ajustar la afinidad entre ésta y los distintos reactivos. Por este motivo, se procedió a determinar la influencia de la hidrofobicidad de la superficie en la reacción estudiada, sometiendo al material SBA-15-Pr-SO₃H 10% a un tratamiento de modificación de la superficie con distintos agentes hidrofobizantes. El procedimiento de funcionalización consistió en un anclaje post-síntesis en el que los clorosilanos seleccionados reaccionan con los grupos hidroxilo superficiales (Si-OH). De esta manera, la naturaleza hidrófila de partida de los grupos hidroxilo es modificada debido a su sustitución por grupos metilo, de naturaleza apolar. Después de llevar a cabo los ensayos catalíticos y analizar los resultados obtenidos, se determinó que al aumentar el número de metilos en el agente silanizante empleado disminuye la actividad catalítica de las muestras hidrofobizadas en la reacción de deshidratación del sorbitol, pero aumenta la velocidad de reacción de la deshidratación de sorbitanes para obtener isosorbida obteniendo un resultado positivo teniendo en cuenta los dos procesos. Por tanto, se dedujo que la modificación de la hidrofobicidad superficial de estos catalizadores influye de forma contraria en las dos etapas de deshidratación consecutivas. No obstante, al ser la etapa más lenta, y por tanto limitante del proceso, la segunda deshidratación desde 1,4-sorbitan a isosorbida, se observó que el efecto neto en la reacción global se veía más favorecido con el agente silanizante más apolar, es decir, con mayor número de grupos metilo.

Por último, se evaluó el comportamiento de los catalizadores en un segundo uso, en concreto las muestras seleccionadas para tal efecto fueron el material SBA-

15-Pr-SO₃H 10% y SBA-15-Pr-SO₃H 10% tratado con el agente hidrofobizante ClSi(CH₃)₃ lo que permitió estudiar si la modificación superficial tiene un efecto en la reciclabilidad del compuesto. Las pruebas de reutilización se llevaron a cabo utilizando como catalizador el propio material usado en una reacción previa y recuperado del medio de reacción por simple filtración, sin ser sometido éste a ningún tipo de tratamiento posterior. Por otra parte, también se estudió un proceso de regeneración sometiendo al catalizador usado a un lavado en caliente (a reflujo) en una disolución etanólica de HCl. Los resultados obtenidos mostraron una clara desactivación catalítica para ambos materiales cuando éstos son reutilizados de forma directa. Al someter los catalizadores al tratamiento de regeneración se recuperó parte de la actividad catalítica, obteniendo unos resultados de conversión y rendimiento similares a los del material fresco, aunque sin igualar dichos valores. La caracterización de los materiales usados evidenció la formación de depósitos de materia orgánica sobre la superficie del catalizador, que dificultan el progreso de la reacción, y que resultan difícilmente eliminables sin recurrir a procesos de calcinación. Por otro lado, los resultados evidenciaron que no se logran ventajas relacionadas con la reutilización del catalizador cuando éste ha sido hidrofobizado previamente, ya que se produce un proceso de desactivación similar.

Se pudo concluir que para este tipo de materiales la fortaleza ácida y la naturaleza de los centros ácidos así como la hidrofobicidad que presentan son factores que determinan la conversión y los rendimientos obtenidos en la reacción de doble deshidratación del sorbitol para obtener isosorbida. Sin embargo, los catalizadores basados en centros ácido de tipo sulfónico presentan problemas de estabilidad en reacción y dificultades para lograr una correcta regeneración de los mismos.

A raíz de estos resultados, el siguiente paso llevó a la búsqueda de un catalizador ácido heterogéneo capaz de llevar a cabo el proceso de doble deshidratación y de ser regenerado mediante un tratamiento térmico que permita eliminar los posibles depósitos generados de materia orgánica, responsables de la disminución de la actividad catalítica en usos sucesivos. Por todo esto se seleccionaron distintos tipos de zeolitas con distintas topologías, además de diferente carga y fortaleza de centros ácidos (dada a través de la relación Si/Al), todas ellas comerciales, lo que permitió evaluar su comportamiento en la reacción a estudio. Los materiales zeolíticos seleccionados fueron: H-ZSM-5, H-Beta 12,5, H-Beta 19 y H-USY, los resultados obtenidos para estos catalizadores se compararon con los ya obtenidos para el material sintetizado SBA-15-Pr-SO₃H-10%, así como para las resinas comerciales Amberlyst-70 y Nafion-SAC-13.

Con la caracterización de los materiales zeolíticos se pudo determinar la estructura característica para cada uno de ellos: BEA, MFI, y FAU para las zeolitas Beta, ZSM-5 y USY respectivamente. Además, se obtuvieron unos valores elevados de superficie BET, en el caso de la zeolita USY cercanos al material SBA-15 Pr-SO₃H 10%. La fortaleza ácida de las zeolitas se determinó mediante desorción térmica programada de amoníaco (NH₃-TPD). Los resultados mostraron que la

zeolita USY posee el mayor número de centros ácidos, seguido de las zeolitas Beta y la zeolita ZSM-5. Sin embargo este material presenta una gran fortaleza ácida, a pesar del reducido número de centros activos.

Para evaluar el comportamiento en reacción de los catalizadores zeolíticos utilizados se tuvo en cuenta que son materiales microporosos con valores elevados de superficie BET y con una red de canales ordenados, por lo que el tamaño de los reactivos y de los productos involucrados en la reacción, así como el tamaño de poro, son aspectos críticos a tener en cuenta. Los resultados de los ensayos catalíticos demostraron cómo las zeolitas H-Beta 12,5 y H-Beta 19 presentan los mejores resultados debido a su elevada su actividad catalítica y a la selectividad mostrada. Estas dos características son derivadas de su estructura cristalina característica, presentando unas propiedades superficiales y un tamaño de poro adecuado para la reacción a estudio. Además, la naturaleza de los centros ácidos y su fortaleza fue determinante, dando lugar a una elevada conversión de sorbitol y rendimiento hacia isosorbida. Por lo tanto, se concluyó que los centros ácidos de Al tenían la fortaleza suficiente para llevar a cabo la segunda deshidratación, más compleja que la primera.

A continuación, se evaluó el comportamiento de la zeolita H-Beta-19 en usos sucesivos, para ello se compararon los resultados obtenidos con los de los materiales SBA-15-Pr-SO₃H-10% y Amberlyst-70. Los materiales se reutilizaron después de ser sometidos a distintos tratamientos. El primero fue una filtración de los catalizadores después de su uso en reacción y un lavado suave con etanol a temperatura ambiente y el segundo un tratamiento de regeneración más profundo que consistió en lavado en caliente en disolución de etanol-HCl (para materiales sulfonados) o la calcinación en aire (para la zeolita). Los resultados mostraron cómo el material con soporte tipo SBA-15 muestra una disminución severa de la actividad catalítica después del primer tratamiento y una recuperación parcial de ésta cuando fue sometido al tratamiento más fuerte. Sin embargo, tanto la resina, y especialmente la zeolita regenerada térmicamente, no mostraron una disminución apreciable de la actividad después de regeneración, obteniendo valores próximos a los obtenidos con el material fresco. Este hecho confirmó que los materiales zeolíticos presentan una mayor estabilidad y mantienen su actividad catalítica después de usos sucesivos, algo que no ocurre cuando utilizamos los materiales tipos SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos.

El último estudio realizado en este Bloque II se dedicó a proponer un modelo cinético, para lo cual se realizaron ensayos catalíticos a diferentes temperaturas, lo que permitió determinar el valor de las constantes cinéticas y de las energías de activación de cada intermedio para los catalizadores H-Beta-19, como zeolita representativa, el material mesosestructurado SBA-15-Pr-SO₃H-10% y la resina ácida Amberlyst-70. Los modelos cinéticos obtenidos permitieron corroborar el mecanismo de reacción propuesto y evidenciar el diferente comportamiento catalítico (a través de los valores de las diferentes constantes cinéticas) de los tres modelos de catalizador evaluado.

Bloque III. Transformación directa de glucosa en isosorbida.

Después de haber realizado el estudio pormenorizado de las dos etapas del proceso general en cada uno de los bloques anteriores, la etapa de hidrogenación en el Bloque I y la etapa de deshidratación en el Bloque II, se pudo realizar el diseño de un catalizador bifuncional heterogéneo con actividad tándem ácida/hidrogenante capaz de llevar a cabo la síntesis de isosorbida a partir de glucosa en una sola etapa de reacción. Dicho catalizador tiene que ser capaz de promover la hidrogenación de la glucosa, para lo cual es necesario la presencia de centros activos metálicos (seleccionado el rutenio debido a que presenta una elevada actividad catalítica y no sufre procesos de lixiviación), y a su vez tiene que ser capaz de llevar a cabo la doble deshidratación del sorbitol con lo que resulta imprescindible la presencia de centros activos ácidos. En este caso, se seleccionó el material zeolítico H-Beta-19 debido a la capacidad y fortaleza ácida que presenta, además de su característica estructura y la estabilidad térmica demostrada. Por lo tanto el catalizador heterogéneo bifuncional seleccionado fue el material comercial Beta-19 impregnado con partículas de rutenio. Por otra parte, en vista de los resultados sobre la estabilidad del catalizador observados en el Bloque I al incorporar zirconio además de rutenio, también se sometió el material seleccionado a un proceso de desaluminización con posterior incorporación de átomos de zirconio para evaluar si este comportamiento beneficioso sobre la estabilidad de las partículas de Ru se mantiene en la estructura zeolítica.

La caracterización de los materiales demostró el correcto proceso de impregnación metálica mediante el análisis ICP-OES. El análisis del material Zr-Al-Beta(19) Ru demostró que el tratamiento de desaluminización y posterior metalación con zirconio tuvo lugar de manera positiva dando unas relaciones $Si/Al = 57$ y $Si/Zr = 76$. Posteriormente se realizó la incorporación de diferentes cargas de Ru, siguiendo el método utilizado en bloques anteriores.

El primer ensayo catalítico se focalizó en comprobar el efecto de la carga metálica en el proceso de hidrogenación de glucosa. Como era de esperar, el catalizador que más actividad catalítica presentó fue el que tiene una mayor carga metálica, esto es debido de nuevo a la mayor presencia de centros activos metálicos capaces de catalizar la reacción. Los resultados obtenidos para el catalizador Beta(19) Ru 5% fueron una completa conversión de la glucosa y unos rendimientos hacia sorbitol y 1,4-sorbitan del 55 y 25% respectivamente. Cabe destacar que en las condiciones de reacción utilizadas no se consiguió promover el avance de la segunda deshidratación, la que generaría isosorbida a partir del intermedio 1,4-sorbitan. A continuación, se evaluó el efecto de la temperatura, realizando ensayos a distintas temperaturas. Los resultados mostraron cómo, aunque la cinética de reacción se acelera a alta temperatura, los mejores valores de conversión y de rendimiento se obtienen para la menor temperatura. Esto puede explicarse gracias a la aparición de reacciones secundarias debido a la naturaleza ácida del catalizador, y a la naturaleza acuosa del medio de reacción.

El último paso fue evaluar el comportamiento del material en el que se había incorporado zirconio con el objetivo mejorar la reutilización que presenta el material, ya que se ha estudiado que este metal aumenta la dispersión de las partículas de rutenio y disminuye su sinterización a elevadas temperaturas, algo que se demostró también en el Bloque I cuando se emplean soportes mesoestructurados. Para ello, se realizaron ensayos catalíticos con los materiales Beta(19) Ru y Zr-Al-Beta(19) Ru con una carga metálica del 5%. Los resultados obtenidos mostraron que la presencia de zirconio en el material mejora tanto la conversión de glucosa como los rendimientos hacia 1,4-sorbitan, además de disminuir la formación de productos no deseados, debido a que es capaz de aumentar la estabilidad de las partículas de rutenio incorporadas reduciendo el proceso de sinterización que tiene lugar a altas temperaturas.

Como conclusión, se ha podido constatar la dificultad de conseguir un catalizador bifuncional con actividad tándem hidrogenante/ácida de alta eficacia que sea capaz de promover la transformación de glucosa en isosorbida en una única etapa. No obstante, se han identificado los centros activos que promueven cada una de las transformaciones intermedias, así como el soporte más efectivo. Como trabajo futuro, se propone profundizar en el diseño del reactor y en la optimización de las condiciones de reacción para mejorar los rendimientos obtenidos.

2. Introducción

A lo largo de la historia de la humanidad se han producido una serie de transformaciones, generalmente localizadas en regiones geográficas muy concretas y en periodos de tiempo relativamente breves, que han dado lugar a profundos cambios sociales, económicos y tecnológicos y que han recibido el nombre de revoluciones. Para explicar la revolución neolítica¹ nos tenemos que remontar al año 10.000 antes de nuestra era, el hecho fundamental que tuvo lugar fue el descubrimiento de la agricultura y de la ganadería, esto permitió generar mayores recursos que provocaron profundos cambios en las sociedades humanas (sedentarización, aparición de núcleos urbanos, crecimiento de la población...). Dando un salto de casi 12.000 años, en la Inglaterra victoriana de finales del siglo XVIII nos encontramos con una serie de transformaciones sociales, económicas y tecnológicas, entre las que podemos destacar el empleo de una nueva fuente de energía, los combustibles fósiles, que desencadena un aumento en la energía disponible permitiendo un incremento de la producción en todos los sectores, lo que vino acompañado de un crecimiento exponencial de la población. Este proceso de cambio es conocido como revolución industrial² y sus consecuencias y efectos hoy en día siguen teniendo un peso importante sobre el concepto de la sociedad actual y el impacto en el planeta.

A día de hoy, el modelo energético difiere poco del que se implantó durante la revolución industrial, ya que los combustibles procedentes de fuentes no renovables

siguen siendo las materias primas más utilizadas para la producción de energía. En la figura 1 podemos observar cómo un 85% de la energía primaria consumida a nivel mundial se obtiene a partir de combustibles fósiles: petróleo, gas natural y carbón. Se obtienen porcentajes similares si evaluamos el empleo de estos combustibles en Europa, y en el caso concreto de España la cifra se queda en un 74% por la mayor penetración de las renovables, si bien el porcentaje atribuible al petróleo, directamente relacionado con el transporte, es excepcionalmente alto, del 47%³.

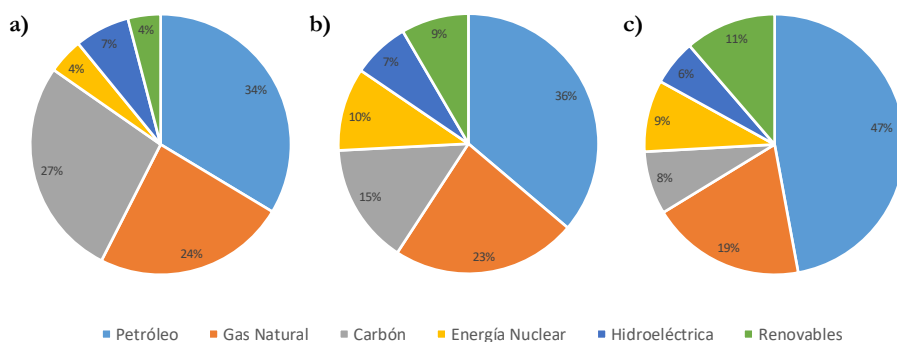


Figura 1. Consumo de energía primaria en 2018: a) Mundial, b) Europa y c) España³.

Las materias primas no renovables no solo juegan un papel fundamental en el mercado energético global, sino que además son la fuente de partida que utiliza la industria petroquímica para la obtención de un gran número de productos. En esta industria, los productos químicos orgánicos que se producen en mayores cantidades son metanol, etileno, propileno, butadieno, benceno, tolueno y xilenos. Todos estos compuestos químicos son los precursores necesarios para la síntesis de una gran variedad de productos químicos y por esto se les denomina productos petroquímicos primarios⁴.

El uso masivo de estos recursos no renovables presenta un gran número de inconvenientes entre los que podemos destacar dos fundamentales, el primero de ellos basado en factores económicos, precio y disponibilidad, variables que en la mayoría de los casos se encuentran profundamente relacionadas. Las principales reservas de combustibles fósiles se encuentran localizadas en zonas del planeta caracterizadas por la inestabilidad política y social, lo que implica una inseguridad en cuanto al abastecimiento se refiere, además de elevados precios y de la volatilidad a los que éstos se ven sometidos. El segundo factor a tener en cuenta se basa en el impacto medioambiental que provoca el empleo de estos recursos no renovables. Los combustibles fósiles generan una huella muy importante en el medio ambiente, ya que están directamente relacionados con el cambio climático que sufre el planeta, el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera está provocando un incremento gradual de la temperatura terrestre a unos niveles sin precedentes en la historia reciente⁵. Como se muestra en la figura 2, desde 1960 se está produciendo un aumento progresivo en los niveles de concentración de CO₂ atmosférico. Este

incremento viene provocado por causas antropogénicas⁶, ya que casi la mitad de los gases de efecto invernadero provienen del consumo energético de edificios e instalaciones comerciales, industriales y residenciales, según los últimos datos recogidos por el IPCC⁷. El 25% de los gases provienen de la producción eléctrica y térmica⁸, y otra fracción importante del sector del transporte que obviamente encuentran su origen en el hombre.

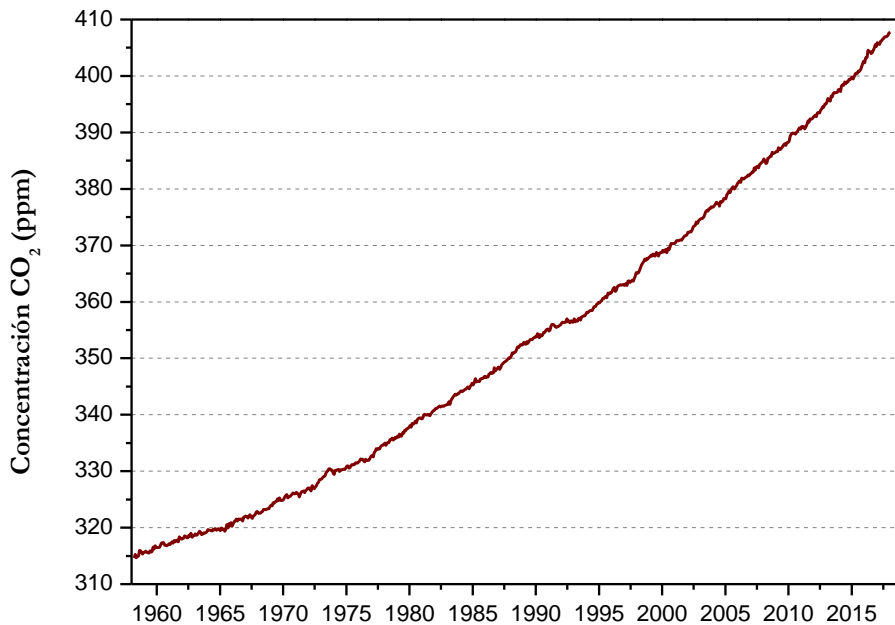


Figura 2. Variación de la concentración de CO₂ atmosférico entre 1958-2018⁹.

Hay un gran número de trabajos que demuestran que existe una relación directa entre la concentración de CO₂ atmosférico con la temperatura global terrestre^{10,11}. Comparando los datos de las concentraciones de CO₂ atmosférico (figura 2) con los incrementos de la temperatura terrestre a nivel mundial (figura 3) se aprecia una relación entre éstos, ya que el aumento en los niveles de CO₂ lleva asociado un aumento de la temperatura. Esta relación es especialmente significativa desde el año 1960 (momento desde el cual se disponen de mediciones directas de CO₂ atmosférico, tomando como referencia la estación de Mauna Loa, Hawai).

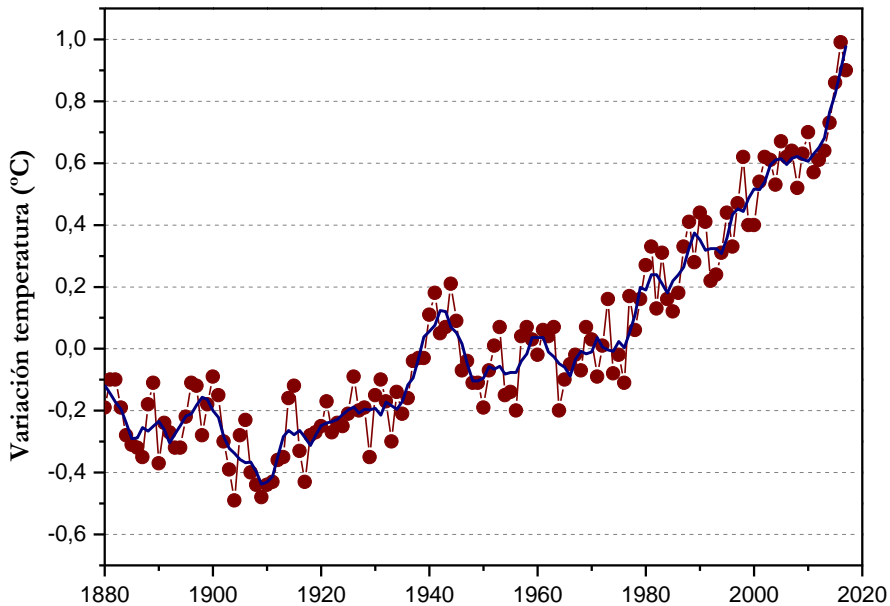


Figura 3. Variación de la temperatura terrestre entre 1880-2017¹².

Por todo esto, desde las instituciones europeas se ha puesto en marcha un ambicioso proyecto para reducir la dependencia de las fuentes de origen no renovable que ha quedado plasmado en la Directiva Europea 2009/28/CE¹³. En dicha directiva se proponen una serie de compromisos a cumplir en el año 2020 por los estados miembros, entre los que destacan una cuota global del 20% para el uso de energía procedente de fuentes renovables y del 10% para las energías renovables en el transporte, una mejora del 20% de la eficiencia energética y reducir un 20% las emisiones de gases de efecto invernadero.

Debido a la proximidad de la fecha de cumplimiento de dicha directiva se han propuesto nuevas metas para el año 2030 en la que se marcan unos objetivos más ambiciosos ya que se pretende reducir al menos un 40% las emisiones de efecto invernadero con respecto a los valores de 1990, además se busca que al menos un 27% del mix energético provenga de energías renovables y que el aumento en la mejora de la eficiencia energética alcance también un 27%.

A nivel mundial, cabe destacar el acuerdo alcanzado en París en 2015 en la Conferencia de las Partes (COP21) que entrará en vigor en el año 2020, en la que se fijó el objetivo de mantener el incremento de la temperatura global por debajo de los 2°C respecto a la era preindustrial incluso limitándolo a un aumento de 1,5°C, para lo cual se ha fijado el ambicioso plan de alcanzar el máximo de emisiones de gases de efecto invernadero en el menor tiempo posible para, a partir de entonces, reducirlo lo más rápido posible hasta conseguir la neutralidad en carbono (cero emisiones netas).

Ante esta perspectiva es evidente que las fuentes de energía renovable, como son la energía eólica, hidráulica, solar o geotérmica van a adquirir una importancia capital en los próximos años, así como el uso de materias primas obtenidas a partir de fuentes renovables^{14,15}, como por ejemplo de la biomasa residual, lo que permitirá además generar una “economía circular” en la que se pretende minimizar los residuos generados y favorecer la sostenibilidad ambiental y socioeconómica de forma simultánea.

Por lo tanto, estamos ante los primeros pasos que pueden llevarnos a una nueva revolución en la cual no solo se pretende el cambio en la generación de energía utilizando fuentes más limpias y el empleo de materias primas de origen renovable, sino también un cambio más profundo en la mentalidad de la sociedad que lleve asociado el concepto de eficiencia energética y el de economía circular sostenible.

2.1 Bioeconomía

Para hacer frente a la creciente población mundial, el agotamiento de recursos, el aumento de las presiones ambientales y el cambio climático, es necesario cambiar radicalmente la política de producción, consumo, procesamiento, almacenamiento, reciclaje y eliminación de los recursos biológicos. Los avances tecnológicos y la innovación están encaminados a la mejora en la gestión de los recursos biológicos renovables, lo que permitirá establecer una bioeconomía capaz de generar crecimiento económico y empleo, reducir la dependencia de los combustibles fósiles y mejorar la sostenibilidad económica y ambiental de las industrias primarias y energéticas. Desde la Comisión Europea, dentro del plan Estrategia Europa 2020¹⁶, se marcan las directrices a seguir por los estados mediante el documento “*Innovating for Sustainable Growth. A Bioeconomy Strategy for Europe*” poniendo especial énfasis en la bioeconomía como elemento clave para el crecimiento sostenible en Europa¹⁷.

Podemos definir bioeconomía como el conjunto de las actividades económicas que obtienen productos y servicios, generando valor económico, utilizando como elementos fundamentales los recursos biológicos renovables. Su objetivo es la producción y comercialización de alimentos, así como los productos forestales, bioproductos y bioenergía, obtenidos mediante transformaciones físicas, químicas, bioquímicas o biológicas de la materia orgánica no destinada al consumo humano o animal, y que impliquen procesos respetuosos con el medio, así como el desarrollo de los entornos rurales¹⁸.

Ante esta perspectiva, adquiere una especial importancia la economía circular (figura 4), este concepto ha sido definido en los últimos años por distintos grupos investigadores, algunos desde un punto de vista económico. Hobson considera economía circular a un sistema industrial que es restaurativo o regenerativo por intención y diseño. Reemplaza el concepto de fin de vida por el de restauración, se busca la utilización de energías renovables, la eliminación de sustancias tóxicas que

impidan la reutilización y el retorno de los productos a la biosfera, y apunta a la reducción en la generación de desechos a través del diseño de materiales, productos, sistemas y modelos de negocios¹⁹. Una definición más cercana al ámbito de la ecología es la propuesta por Wu, ya que considera como objetivo principal lograr una producción óptima al minimizar simultáneamente la utilización de los recursos naturales y la emisión de contaminantes, y busca el desperdicio mínimo al reutilizar los desechos de la producción y minimizar la contaminación mediante el reciclaje y la restauración de los residuos técnicamente no útiles²⁰. A la vista de ambas definiciones, comprobamos que los vectores que definen claramente la economía circular son el uso de materias primas y de energías respetuosas con el medio ambiente y la búsqueda de la desaparición de los residuos generados, para lo que se debe potenciar la reutilización, regeneración y el reciclaje^{16,21,22}.

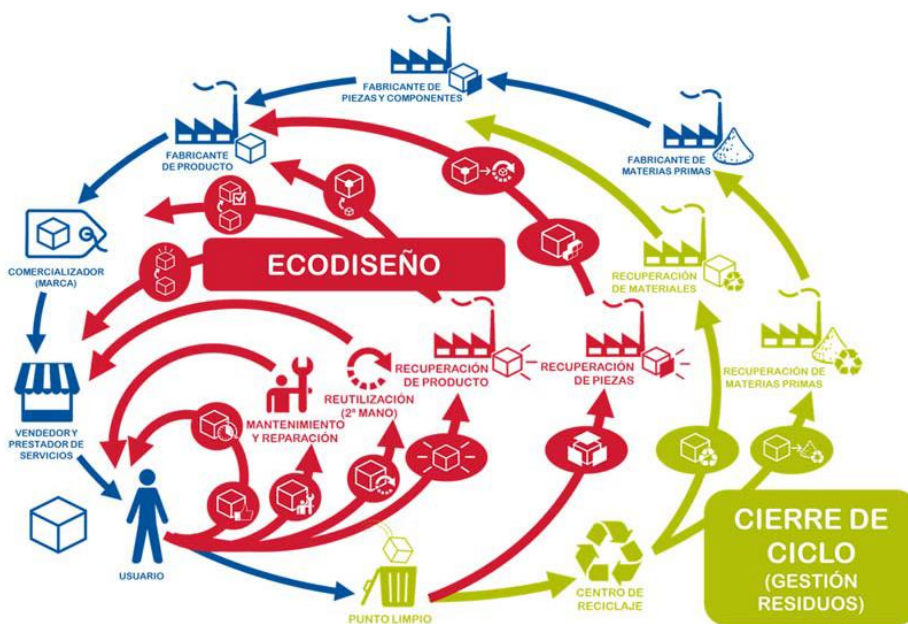


Figura 4. Diagrama de flujos representativo de la economía circular (www.basqueecodesigncenter.net).

Uno de los recursos capaces de satisfacer todas estas exigencias es la biomasa ya que puede ser el precursor de un gran número de materias primas para la fabricación de biocompuestos, además de utilizarse como fuente de energía alternativa. En este ámbito un papel fundamental es el que deben desempeñar las biorrefinerías²³. Sin embargo, para alcanzar este objetivo de plena integración de una economía circular sostenible basada en biomasa renovable, se requieren avances tecnológicos y fuertes inversiones económicas iniciales, lo que requerirá cambios estructurales en las políticas de los estados.

2.2 Biorrefinerías

Desde la Unión Europea se ha puesto especial interés en el desarrollo de un plan director capaz de impulsar la implantación de una red de biorrefinerías dedicadas al procesamiento de la biomasa como materia prima (EuroBioRef)²⁴. El objetivo de EuroBioRef es la transformación de la biomasa a partir de cultivos de segunda generación (materiales lignocelulósicos y aceites vegetales) en productos comerciales; este programa incluye treinta socios (industriales, académicos, así como pequeñas y medianas empresas) de quince países en una cadena de trabajo que abarcará: producción de cultivos, pretratamiento de biomasa, fermentación y procesos enzimáticos, procesos catalíticos y termoquímicos asistidos por un análisis de ciclo de vida (proceso para evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad) y una evaluación económica de la cadena de valor²⁵. En la figura 5 podemos ver las principales biorrefinerías existentes en Europa en el año 2017 y la materia prima utilizada en cada una de ellas.

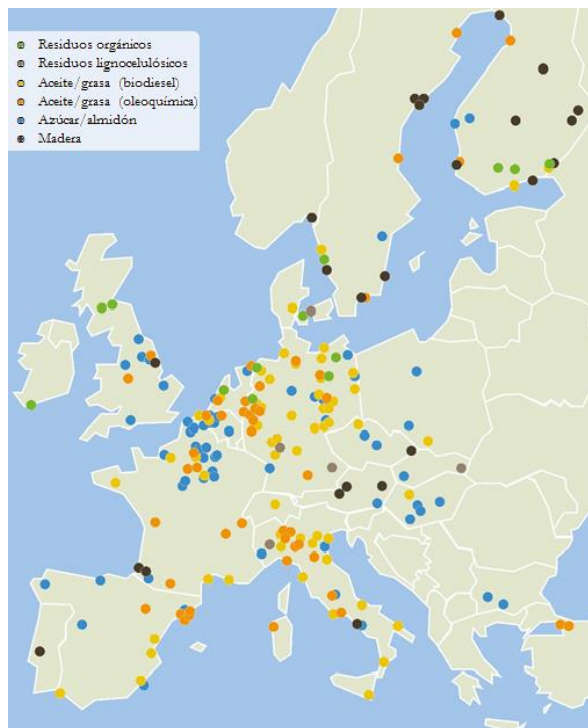


Figura 5. Biorrefinerías presentes en Europa en el año 2017 (Nova Institute/BIC, 2017).

Una biorrefinería es una instalación industrial dedicada a la producción integrada de combustibles, energía y productos químicos derivados del empleo de la biomasa como materia prima²⁶. La idea original de este tipo de industrias era la obtención de biocombustibles, aunque con el avance de la tecnología disponible y las necesidades actuales de búsqueda de materias primas renovables capaces de producir

compuestos de interés industrial se ha ampliado su uso hasta llegar a ser plataformas multifuncionales de obtención de un gran número de bioproductos. Por lo tanto, la clasificación de una biorrefinería puede hacerse en función de la naturaleza de la biomasa utilizada como materia prima, de los procesos y la tecnología utilizada para la obtención de los bioproductos, de las distintas plataformas intermedias y de los productos finales.

La biomasa, materia prima utilizada en todas las biorrefinerías, puede proceder de cultivos agrícolas, acuícolas o forestales dedicados a este fin, o como residuo de estas mismas actividades o generados en la industria, por ejemplo papelera, o en poblaciones urbanas. Dependiendo de la composición química de la biomasa podemos distinguir entre biomasa oleaginosa, azucarada, amilácea o lignocelulósica (ver siguiente apartado).

Para transformar estas materias primas en productos de interés, en las biorrefinerías son necesarios diferentes procesos, que podemos clasificar como:

- Físicos: Se trata de procesos físicos y mecánicos cuya finalidad es el tratamiento previo de la biomasa, ya que éstos no modifican la estructura química de la materia prima utilizada, sino que se realiza una reducción de tamaño o una separación de componentes. Algunos ejemplos son el prensado, el fraccionamiento o la molienda.
- Biológicos y bioquímicos: Estos tratamientos requieren el uso de microorganismos y/o enzimas, por lo tanto las condiciones de reacción han de ser suaves, temperatura y presión bajas. Se puede destacar la fermentación aerobia y anaerobia y la catálisis enzimática.
- Termoquímicos: A diferencia del caso anterior estos procesos someten la biomasa a condiciones extremas de presión y temperatura en presencia o no de catalizadores. Los ejemplos más característicos de este tipo de tratamientos son la pirólisis, la gasificación, la licuefacción y la combustión.
- Químicos: Gracias a la presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos se consigue la transformación de la biomasa mediante reacciones químicas que conllevan procesos de naturaleza química muy variada, como por ejemplo, hidrólisis, oxidación, transesterificación, hidrogenación, etc. Los productos que se pueden obtener por esta vía son muy variados y con aplicación en multitud de campos.

En numerosos casos, una vez sometida la biomasa a los distintos tipos de procesos de transformación requeridos, se obtienen compuestos intermedios que serán la materia prima a partir de la cual se obtendrán los productos finales. Estos intermedios son conocidos como plataformas primarias y son los pilares en los que se basa la clasificación de las biorrefinerías:

- Azúcares: Son los glúcidos de cinco (C_5) y seis (C_6) carbonos, como por ejemplo la glucosa y la xilosa, obtenidos mediante hidrólisis química o

- enzimática de los polisacáridos presentes en la biomasa alcohólica, amilácea o lignocelulósica.
- Biogás: Mediante la digestión anaerobia de materia orgánica biodegradable, como por ejemplo de residuos orgánicos urbanos, se genera un gas biogénico formado principalmente por CO₂ y CH₄.
 - Gas de síntesis: Se compone de una mezcla de CO y de H₂ procedente de la gasificación de la biomasa.
 - Hidrógeno: este gas se puede obtener a partir de procesos de fermentación de microorganismos o algas.
 - Lignina: Biopolímero polifenólico obtenido mediante tratamientos químicos a partir de la biomasa lignocelulósica y que mediante distintos procesos de transformación permite obtener compuestos de interés o energía calorífica por combustión.
 - Aceites: Al someter la biomasa oleaginosa a tratamientos físicos de extracción mecánica y/o con disolventes o a procesos químicos extractivos se obtienen aceites de tipo triglicéridos que pueden dedicarse a la síntesis de productos de valor añadido o la generación de energía (p.ej., biodiesel).
 - Bioaceites: Si tratamos la biomasa lignocelulósica en procesos de pirólisis se genera una mezcla líquida oleaginosa con un elevado número de componentes oxigenados cuyo procesado posterior origina un amplio abanico de compuestos de interés.

El tratamiento posterior de estas plataformas primarias permite obtener los productos finales buscados en las biorrefinerías pudiendo destacar dos grupos bien diferenciados:

- Biocombustibles: En este grupo destacan los productos dedicados a la obtención directa de energía, en forma de calor por combustión, como el biometano, o bien formando parte de combustibles líquidos, destacando el bioetanol y el biodiesel como biocarburantes para el transporte.
- Bioproductos: Se generan un gran número de productos de química fina (tales como aminoácidos, azúcares, compuestos aromáticos, polialcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos, etc.) usados en la industria química, alimentaria o farmacéutica. Algunos ejemplos concretos de productos obtenidos son fertilizantes, biopolímeros y resinas, productos de alimentación humana y animal, productos químicos y farmacéuticos.

Por lo tanto, una biorrefinería es un complejo sistema de transformación de materias primas en la que los tratamientos a los que se somete la biomasa, y posteriormente las plataformas derivadas de la misma, van a determinar los productos finales obtenidos. Además, hay que destacar que en una misma biorrefinería pueden darse procesos distintos simultáneos lo que complica realizar una clasificación inequívoca de éstas. Un ejemplo de todo esto lo encontramos en la figura 6 (*Bio Based Economy Graphics*) donde se aprecian las complejas interconexiones

entre las materias primas de partida y los bioproductos obtenidos al final de todo el proceso.

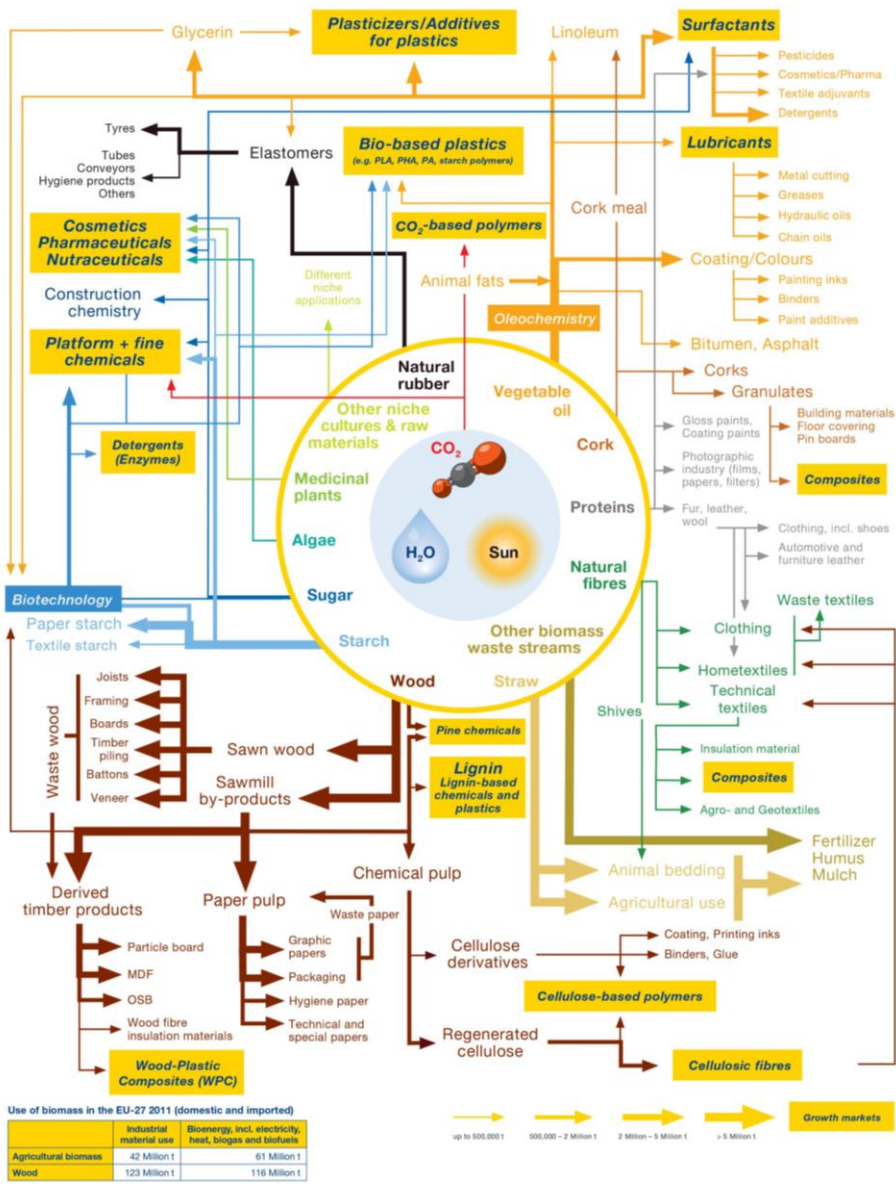


Figura 6. Representación esquemática del potencial de aplicación de biorrefinerías en función de la biomasa de partida y los bioproductos obtenidos (www.bio-based.eu/graphics/).

2.3 Biomasa

Según la Real Academia Española de la lengua podemos definir la biomasa como cada una de las grandes comunidades ecológicas en las que domina un tipo de vegetación; por ejemplo, la selva tropical, la tundra o el desierto. Esta acepción se emplea principalmente en el ámbito de la Ecología, sin embargo, existe otra definición dada por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea en la que según la Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, 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 biológica degradable de los residuos industriales y municipales. Esta segunda acepción le da un enfoque más ingenieril al término ya que muestra la biomasa como una materia prima alternativa a las de uso habitual de origen no renovable^{27,28}.

La biomasa puede ser considerada como la materia prima que reúne los requisitos necesarios para afrontar una posible alternativa de los recursos no renovables y su sustitución como fuente de energía y como precursor de sustancias químicas a nivel mundial^{29,30}. Algunos de estos requerimientos son su carácter renovable y la disponibilidad de cantidades ingentes de este material³¹. Un ejemplo de esto lo encontramos en la biomasa de origen vegetal, ya que se produce como consecuencia de la fotosíntesis en una cantidad aproximada anual de más de 200.000 millones de toneladas en el mundo³².

Podemos clasificar la biomasa en función de su composición, origen y estado. A continuación, se expone una breve descripción de cada uno de los tipos más generales, empezando por la clasificación en función de su composición:

- Biomasa oleaginosa: Biomasa que presenta un alto contenido en triglicéridos (p.ej., aceites vegetales y grasas animales).
- Biomasa azucarada: Biomasa que presenta un alto contenido en azúcares solubles (p.ej., caña de azúcar y remolacha).
- Biomasa amilácea: Biomasa que presenta un alto contenido en almidón (p.ej., cereales).
- Biomasa lignocelulósica: Biomasa formada por celulosa, hemicelulosa y lignina (p.ej., paja, hierba, residuos forestales).

Tabla 1. Tipos de biomasa vegetal según su composición.

TIPO	SUSTANCIA BIOORGÁNICA		EJEMPLOS
LIPIDOS			
Oleaginosa			Semillas de girasol, soja, palma, lino, almendro
HIDRATOS DE CARBONO			
Azucarada	Monosacáridos	Glucosa	Pulpa de fruta
		Fructosa	
Amilácea	Disacáridos	Sacarosa	Caña de azúcar, sorgo dulce, remolacha
		Polisacáridos	Inulina
Lignocelulósica	Polisacáridos		Almidón
		Hemicelulosa	Paja, hierba, residuos agroforestales
	Celulosa		
Lignocelulósica	Materia polifenólica	Lignina	Corteza vegetal, madera

La siguiente clasificación de la biomasa se realiza en función de su origen:

- Biomasa natural: Biomasa que se produce de forma espontánea en la naturaleza, en ecosistemas que no hayan sufrido intervención humana. Su explotación normalmente no es interesante por razones económicas ya que la gestión de la adquisición y transporte de las materias primas al lugar de utilización no son rentables, o su ubicación se encuentra dentro de áreas protegidas. A pesar de ello, hoy en día constituye la principal fuente energética de pequeñas localidades en países en vías de desarrollo (también conocida como biomasa tradicional).
- Biomasa residual: Consiste en la biomasa que procede de los residuos generados por el desarrollo de diferentes actividades humanas y los vertidos denominados biodegradables. Se clasifican en secos y húmedos, o en sólidos y líquidos, y entre ellos pueden citarse:
 - o Residuos de actividades agrícolas, forestales y de jardinería.
 - o Residuos de industrias agroforestales.
 - o Residuos sólidos urbanos (fracción orgánica, FORSU) y de aguas residuales urbanas (lodos de depuradora).
 - o Residuos ganaderos.
 - o Aceites alimentarios usados.
- Cultivos energéticos: Son aquellos cultivos con fines no alimentarios destinados a la producción de energía y/o biocombustibles. A diferencia de los cultivos agrícolas alimenticios, los agro-energéticos son seleccionados en base a la producción de cantidad de biomasa, y no de calidad, y suelen ser especies caracterizadas por su robustez a fin de abaratar los costes de cultivo y, por tanto, el precio de la biomasa final.

Por último, podemos clasificar la biomasa según su estado:

- Biomasa sólida: Este tipo de biomasa es el más conocido, y en él podemos englobar la madera obtenida de tratamientos silvícolas forestales, residuos de las industrias que trabajan con cualquier tipo de biomasa (carpinterías, papelerías, etc.), residuos obtenidos en las podas y limpieza de parques y jardines, subproductos o residuos de naturaleza agrícola (paja), cultivos energéticos, turba, residuos agroindustriales (serrín), fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, etc.
- Biomasa líquida: Este grupo englobaría a los residuos ganaderos, los residuos industriales biodegradables y las aguas residuales urbanas. También se pueden incluirse en este grupo los aceites y biocarburantes (bioetanol y biodiesel).
- Biomasa gaseosa: Se trata del biometano o biogás obtenido partir de residuos animales, residuos agroalimenticios, vertederos y escombreras, a través de diversos procesos.

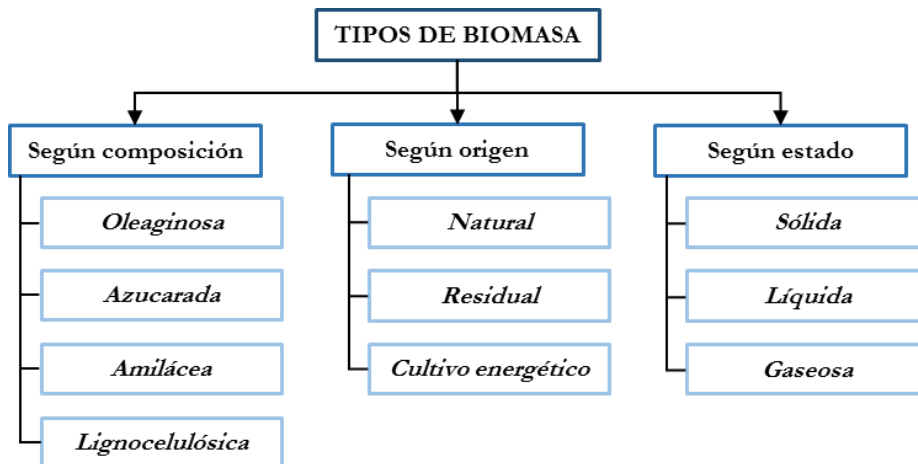


Figura 7. Clasificación de los distintos tipos de biomasa.

2.3.1 Biomasa lignocelulósica

Podemos definir el material lignocelulósico como aquel que está constituido por los tejidos de los vegetales cuyas células presentan una pared celular formada por un entramado de microfibrillas de celulosa formando capas recubiertas de hemicelulosas y sobre las que se deposita la lignina³³ (figura 8).

La función de esta estructura es de vital importancia para los vegetales ya que la pared celular les permite crear y sostener la estructura aérea de las plantas que les da la oportunidad de captar la radiación solar. Así los tejidos con células lignificadas dotan a sus órganos, principalmente tallos, de mayor esbeltez y mayor resistencia mecánica, además de mejorar su regulación hídrica y su resistencia a patógenos.

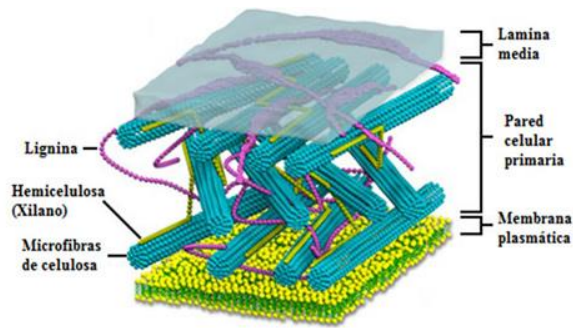


Figura 8. Estructura de la pared celular vegetal (www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx).

La composición de los materiales lignocelulósicos se basa en la presencia de una serie de biopolímeros, como son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, como componentes mayoritarios, y la presencia de otros compuestos en una proporción mucho menor.

La celulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n es un homopolímero lineal de elevado peso molecular y grado de polimerización (figura 9). Las uniones son de tipo β , que derivan en la formación de celobiosa, así como en la ausencia de ramificaciones, por lo que la celulosa es un polímero lineal de D-glucopiranosas³⁴. Esta configuración lineal permite que las cadenas poliméricas de glucosa interactúen entre sí a través de puentes de hidrógeno formando haces rígidos, que es el origen de la consistencia de la lignocelulosa. Es también ésta la causa por la que la celulosa es difícil de hidrolizar puesto que el empaquetamiento ordenado de las cadenas de celulosa proporciona cristalinidad a las fibras y, al mismo tiempo, un difícil acceso por parte del agua a los enlaces glucosídicos, por lo que su ruptura hidrolítica es compleja. La celulosa es el componente principal de las paredes celulares de los vegetales y el polímero mayoritario del planeta, tiene una estructura fibrosa, es blanca, muy estable y resistente al ataque químico, también a la tracción mecánica.

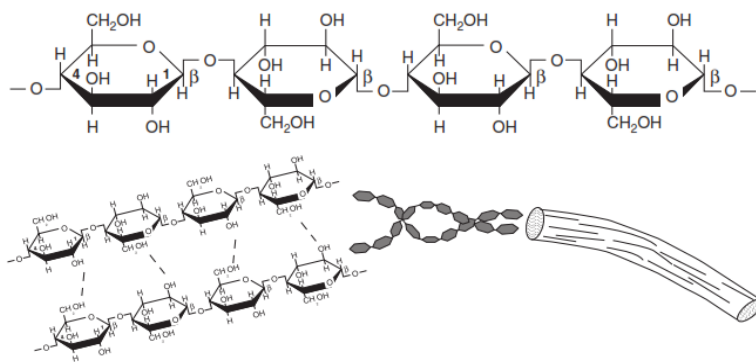


Figura 9. Estructura de la celulosa, formada por la unión beta 1-4 de glucosas formando cadenas simples, y entre ellas mediante puentes de hidrógeno (www.vidaenelsuelo.blogspot.com.es).

La hemicelulosa, por el contrario, es un polisacárido relativamente amorfo formado tanto por hexosas como por pentosas, fuertemente ramificado y fácil de despolimerizar hasta sus constituyentes fundamentales mediante productos químicos o mediante un simple calentamiento en medio acuoso³⁵. Los monosacáridos principales que encontramos en las hemicelulosas son cinco, tres hexosas: glucosa, manosa y galactosa y dos pentosas: xilosa y arabinosa. Su función en el material lignocelulósico es de “relleno”, ocupando el espacio entre los haces de cadenas de celulosa.

La lignina, por su parte, difiere de los dos polímeros anteriores en el hecho de no ser un polisacárido. Se trata de un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos que proporciona soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales y es altamente resistente a la degradación química y biológica³⁶. Su composición es muy compleja, aunque puede ser descrita como un polímero de elevada condensación ($M \approx 10.000$ uma) cuyos monómeros de partida serían los alcoholes *p*-hidroxil cinámico, coniferílico y sinapílico. La fórmula empírica es $C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n$, donde *n* varía entre 0,94 y 1,40, dependiendo del tipo de vegetal de procedencia.

2.3.1.1 Rutas de aprovechamiento

Como se ha visto, la biomasa lignocelulósica es un heterobiopolímero complejo compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina que presenta una estructura de microfibras y que requiere someterse a una serie de tratamientos para conseguir obtener sus distintos compuestos estructurales, principalmente monosacáridos. En la figura 10 se muestra cómo se pueden englobar estos tratamientos en dos vías bien diferenciadas, a través del empleo de mecanismos hidrolíticos que permiten liberar los monosacáridos constituyentes de la biomasa lignocelulósica o mediante el uso de procesos termoquímicos que degradan los componentes tanto de los polisacáridos como de la lignina^{37,38}.

Los procesos termoquímicos requieren altas temperaturas y/o presiones para tratar la biomasa lignocelulósica. Generalmente hay que aplicar un tratamiento previo de secado y reducción de tamaño de partícula de la materia prima usada. Los principales procesos son:

- Combustión: Es la forma de obtención de energía más antigua conocida. Mediante la quema de la biomasa en presencia de oxígeno se consigue su oxidación, lo que puede aprovecharse para la obtención de energía calorífica de uso doméstico, por ejemplo calderas de pellets, o de energía calorífica y eléctrica para usos industriales^{39,40}.
- Gasificación: Proceso de combustión parcial de la biomasa que se da a altas temperaturas ($> 700^\circ\text{C}$) y que genera gas de síntesis (*syngas*) formado por CO y H₂ además de otros gases como CO₂ y CH₄. Si sometemos el gas de síntesis obtenido a un proceso de purificación podemos aislar el H₂. Por el

contrario, si a este gas de síntesis se le somete a un proceso de síntesis Fischer-Tropsch se consigue generar hidrocarburos sintéticos para su uso en la automoción. Un uso menos refinado para este gas de síntesis es la obtención de energía calorífica y/o eléctrica⁴¹⁻⁴³.

- Pirólisis: Se da al someter la biomasa a un tratamiento de descomposición térmica (370-530°C) en ausencia de oxígeno obteniendo una mezcla líquida de sustancias tales como ácidos, aldehídos, ésteres, alcoholes, azúcares, cetonas o compuestos aromáticos y que recibe el nombre de bioaceite. Después de someter el bioaceite a un proceso de purificación y refinado, los distintos compuestos obtenidos pueden utilizarse para la síntesis de biocombustibles o de un elevado número de moléculas químicas de interés comercial^{44,45}.
- Licuefacción: La licuefacción es un proceso alternativo a la pirólisis para la obtención de bioaceite, de nuevo se somete la biomasa a un tratamiento de descomposición térmica (250-450°C) pero en este caso en presencia de un catalizador básico (p.ej., Na_2CO_3) en medio acuoso a elevadas presiones (5-20 atm) y durante largos periodos de tiempo. El bioaceite obtenido después de su refinado presenta menor porcentaje de compuestos oxigenados que el de pirólisis, lo que lo hace idóneo para su uso como biocombustible⁴⁶.

La vía hidrolítica presenta una ventaja relevante, permite obtener de forma selectiva intermedios de reacción o los propios productos de forma aislada a partir de la biomasa lignocelulósica, con el inconveniente de llevar asociados mayores costes de producción. Además, esta vía requiere unos tratamientos previos más complejos que los empleados en los procesos termoquímicos. Como etapas previas necesarias, podemos destacar la reducción del tamaño de partícula, tratamientos con agua a alta temperatura y explosión de vapor dentro de los procesos físicos. Asimismo, a veces se emplean pretratamientos químicos, destacando el ataque ácido o básico. Posteriormente, la hidrólisis puede darse gracias al uso de microorganismos y/o enzimas o mediante el empleo de catalizadores ácidos:

- Hidrólisis ácida: Se emplean ácidos inorgánicos, ácido sulfúrico o clorhídrico, diluidos o concentrados en medio acuoso para conseguir la despolimerización de la celulosa y hemicelulosa en sus monómeros constituyentes. No se requieren condiciones extremas de presión ni de temperatura (<250°C). El empleo de catalizadores ácidos heterogéneos, como por ejemplo zeolitas, también permite obtener las moléculas objetivo, pero con menores rendimientos.
- Hidrólisis enzimática: Mediante el uso de microorganismos o de enzimas se consigue la hidrólisis de la celulosa y/o hemicelulosa obteniendo los azúcares presentes. Esta vía requiere tratamientos previos de la biomasa lignocelulósica para su transformación en celulosa ya que si no los microorganismos o las enzimas no pueden actuar. Las condiciones son

suaves, temperaturas entre 30 y 70°C, con tiempos altos de reacción, alcanzando rendimientos elevados.

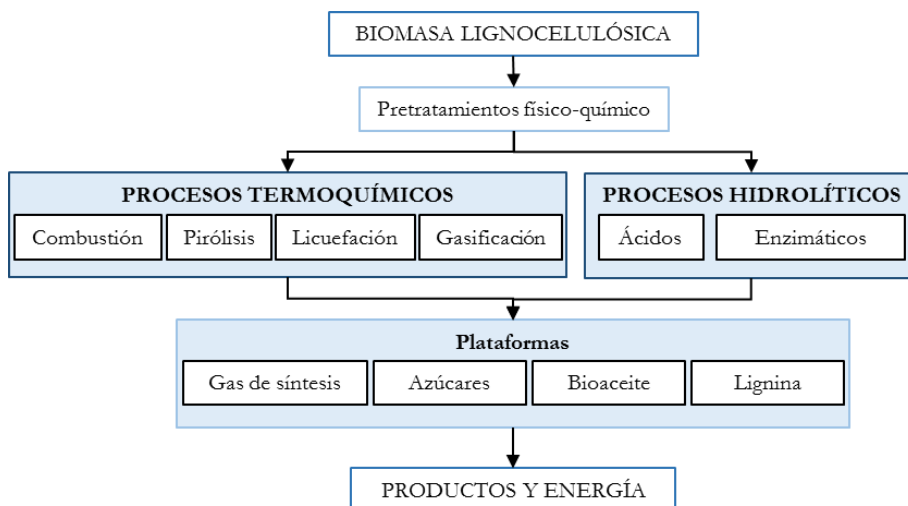


Figura 10. Esquema de aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica.

2.4 Plataforma de azúcares

Como se ha visto hasta ahora, uno de los principales sistemas de obtención de compuestos químicos a partir de la biomasa es el basado en la plataforma de los azúcares.

La biomasa de partida puede proceder de distintas fuentes, ya sea de cultivos específicos o procedente de residuos. En función de la composición de la materia prima utilizada, ésta necesitará una serie de tratamientos previos: los cultivos azucarados necesitan un procesamiento mínimo, los cultivos almidonados necesitan someterse a hidrólisis enzimática para descomponer el almidón en azúcares, y la biomasa lignocelulósica requiere un pretratamiento mucho más extensivo para liberar la celulosa y la hemicelulosa. Los tratamientos previos se pueden clasificar en función del proceso, pudiendo ser éstos biológicos, mecánicos, químicos y termoquímicos. La finalidad de estos procesos es hacer accesible la celulosa y la hemicelulosa para posteriormente someterlas a hidrólisis obteniendo sus azúcares constituyentes. Los azúcares se clasifican en hexosas (azúcares con seis átomos de carbono, C_6) entre los que podemos destacar la glucosa, la fructosa y la galactosa, o en pentosas (azúcares con cinco átomos de carbono, C_5) siendo la xilosa, la arabinosa y la ribosa los más comunes.

En función de lo anterior puede decirse que la plataforma azucarada agrupa los azúcares (C_5 y C_6) obtenidos a partir de la biomasa lignocelulósica y que mediante una serie de tratamientos posteriores van a dar lugar a un gran número de moléculas plataforma, que serán a su vez el origen de una amplia gama de bioproductos y

biocombustibles. En la figura 11 se describe el proceso de obtención de las moléculas plataforma a partir de la biomasa teniendo como plataforma los azúcares C₅ y C₆.

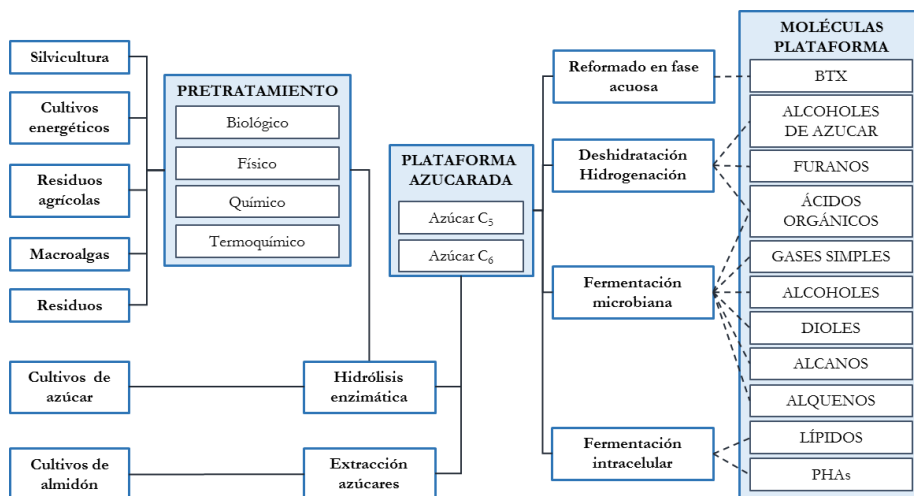


Figura 11. Esquema de obtención de las moléculas plataforma a partir de la biomasa teniendo como plataforma azúcares C₅ y C₆.

2.4.1 Moléculas plataforma

Acabamos de ver la importancia de las moléculas plataforma, ya que éstas son los precursores de un elevado número de subproductos que se utilizan en industrias tan importantes como la alimentaria y la farmacéutica. Sin embargo, la definición de molécula plataforma y su elección no es sencilla.

En el año 2004, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) publicó el primero de dos informes que describen una serie de recomendaciones sobre hacia dónde deben ir encaminadas las necesidades en la investigación de compuestos basados en productos biológicos⁴⁷. Esta publicación describió un grupo de 15 moléculas objetivo que pueden obtenerse a partir de los azúcares. Esta selección se realizó en función de una serie de factores como son los procesos de síntesis conocidos, la economía, la viabilidad industrial, el tamaño de los mercados y la capacidad de un compuesto para servir como plataforma para la producción de compuestos derivados. La evaluación condujo a la identificación de las moléculas que se muestran en la tabla 2. No obstante, cabe destacar que esta lista de compuestos no es una lista cerrada. Al empezar a analizar estas estructuras, el informe pudo identificar las amplias necesidades tecnológicas que suponía implantar la síntesis de estos compuestos en las biorrefinerías existentes. Por lo tanto, la intención del informe y su metodología fue promover la identificación y el desarrollo de las tecnologías necesarias para la síntesis de un amplio abanico de moléculas plataforma.

En el año 2010 se presentó una revisión del informe publicado en 2004 en el que se muestran los progresos logrados en el desarrollo de la tecnología necesaria para la obtención y los distintos procesos de síntesis de las moléculas plataforma de la lista inicial⁴⁸. Además, se incluyeron nuevas moléculas no consideradas en el anterior informe y que cumplían una serie de criterios para su inclusión como son la existencia de una nueva tecnología capaz de facilitar su obtención de forma rentable, ser sustitutos de las moléculas análogas obtenidas en la industria petroquímica y presentar un gran número de aplicaciones como plataforma para la síntesis de compuestos químicos. Entre estas nuevas moléculas podemos destacar el etanol, el furfural y la isosorbida.

Tabla 2. Listado de moléculas plataforma según el Departamento de Energía de EE.UU (2004)⁴⁷.

Ácido succínico		Ácido glutámico	
Ácido fumárico		Ácido itacónico	
Ácido málico		Ácido levulínico	
Ácido 2,5-furanodicarboxílico		3-hidroxi-butírolactona	
Ácido 3-hidroxi-propanoico		Glicerol	
Ácido aspártico		Sorbitol	
Ácido glucárico		Xilitol	

El número de trabajos científicos dedicados a la síntesis de estos compuestos ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años, lo que demuestra el

gran interés en obtener moléculas plataforma a partir de fuentes renovables. A continuación, haremos un pequeño resumen sobre los trabajos más recientes publicados para cada una de las doce moléculas plataforma principales:

- 1) El ácido succínico, el ácido fumárico y el ácido málico son ácidos dicarboxílicos de cuatro carbonos, que tienen un gran interés debido a su uso como precursores de muchos productos químicos en las industrias alimentaria, química y farmacéutica. Dada su estructura, el ácido succínico puede usarse para la producción de 1,4-butanodiol, gamma-butirolactona, tetrahidrofurano, ácido adípico, n-metilpirrolidona, ésteres alifáticos lineales o polímeros biodegradables⁴⁹. En la actualidad una de las vías para obtener esta molécula plataforma es mediante rutas metabólicas de distintos microorganismos⁵⁰. El ácido fumárico, al igual que el succínico, puede utilizarse como precursor de un gran número de compuestos. Ya existen trabajos en los que mediante el pretratamiento con líquidos iónicos de la biomasa lignocelulósica se obtiene ácido fumárico debido a la acción posterior o bien de enzimas o bien de microorganismos⁵¹. Se han desarrollado varias rutas para la producción del ácido málico, como la síntesis química, la conversión enzimática y la fermentación biológica. La producción biológica de ácido málico es la más estudiada, ésta consiste en tres vías principales, la vía no oxidativa, la ruta oxidativa y el ciclo del glioxilato⁵².
- 2) El ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) es una sustancia química renovable obtenida por la oxidación de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) que puede reemplazar al ácido tereftálico en el PET (tereftalato de polietileno). El PEF (furanato de polietileno), que se obtiene de la polimerización de etilenglicol y FDCA, es un polímero fácilmente degradable con lo cual se evita la bioacumulación. Además, el PEF tiene mejores propiedades físicas que el PET, ya que presenta una mayor impermeabilidad a los gases y una mayor temperatura de transición vítrea. Trabajos recientes demuestran la posibilidad de obtener ácido 2,5-furanodicarboxílico mediante la oxidación de 5-hidroximetil-2-furfural utilizando resinas como soporte impregnadas con nanopartículas de oro y paladio que permiten obtener rendimientos elevados y una alta reutilización de catalizador⁵³.
- 3) El ácido 3-hidroxipropanoico está despertando un interés creciente como molécula plataforma, en gran parte debido a sus aplicaciones en la síntesis de nuevos materiales poliméricos, materiales biocompuestos quirúrgicos y como soporte utilizado en medicina para la liberación de fármacos. En la actualidad hay numerosos trabajos que demuestran que la producción biológica del ácido 3-hidroxipropanoico utilizando *Escherichia coli* y *Klebsiella pneumoniae* en presencia de glucosa o glicerol como sustratos es posible, además de obtener unos rendimientos considerables⁵⁴.

- 4) El ácido aspártico es un aminoácido de cuatro carbonos que juega un papel esencial en el metabolismo de muchas especies, incluidos los humanos, para la producción de proteínas. Hay varias configuraciones de ácido aspártico, sin embargo la configuración L-aspártico es con mucho la más común. El ácido L-aspártico se usa principalmente para producir aspartamo, un edulcorante sintético. Existen cuatro rutas principales para producir ácido L-aspártico: síntesis química, extracción de proteínas, fermentación y conversión enzimática. El método preferido actualmente es la ruta enzimática, que hace reaccionar amoníaco con ácido fumárico, catalizada por la enzima liasa. Las ventajas de esta vía incluyen elevados rendimientos de producto, escasa formación de subproductos y facilidad de separación⁵⁵.
- 5) El ácido glucárico, un ácido orgánico natural de alto valor añadido, se encuentra en algunas frutas, vegetales y mamíferos (incluidos los humanos). El ácido glucárico y sus derivados presentan un gran número de usos debido a sus aplicaciones en las industrias alimentaria, química y farmacéutica⁵⁶. Además el ácido glucárico ha sido identificado como un "producto químico de alto valor añadido obtenido a partir de la biomasa", debido a su papel crucial en la síntesis de detergentes biodegradables, agentes complejantes de distintos metales y polímeros biodegradables⁵⁷. Actualmente, el ácido glucárico se sintetiza principalmente por oxidación química de la glucosa con ácido nítrico como disolvente y oxidante. Sin embargo, este proceso es caro y poco eficiente por lo que los estudios recientes se basan en el empleo de microorganismos, como por ejemplo *Escherichia coli*⁵⁸ y *Pichia pastoris*⁵⁹, obteniendo unos resultados prometedores.
- 6) El ácido glutámico es un aminoácido de cinco carbonos y tiene el potencial de ser un nuevo componente básico para los polímeros basados en monómeros de cinco carbonos. Esta molécula plataforma y sus derivados tienen el potencial de formar polímeros similares a los obtenidos a partir del anhídrido maleico, un derivado del petróleo. Entre los polímeros que se podrían sintetizar encontramos poliésteres y poliamidas⁶⁰.
- 7) El ácido itacónico, ácido dicarboxílico de cinco carbonos, es un componente importante para la industria química y reemplaza a los monómeros obtenidos a partir del petróleo como son los ácidos acrílico o metacrílico utilizados para la síntesis de poliésteres⁶¹. El ácido dicarboxílico insaturado se produce industrialmente con el hongo filamentoso *Aspergillus terreus*⁶², por lo que la utilización de glucosa y la sacarosa como sustratos de partida proporcionan los rendimientos más altos. En la actualidad se intenta utilizar materias primas obtenidas directamente de residuos lignocelulósicos lo cual es significativamente más difícil, debido a la estructura más compleja del sustrato, consistente en celulosa, hemicelulosa y lignina⁶³.
- 8) Del listado de moléculas plataforma, el ácido levulínico o ácido 4-oxopentanoico es uno de los que mayor interés económico presenta debido a su naturaleza bifuncional, es decir, presenta grupos cetona y ácido, que le

permiten realizar muchas transformaciones catalíticas hacia la síntesis de disolventes verdes (γ -valerolactona, GVL) y combustibles químicos (levulinatos, buteno, 5-nonano, 2-metil-tetrahidrofuran (MTHF)). Esta molécula de cinco carbonos se produce comúnmente a partir de glucosa en presencia de un catalizador ácido⁶⁴. En la actualidad se están realizando un gran número de trabajos científicos centrados en la obtención de esta molécula plataforma de la manera más eficiente posible. Por ejemplo, ya se ha conseguido obtener ácido levulínico a partir de los residuos generados en cultivos del arroz mediante un reactor bifásico en presencia de ácido clorhídrico y diclorometano que permite obtener porcentajes elevados de la molécula objetivo reduciendo significativamente los costes de producción a gran escala⁶⁵. Otros trabajos evalúan el efecto que tiene el empleo de líquidos iónicos en el tratamiento de residuos lignocelulósicos para obtener en un único paso el ácido levulínico^{66,67}.

- 9) La 3-hidroxi-butiro lactona es reconocida como una de las sustancias químicas de mayor valor añadido debido a sus numerosas áreas de aplicación, se utiliza en la síntesis de productos farmacéuticos, polímeros y disolventes⁶⁸. La mayor parte de la demanda de esta molécula se emplea para fabricar diversos compuestos intermedios enantiopuros para fármacos quirales. Como sustratos para su síntesis se han utilizado el almidón, la maltodextrina y la arabinosa obteniendo 3-hidroxi-butiro lactona ópticamente pura mediante el uso de métodos quimioenzimáticos⁶⁹ o mediante oxidación química⁷⁰.
- 10) El glicerol es un polialcohol estable que consta de tres grupos funcionales hidroxilo, que hacen que este compuesto tenga propiedades hidrófilas e higroscópicas. Su estructura molecular y sus propiedades fisicoquímicas lo convierten en un compuesto altamente funcional y versátil que puede esterificarse fácilmente, reducirse, halogenarse, oxidarse, eterificarse, etc., para obtener una amplia gama de productos químicos “verdes”^{71,72}. El glicerol puro tiene aplicación en industrias tan dispares como la alimenticia, cosmética, textil, farmacéutica, materias primas, etc. El glicerol se obtiene en elevadas cantidades a partir del proceso de síntesis de biodiesel, ahora bien éste no se obtiene puro y ha de someterse a etapas de purificación posteriores para poder ser utilizado a nivel industrial^{73,74}.
- 11) El sorbitol es uno de los azúcares más importantes en la industria y puede servir como molécula plataforma para la síntesis de diversos productos químicos de alto valor añadido, como son el glicerol, glicoles, ácido láctico, isosorbida, 1,4-sorbitan, etc⁷⁵. La producción anual mundial de sorbitol ya alcanza las $9,0 \times 10^5$ toneladas⁷⁶. Con estos datos es entendible que haya un gran número de trabajos científicos dedicados al estudio de la síntesis del sorbitol a partir de distintas fuentes provenientes de la biomasa. La conversión catalítica de celulosa a sorbitol usando catalizadores metálicos

soportados en presencia de hidrógeno es la base del estudio de numerosos grupos de investigación^{77,78}.

- 12) El xilitol es un polialcohol utilizado como un sustituto del azúcar en la industria alimentaria. El xilitol tiene aplicaciones importantes en la industria farmacéutica y en la industria alimentaria debido a sus propiedades edulcorantes y a la capacidad de inhibición del crecimiento microbiano. La biomasa que presenta un alto contenido de xilosa en su estructura puede servir como materia prima para la producción de xilitol. El xilitol puede producirse mediante procesos químicos, termoquímicos y biotecnológicos. Aunque el rendimiento de la conversión microbiológica de xilosa a xilitol puede aumentarse mediante diferentes procedimientos, los procesos químicos y termoquímicos son todavía muy competitivos en términos de fabricación a escala industrial⁷⁹⁻⁸¹.

2.5 Sorbitol

Como ya se ha mencionado, el sorbitol ($C_6H_{14}O_6$), también conocido como glucitol, es una de las moléculas plataforma más importantes debido a su versatilidad como punto de partida de un gran número de productos. Químicamente es un poliol que cuenta con seis carbonos y seis grupos hidroxilo (figura 12).

Tabla 3. Propiedades físico-químicas del sorbitol.

D-SORBITOL	
Nombre IUPAC	(2S,3R,4R,5R)-Hexano-1,2,3,4,5,6-hexol
Fórmula	$C_6H_{14}O_6$
Masa molecular (g mol⁻¹)	182,17
Estado físico	Polvo blanco
Densidad a 25°C (g cm⁻³)	1,285
pH 182 g L⁻¹ a 25°C	5,0 – 7,0
Punto de fusión (°C)	98 – 100
Solubilidad H₂O 25°C (g L⁻¹)	256

El sorbitol fue aislado por primera vez en 1872 a partir del fruto del fresno (*Sorbus aucuparia*), pero también se encuentra en frutas como la manzana, cerezas y ciruelas. La primera síntesis química del sorbitol se llevó a cabo por E. Fischer en 1890 mediante la reducción electrolítica de una disolución de glucosa en hidróxido de sodio y sulfato de sodio como electrolito, con un cátodo de amalgama de plomo y un ánodo de ácido sulfúrico diluido⁸². El sorbitol tiene un amplio abanico de aplicaciones, se utiliza como aditivo en la industria alimentaria, además de emplearse en grandes cantidades en la industria cosmética, farmacéutica y papelera aparte de ser materia prima para la síntesis de diversos productos químicos como la vitamina C, surfactantes y resinas alquílicas.

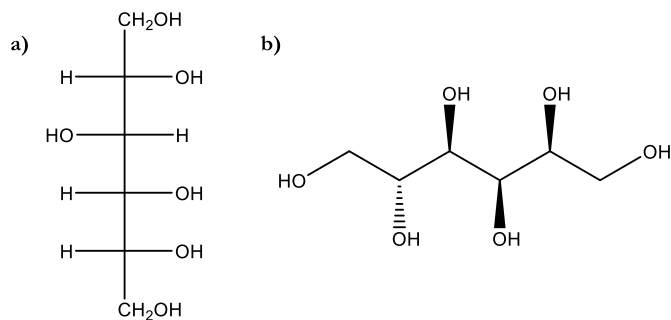


Figura 12. Molécula de sorbitol representado mediante a) proyección de Fischer y b) perspectiva totalmente alternada.

2.5.1 Producción de sorbitol

El sorbitol es un producto que aparece como intermedio en numerosas rutas sintéticas de química orgánica, así en 1934 el trabajo de Reichstein y col. muestra una ruta sintética para la producción de ácido ascórbico a partir de glucosa en el que uno de los intermedios producidos es el sorbitol⁸³. La fabricación industrial del sorbitol como compuesto aislado comenzó en 1987 en Indonesia por la compañía Sorini Agro Asia, con una producción de 5 mil toneladas al año. En 1989 se inició su venta bajo la marca comercial INDOSORB. La producción industrial de sorbitol se realiza por medio de la hidrogenación catalítica de una solución de glucosa obtenida a partir de almidón hidrolizado⁸⁴ (figura 13).

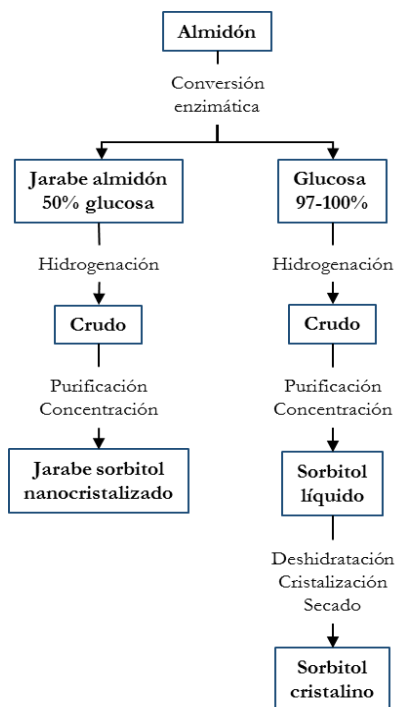


Figura 13. Representación esquemática del proceso de producción industrial del sorbitol.

En la producción industrial de sorbitol, generalmente se emplean catalizadores de níquel-Raney a presiones entre 100 y 150 atm y temperaturas entre 100 y 150°C⁸⁵, a través de un proceso que lleva a la obtención de novecientas mil toneladas a escala mundial. La reacción consiste en la reducción del grupo aldehído de la glucosa (figura 14).

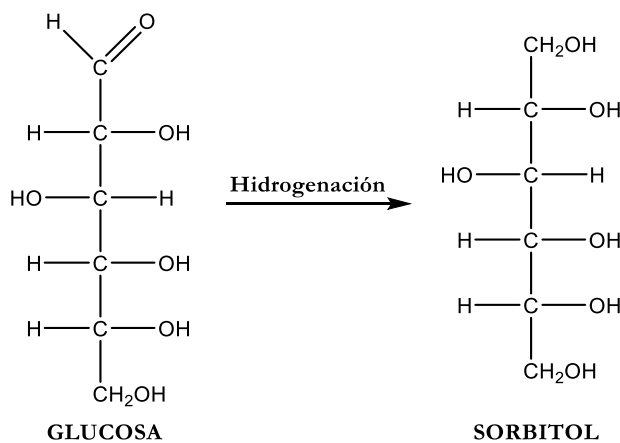


Figura 14. Reacción de hidrogenación de la glucosa para dar como producto sorbitol.

El empleo de níquel-Raney en el método tradicional de síntesis presenta una serie de ventajas como son un coste bajo y alta actividad del catalizador. Sin embargo, éste sufre una elevada lixiviación que hace necesaria etapas de purificación para eliminar el níquel que encarecen considerablemente el proceso. Por lo tanto, muchos científicos e investigadores se han centrado en el desarrollo de catalizadores basados en distintos metales que presentan una elevada actividad catalítica como el cobalto, el platino, el paladio, el rodio y el rutenio. Los catalizadores basados en rutenio presentan un gran potencial en la reacción de hidrogenación de la glucosa; sin embargo, su elevado precio plantea un problema de tipo económico que afecta a la rentabilidad del proceso. Para reducir este coste, el rutenio debe depositarse en forma de nanopartículas de manera homogénea sobre los diferentes soportes sólidos, entre los que podemos incluir materiales silíceos, nanotubos de carbono, carbones activados, óxidos de aluminio y algunos materiales sintéticos tales como zeolitas. La síntesis de estos catalizadores implica la impregnación del metal sobre el soporte catalítico con una etapa posterior de reducción del metal. Las condiciones de reacción requieren una disolución de glucosa en agua de concentración variable, temperaturas de reacción moderadas, entre 70 y 190°C, requiriendo presiones de hidrógeno que oscilan entre los 10 y los 50 bar⁸⁸⁻⁹⁴. En la figura 15 vemos el mecanismo de reacción de la síntesis de sorbitol a partir de glucosa empleando un catalizador heterogéneo con presencia de centros ácido y metálicos.

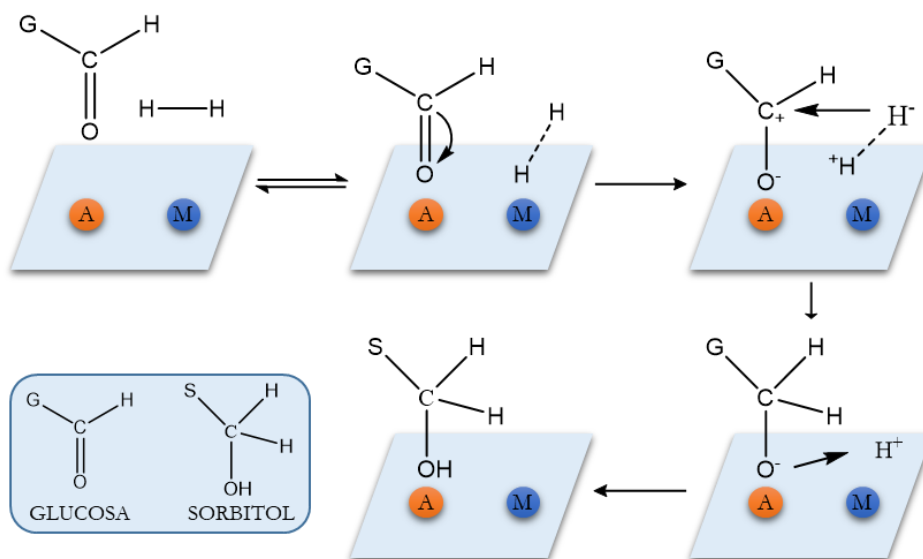


Figura 15. Mecanismo de reacción para la síntesis de sorbitol a partir de glucosa en un catalizador heterogéneo con presencia de centros ácidos y metálicos.

2.6 Isosorbida

Finalmente, llegamos al objetivo último de la presente tesis doctoral, la síntesis de la isosorbida, molécula que se obtiene a partir de la deshidratación del sorbitol mediante vía ácida y que presenta un gran número de usos a nivel industrial, tanto ella como sus derivados.

La isosorbida es un diol derivado del sorbitol que se obtiene a través de dos reacciones de deshidratación sucesivas. Esta molécula plataforma es una alternativa de origen biológico a moléculas homólogas obtenidas a partir del petróleo que muestra aplicaciones en un amplio abanico de procesos industriales, ya que se ha utilizado como plastificante, monómero para la síntesis de biopolímeros, disolvente o en un gran número de procesos dentro de la industria farmacéutica. La síntesis de isosorbida sigue siendo un desafío técnico, debido a la presencia de reacciones competitivas simultáneas, que tienen como resultado la degradación y la polimerización⁹³ del sorbitol de partida, generando compuestos conocidos como “humins”.

Tabla 4. Propiedades físico-químicas de la isosorbida.

D-ISOSORBIDA	
Nombre IUPAC	1,4:3,6-dianhidro-D-sorbitol
Fórmula	$C_6H_{10}O_4$
Masa molecular ($g\ mol^{-1}$)	146,14
Estado físico	Escamas amarillas
Densidad a 25°C ($g\ cm^{-3}$)	1,30
Punto de fusión (°C)	60 – 63
Solubilidad H_2O 25°C ($g\ L^{-1}$)	850

La isosorbida ($C_6H_{10}O_2$) es un 1,4:3,6-dianhidrohexitol producido industrialmente a partir de la deshidratación del D-sorbitol. Como se ha comentado antes el sorbitol se obtiene a partir de la hidrogenación de la glucosa, un material de partida accesible obtenido principalmente a partir de la hidrólisis enzimática del almidón y, en menor grado, de sacarosa o celulosa. La isosorbida es un diol quiral renovable con estructura molecular en forma de V, compuesto por dos unidades furánicas condensadas formando un ángulo de 120° con dos grupos hidroxilo en las posiciones 2 y 5 (figura 16). Estos dos grupos hidroxilo no son equivalentes, el hidroxilo *endo*, situado en la posición 5, puede formar un enlace de hidrógeno intramolecular algo que no ocurre con el hidroxilo situado en la posición 2, hidroxilo *exo*⁹⁴. Esto provoca que la reactividad de los grupos hidroxilo sea completamente diferente⁹⁵. Así, el carácter nucleofílico del átomo de oxígeno del hidroxilo situado en posición 5 se incrementa debido a la formación del enlace de hidrógeno. Sin embargo, este grupo hidroxilo está protegido estéricamente, algo que no ocurre con el hidroxilo en posición *exo*. Esta diferencia entre los dos grupos hidroxilo de la isosorbida permite la monofuncionalización selectiva del diol.

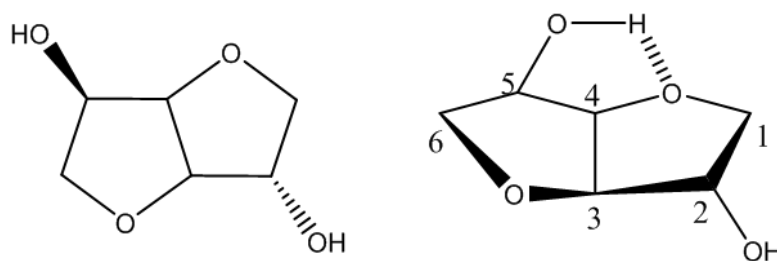


Figura 16. Estructura molecular de la isosorbida.

2.6.1 Aplicaciones de la isosorbida

La isosorbida y sus derivados presentan un gran número de aplicaciones. En la figura 17 encontramos los principales usos de la isosorbida y de sus derivados. Un ejemplo evidente lo encontramos en el mono y dinitrato de isosorbida. Estos dos compuestos son principios activos presentes en fármacos con propiedades vasodilatadoras utilizadas para el tratamiento de la insuficiencia cardíaca y la angina de pecho⁹⁶. Otro derivado de la isosorbida es su dimetiléter. Este compuesto se utiliza como disolvente inocuo ya que se encuentra en estado líquido en un rango elevado de temperaturas, -50 a 234°C y, por lo tanto, también es interesante como disolvente de alto punto de ebullición. Los ésteres alquílicos de isosorbida se utilizan como sustitutos de los plastificantes convencionales, generalmente tóxicos. Por ejemplo, la empresa Roquette ha comercializado el diéster de isosorbida POLYSORB ID 37 para reemplazar los ftalatos en la producción de cloruro de polivinilo (PVC)⁹⁷. Además se están utilizando este tipo de compuestos en la industria de la pintura y el betún⁹⁸⁻¹⁰¹. Otro posible uso actualmente en fase de investigación es la utilización de estos derivados como combustibles o como aditivos, ya que la energía relativa de estas moléculas se puede ver incrementada considerablemente con la incorporación de sustituyentes alifáticos. Finalmente, la isosorbida tiene un potencial considerable en la producción de nuevos productos químicos renovables ya que sus grupos hidroxilo permiten una elevada funcionalización mediante tratamiento directo.

Como se ha indicado, uno de los principales usos de la isosorbida es como monómero renovable utilizado para la síntesis de biopolímeros¹⁰². Debido a sus dos grupos hidroxilo, la isosorbida se presenta como el sustituto ideal para los monómeros derivados de recursos fósiles que muestran esta misma característica y que son utilizados en la mayoría de los polímeros disponibles comercialmente, como poliésteres, poliéteres, poli(éster amidas), policarbonatos y poliuretanos. Un ejemplo de esto se encuentra en la utilización de la isosorbida como sustituto del etilenglicol para la síntesis del polietilentereftalato (PET). El nuevo compuesto formado por la unión de moléculas de isosorbida y de ácido tereftálico recibe el nombre de poliisosorbidatereftalato (PIT) y presenta unas propiedades térmicas reseñables, tales como una temperatura de transición vítrea de 200°C y una estabilidad térmica en nitrógeno de 360°C¹⁰². Otra molécula capaz de ser sustituida por un derivado procedente de la isosorbida es el bisfenol A (BPA), utilizado para la síntesis de policarbonatos y resinas epoxi, lo que permite reducir los residuos de BPA en los productos plásticos, de elevada toxicidad¹⁰³⁻¹⁰⁵.

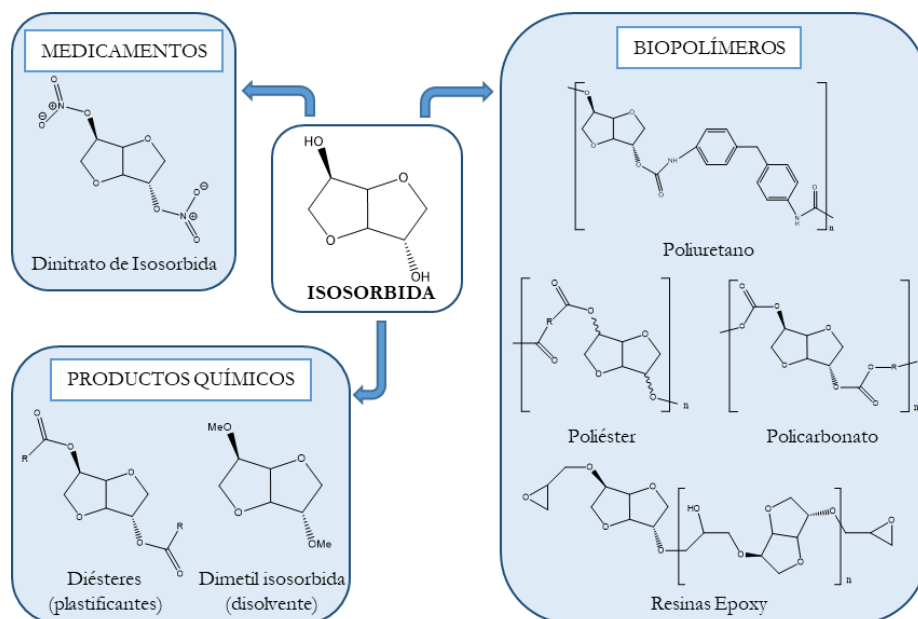


Figura 17. Aplicaciones industriales y comerciales de la isosorbida y sus derivados.

2.6.2 Producción de isosorbida

La síntesis de la isosorbida a partir del sorbitol requiere un doble proceso de deshidratación en el que mediante un tratamiento ácido primero se obtiene 1,4-sorbitan, desprendiéndose una molécula de agua y después de una segunda deshidratación obtenemos la molécula objetivo, la isosorbida (figura 18).

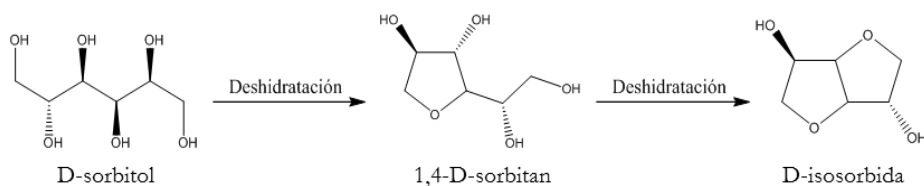


Figura 18. Esquema de reacción de la doble deshidratación del sorbitol para obtener isosorbida.

Este proceso, simple sobre el papel, no es tan sencillo ya que durante la primera reacción de deshidratación se pueden obtener hasta seis compuestos distintos, sin que todos ellos den lugar a la formación posterior de la molécula de isosorbida (figura 19), ya que algunas posibilidades derivan en isómeros de sorbitan que no pueden evolucionar a través de reacciones de deshidratación intramolecular. Por lo tanto, la aparición de estas moléculas que bloquean la vía hacia la formación de isosorbida contribuye en gran medida a que los rendimientos globales hacia la síntesis de isosorbida sean bajos.

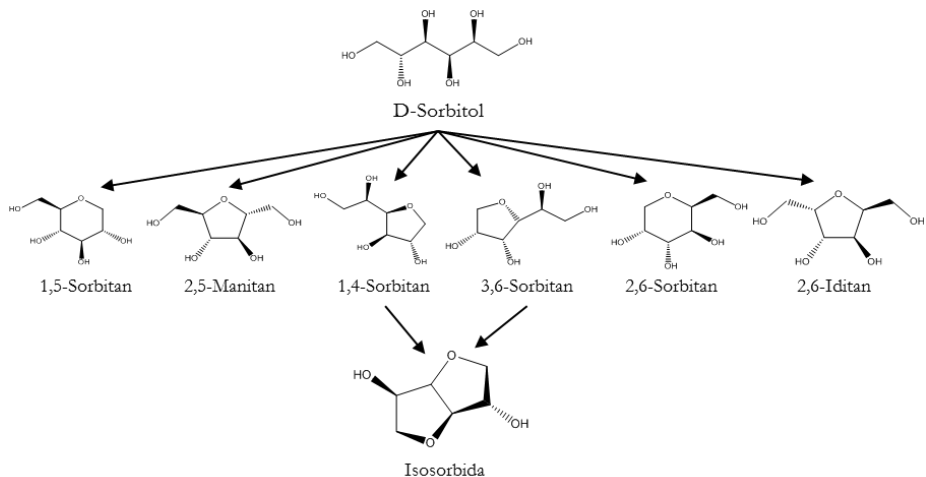


Figura 19. Esquema de reacción de obtención de la isosorbida mediante la deshidratación del sorbitol mostrando las distintas especies intermedias que se pueden formar en el proceso.

El mecanismo de la reacción de obtención de isosorbida a partir del sorbitol se muestra en la figura 20. El primer paso de reacción implica el ataque ácido al hidroxilo terminal de la molécula de sorbitol lo que provoca la salida de una molécula de agua y la posterior reacción intramolecular formándose como compuesto mayoritario el 1,4-sorbitan. Conviene recordar que estamos mostrando la situación ideal de cara a la síntesis de isosorbida, la realidad muestra que aunque la síntesis del 1,4-sorbitan está favorecida, no es el único compuesto formado, algo que hay que tener muy en cuenta. La segunda etapa de reacción conlleva de nuevo el ataque ácido de un grupo hidroxilo, en este caso de la molécula de sorbitan, lo cual permite la formación del segundo anillo furánico vía reacción intramolecular previa eliminación de una molécula de agua. Si comparamos la etapa de deshidratación del sorbitol con la del 1,4-sorbitan, ésta requiere temperaturas y tiempos de reacción más altos.

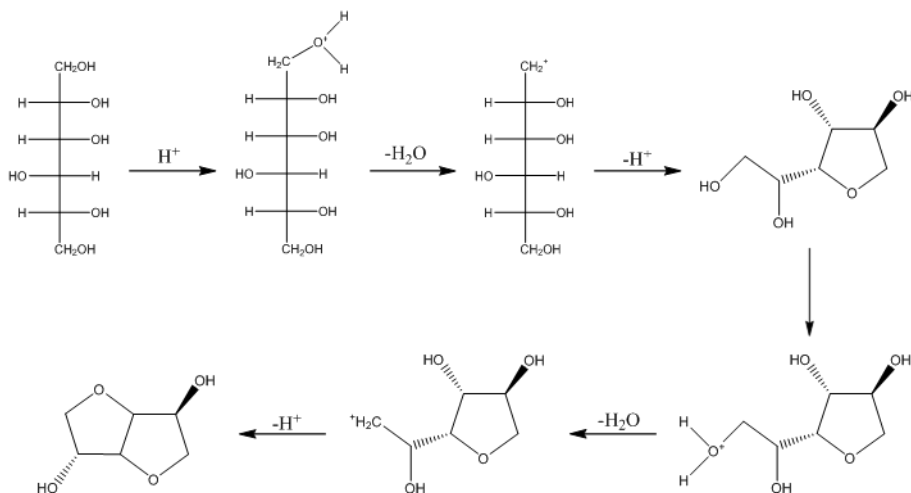


Figura 20. Mecanismo de reacción para la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol vía formación de 1,4-sorbitan.

Aparte del 1,4-sorbitan y el 3,6-sorbitan, todos los demás isómeros posibles formados durante la primera reacción de deshidratación conducen irremediablemente a la formación de productos secundarios que en gran parte explican la disminución de los rendimientos globales en isosorbida. La mayoría de ellos se convierten en estructuras poliméricas llamadas “humins”, con estructuras indefinidas y un color marrón oscuro que limita el uso industrial.

Industrialmente, la isosorbida se produjo inicialmente mediante el empleo de un catalizador ácido mineral, generalmente ácido sulfúrico diluido, con lo que se conseguía llevar a cabo las dos reacciones de deshidratación consecutivas. Sin embargo, este proceso conlleva un inconveniente muy importante como es la formación de productos secundarios no deseados. En la actualidad se han desarrollado procesos industriales que reducen la formación de reacciones secundarias y que por lo tanto aumentan tanto la selectividad como el rendimiento obtenido en la síntesis de isosorbida. Algunos de estos procesos comerciales son:

- Proceso en dos etapas: primero se lleva a cabo una etapa de deshidratación en un reactor continuo, donde se agrega el catalizador ácido (ácido sulfúrico al 1% en peso), partiendo de una disolución de sorbitol concentrada al 70%. El tiempo de residencia dentro del reactor continuo es aproximadamente de 120 min a 122°C y en condiciones de vacío (1000 Pa) para favorecer la extracción del agua formada en el medio de reacción y desplazar así el equilibrio. En esta primera etapa las temperaturas y los tiempos de residencia son relativamente bajos para evitar la formación de especies no deseadas. A continuación, el producto de reacción se carga en un nuevo reactor, en donde la temperatura aumenta a 130°C y el tiempo de residencia es de 30 minutos, con lo que se consigue que el 1,4-sorbitan obtenido en la

primera etapa pase a isosorbida en su mayor parte consiguiendo unas conversiones del 97% y un rendimiento superior al 80% de isosorbida¹⁰⁶.

- Proceso en continuo: patentado por DuPont, basado en un reactor en continuo (figura 21) en el que se introduce una corriente de sorbitol diluida al 45% en peso junto con una disolución acuosa al 10% de ácido sulfúrico sometiendo a este flujo a un gradiente de temperaturas entre los 125 y 145°C y a 2400 Pa de presión con un reflujo de vapor, ya que éste consigue arrastrar la isosorbida formada debido a su elevada afinidad lo que facilita su separación y posterior purificación. Este proceso permite obtener unas elevadas conversiones y un producto de alta pureza, 97% en peso de isosorbida^{107,108}.

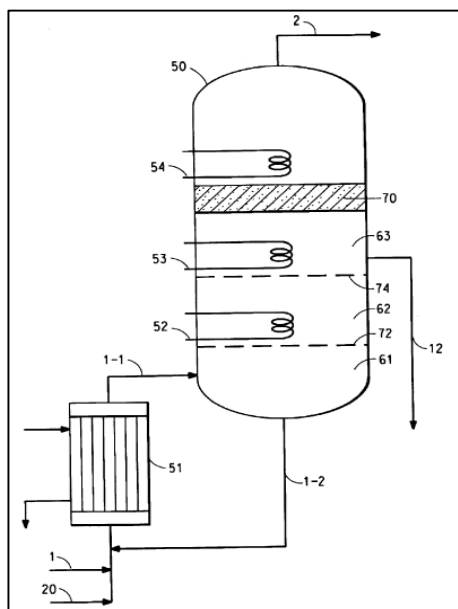


Figura 21. Esquema representativo del reactor en continuo del proceso de síntesis de isosorbida a partir de sorbitol utilizando H_2SO_4 como catalizador ácido (Patente: US 6818781 B2).

La empresa francesa Roquette puso en marcha el 9 de abril de 2015 la planta de producción industrial de isosorbida más grande del mundo. Dicha unidad está ubicada en su planta de Lestrem (Pas-de-Calais, Francia), una de las biorrefinerías más grandes de Europa. La planta tiene una capacidad nominal de 20.000 toneladas al año y su eje es un proceso patentado basado en la deshidratación de sorbitol. Los diferentes pasos de purificación permiten obtener una pureza del 99,5% en contenido de isosorbida.

Como hemos visto, el catalizador utilizado mayoritariamente en la industria para la síntesis de la isosorbida es el ácido sulfúrico, esto presenta una serie de inconvenientes. El primero es que se trata de un catalizador homogéneo, lo que provoca la necesidad de etapas de separación y de purificación con lo que los costes

del proceso final aumentan. El segundo inconveniente es el elevado impacto medioambiental del uso de este tipo de ácidos, los residuos deben ser tratados antes de su liberación lo que vuelve a aumentar de forma considerable los costes de operación.

Por lo tanto, en la actualidad hay un gran número de trabajos dedicados a encontrar catalizadores capaces de sustituir a los ácidos inorgánicos utilizados, ya sea mediante el empleo de catalizadores homogéneos o heterogéneos. A continuación, se procede a describir los más importantes para cada categoría.

2.6.2.1 Deshidratación del sorbitol con catalizadores homogéneos

Una de las vías más habituales de síntesis de isosorbida a nivel industrial es mediante el empleo de un catalizador homogéneo, en la mayoría de los casos, ácido sulfúrico. Sin embargo, éste no es el único catalizador homogéneo utilizado, a continuación vamos a enumerar algunos otros ejemplos dentro de este tipo de catálisis.

- Ácidos de Brønsted: Para que tenga lugar la sustitución nucleófila en la reacción de síntesis de la isosorbida partiendo de sorbitol es necesario la presencia de un ácido fuerte capaz de protonar los grupos hidroxilo con la correspondiente liberación de moléculas de agua. Por este motivo los primeros catalizadores utilizados para la síntesis de isosorbida han sido ácidos minerales. La síntesis de isosorbida utilizando ácido sulfúrico se patentó en 1930¹⁰⁹. Se han realizado estudios con otros ácidos inorgánicos para evaluar su comportamiento en la reacción¹¹⁰. Con el ácido clorhídrico se obtiene un rendimiento de isosorbida comparable al ácido sulfúrico transcurridas 20 horas de reacción a 135°C, sin embargo este ácido presenta un inconveniente y es que es muy volátil a bajas presiones lo cual lo hace menos adecuado¹¹¹. También se han realizado estudios con el ácido fosfórico y estos han demostrado que en similares condiciones de reacción no se consigue una conversión completa del sorbitol¹¹¹. Los estudios con ácidos débiles han demostrado que éstos requieren unas condiciones de reacción más extremas y el empleo de agentes externos, como por ejemplo el uso de microondas, para que la reacción tenga lugar. El hidrogenosulfato de sodio (NaHSO₄) en agua/dioxano requiere una temperatura de 210°C y la aplicación de microondas para la conversión total del sorbitol en 90 minutos¹¹². Las mezclas de ácidos también se han usado para promover la síntesis de isosorbida a partir del sorbitol: se han usado ácidos orgánicos tales como ácido fórmico o ácido acético en combinación con ácido fluorhídrico (HF) a temperatura ambiente (figura 22). El rendimiento evidenció la conversión casi completa de sorbitol (95%) y el producto finalmente se aisló con un rendimiento del 57%¹¹³.

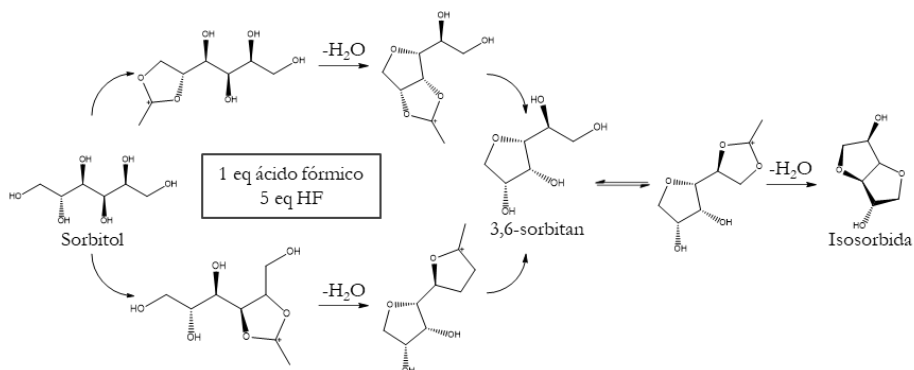


Figura 22. Mecanismo de reacción para la síntesis de isosorbida mediante el uso de ácido fórmico y HF¹¹³.

- Ácidos de Lewis: Los ácidos de Lewis son uno de los catalizadores más utilizados en síntesis orgánica. Ejemplos de esto los encontramos en el empleo del AlCl_3 y SnCl_4 para convertir el sorbitol en isosorbida¹¹⁰. Sin embargo, los ácidos de Lewis con cloruros como contraaniones muestran unas reactividades menores que el ácido sulfúrico. Entre los ácidos de Lewis utilizados en la síntesis orgánica, los triflatos metálicos (tabla 5), en particular aquellos que tienen metales pertenecientes a tierras raras, presentan unas propiedades que los hacen serios candidatos incluso en presencia de agua^{114,115}. Con el triflato de bismuto (III) se ha obtenido un rendimiento del 85% en la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol con unas condiciones de reacción de 150°C durante 16 horas¹¹⁶.

Tabla 5. Rendimientos de reacción para la deshidratación de sorbitol en presencia de sales metálicas de triflato.

Ácido	Conversión Sorbitol (%)	Rendimiento (% mol)		
		Isosorbida	1,4-sorbitan	2,5-sorbitan
$\text{Bi}(\text{OTf})_3$	99	25	60	9
$\text{In}(\text{OTf})_3$	100	31	56	10
$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	97	15	68	8
$\text{Ga}(\text{OTf})_3$	100	71	8	6
$\text{Sn}(\text{OTf})_3$	86	11	69	7
$\text{Al}(\text{OTf})_3$	100	26	59	9
H_2SO_4	69	4	54	6

Condiciones de reacción: 100 g sorbitol, 0,05% mol de sal de triflato, 160°C, 5 mbar, 1 hora.

- Síntesis de isosorbida en medio acuoso o en líquidos iónicos: Las reacciones de deshidratación se llevan a cabo en ausencia de disolvente, en concreto el sorbitol funde a 95°C y el agua formada se elimina mediante destilación a baja temperatura. Un enfoque alternativo implica el uso de agua como disolvente de reacción. Como el agua también es uno de los productos de reacción, el uso de medios acuosos provoca que las velocidades de reacción sean limitadas. Sin embargo, se ha demostrado que bajo condiciones de alta

temperatura, la autoionización del agua es suficiente para promover el proceso de deshidratación. En estos casos, no se necesita la presencia de un ácido evitando así el tratamiento posterior de neutralización mediante el uso de bases antes de poder purificar la isosorbida. El rendimiento alcanzado mediante este procedimiento alcanza el 57% en isosorbida en unas condiciones de 315°C después de 2 horas de reacción^{117,118}. Como alternativa al uso de agua como disolvente se han utilizado líquidos iónicos. Los disolventes iónicos, debido a su alta polaridad, permiten solubilizar polioles hidrófilos como el sorbitol. Un claro ejemplo lo encontramos en el empleo de la sal fundida de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) la cual permite una solubilización eficiente y una elevada conversión de sorbitol en isosorbida sin ningún catalizador adicional¹¹⁹. El rendimiento muestra unos valores próximos al 85% en isosorbida después de 270 minutos a 200°C.

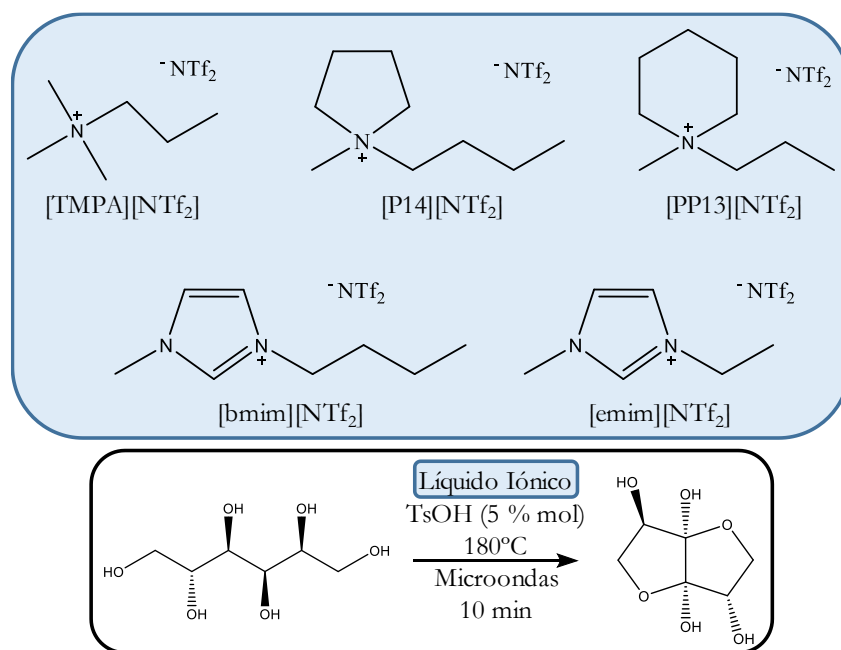


Figura 23. Ejemplos de líquidos iónicos utilizados en la reacción de deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida y sus condiciones de reacción.

Pero no solo se han utilizado líquidos iónicos hidrofílicos como medio de reacción, sino que los medios hidrofóbicos, aunque menos usados, también posibilitan que se dé esta reacción¹²⁰. Se han obtenido unos rendimientos del 50-60% en función del líquido iónico utilizado utilizando ácido tosílico (PTSA) en bajas concentraciones a 180°C y bajo tratamiento con microondas. Además, los líquidos iónicos hidrofóbicos presentan una ventaja ya que pueden reutilizarse gracias a su extracción con diclorometano mientras que la isosorbida se solubiliza fácilmente en agua. Actualmente, se

están desarrollando nuevos sistemas catalíticos que utilizan líquidos iónicos con propiedades de ácido de Brønsted para la síntesis de isosorbida¹²¹. Estos compuestos han mostrado resultados muy interesantes con un 75% de rendimiento de isosorbida durante 5 ciclos consecutivos.

Tabla 6. Resumen de los principales trabajos científicos dedicados a la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol mediante el uso de un catalizador homogéneo.

Trabajo	Año	Catalizador		Condiciones reacción	Rendimiento Isosorbida (% mol)
		Tipo	Compuesto		
J. Muller y U. Hoffman	1930		H ₂ SO ₄	140°C/25min/vacío	27
M. Salzburg y col.	1983	Ácido Brønsted	HCl	135°C/20h	100
J. Defoye y col.	1990		Ácido fórmico + HF	Temperatura ambiente/12h	95
J.M.Robinson y col.	2015		NaHSO ₄	210°C/90min/microondas	100
G. Fleche y col.	1986	Ácido Lewis	SnCl ₄ /AlCl ₃	135°C/20h	7/8
F. Liu y col.	2013		Bi(OTf) ₃	150°C/16h	85
A. Yamaguchi y col.	2011		H ₂ O	315°C/2h	57
J. Li y col.	2013		ZnCl ₂	200°C/270min	85
A. Kamimura y col.	2014	Líquido iónico	PTSA	180°C/10min/microondas	50-60
J. Deng y col.	2017		BILs	130°C/4h/vacío	75

2.6.2.2 Deshidratación del sorbitol con catalizadores heterogéneos

Los catalizadores ácidos homogéneos tienden a ser corrosivos con los reactores donde tiene lugar la reacción, con los inconvenientes que esto implica, además de requerir un tratamiento posterior para poder separar el catalizador de la isosorbida, que necesita ser sometida a una etapa de purificación. Teniendo en cuenta estos inconvenientes, se están dedicando numerosos esfuerzos a encontrar alternativas que abandonen la catálisis homogénea en beneficio de catalizadores heterogéneos, ya que éstos presentan menos problemas de manejo y corrosión y pueden separarse mediante una etapa de filtración. Una vez filtrado el catalizador, éste puede volver a reutilizarse de forma directa o sometiéndole a un proceso de regeneración.

- Resinas ácidas: El primer intento de síntesis de isosorbida a partir de la deshidratación del sorbitol mediante el uso de una resina ácida tuvo lugar en el año 1980, la resina utilizada fue Amberlite IR-120 (33% peso con respecto al sorbitol)¹²². Se utilizó como disolvente orgánico una mezcla de dioxano/acetato de etilo (1/1), el tiempo de reacción fue de 24 horas y se obtuvo un rendimiento de isosorbida del 39%. Trabajos posteriores permitieron alcanzar un rendimiento del 57% utilizando una carga de catalizador similar pero con ausencia de disolvente y con unas condiciones de reacción más severas (170°C durante 2 h con presiones por debajo de 1300 Pa)¹²³. Este tipo de catalizadores, en concreto Amberlyst 35, se han

utilizado en reactores de lecho fijo y en discontinuo obteniendo unos rendimientos del 74% con unas condiciones de reacción suaves, 135°C durante 2 horas a vacío (1300 Pa). Se ha trabajado con distintas resinas comerciales tipo Purolite y Amberlyst, obteniendo unos rendimientos de isosorbida de hasta 75% con casi ninguna pérdida de actividad después de 4 ciclos catalíticos¹²⁴.

- Soporte de sílice funcionalizada: Los catalizadores nombrados como SA-SiO₂, soporte silicio funcionalizado con grupos sulfónicos mostrados en la figura 24, han dado una conversión de sorbitol del 100% con unos rendimientos hacia isosorbida del 84%. El catalizador se reutilizó 10 veces sin pérdida apreciable de actividad y selectividad. El excelente rendimiento de este catalizador se atribuyó a su elevado diámetro de poro y a la presencia de una superficie hidrofílica¹²⁵.

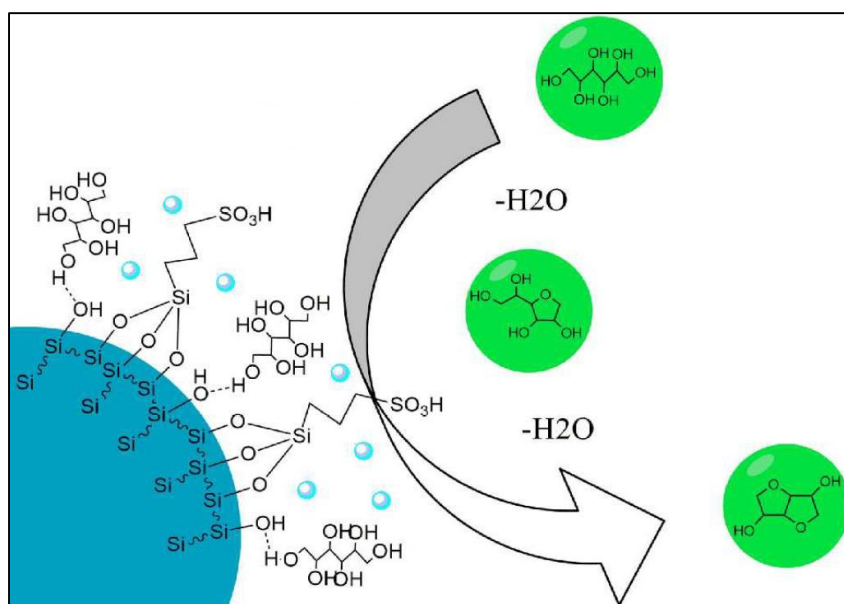


Figura 24. Mecanismo de deshidratación de sorbitol para obtener isosorbida en un compuesto SA-SiO₂¹²⁵.

- Zeolitas: Las zeolitas son aluminosilicatos que se han utilizado habitualmente como catalizadores ácidos en procesos de síntesis petroquímica. Las zeolitas se usan, por ejemplo, para catalizar la deshidratación en la síntesis de olefinas¹²⁶⁻¹²⁸ o éteres^{129,130} a partir de alcoholes, habiendo un gran número de trabajos dedicados a dicho estudio. Recientemente, se han usado tamices moleculares de 3 Å para que tenga lugar la deshidratación de alcoholes de cuatro¹³¹ y seis carbonos¹³², entre los que encontramos el sorbitol. Fue necesaria una temperatura de reacción de 290°C en atmósfera de argón para obtener un rendimiento de isosorbida del 45% después de 1 hora con un 40% en peso de catalizador. Trabajos posteriores alcanzaron un rendimiento del 60% en isosorbida con unas

condiciones de reacción de 280°C en atmósfera de nitrógeno¹³³. Se han conseguido un rendimiento destacable, 38%, a bajas temperaturas, 150°C, con la zeolita H-beta (Si/Al = 12,5) después de 12 horas de reacción¹³⁴.

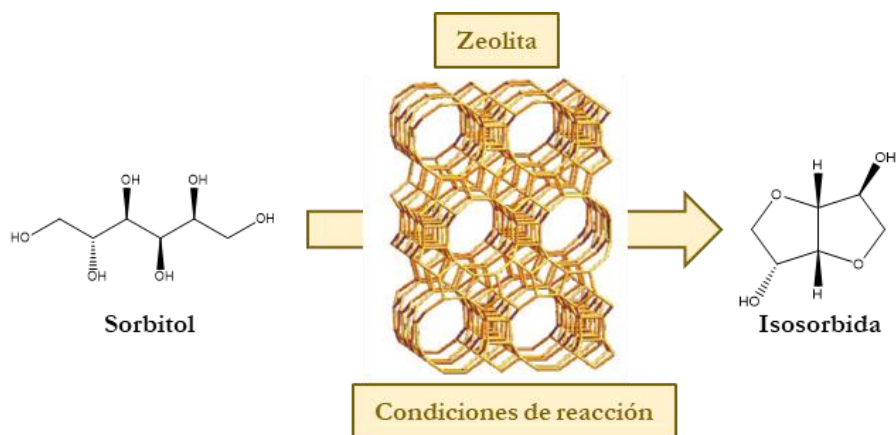


Figura 25. Esquema general de reacción para la deshidratación de sorbitol y la posterior obtención de isosorbida a partir de un catalizador ácido tipo zeolita.

- Óxidos metálicos soportados: Los óxidos de níquel se han utilizado en reacciones de hidrogenación de la glucosa con la posterior deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida debido a su comportamiento como ácidos débiles¹³⁵. Utilizando como soporte carbón activo se ha depositado óxido de níquel promoviendo la formación de sorbitol y de isosorbida con unas condiciones de reacción de 250°C bajo atmósfera de hidrogeno. El rendimiento de isosorbida es del 28% después de 6 horas de reacción. Se ha comprobado que la síntesis de isosorbida no tienen lugar en presencia únicamente de carbón activo¹³⁶.
- Fosfatos metálicos: Los fosfatos metálicos se han utilizado desde hace mucho tiempo como catalizadores heterogéneos ácidos para promover la deshidratación de alcoholes¹³⁷ o la síntesis de éteres cíclicos a partir de dioles^{138,139}. El número de catalizadores sintetizados y caracterizados es elevado, destacando los fosfatos de estaño (IV), zirconio (IV) y titanio (IV)¹⁴⁰. Todos los catalizadores heterogéneos han mostrado una actividad elevada en la reacción de deshidratación del sorbitol a una temperatura de reacción de 300°C. Las reacciones tuvieron lugar en un reactor de lecho fijo con alimentación continua de una disolución de agua vaporizada al 10% de sorbitol bajo un flujo de nitrógeno. El fosfato de estaño mostró la mayor selectividad hacia la formación de isosorbida, mientras que el fosfato de titanio demostró ser el más activo.
- Óxidos metálicos sulfatados y fosfatados: Los sulfatos metálicos son catalizadores heterogéneos que presentan un elevado número de sitios ácidos moderadamente fuertes. Por lo tanto, presentan un gran número de usos como promotores de la síntesis catalizada por ácidos, tales como la

deshidratación de etanol a etileno o ciclododecanol a ciclododecano¹⁴¹⁻¹⁴³. Recientemente se han empezado a utilizar estos óxidos metálicos sulfatados como catalizadores para la deshidratación de sorbitol¹⁴⁴. Los catalizadores se prepararon mediante la calcinación previa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a temperaturas que oscilan entre 300 a 650°C bajo flujo de aire. Las mejores selectividades hacia la síntesis de isosorbida se obtuvieron a 200°C con el catalizador de cobre obtenido a partir de un proceso de calcinación a 650°C (99,7% de conversión de sorbitol y 67,5% de selectividad hacia isosorbida). Este estudio demuestra la importancia de la temperatura de calcinación ya que en función de ésta se pueden producir cambios cruciales en las propiedades superficiales y en la estructura cristalina de los catalizadores. La zirconia sulfatada obtenida a partir de la calcinación a 600°C de hidróxido de zirconio (IV) y ácido sulfúrico ha conseguido unos rendimientos de hasta el 61% en isosorbida a una temperatura de 210°C y a presión reducida (30.000 Pa) además el catalizador puede reutilizarse sin perder selectividad durante cuatro ciclos catalíticos¹⁴⁵.

- HPA soportado: El ácido fosfotúngstico o fosfowolfrámico (HPA) se ha soportado en diversos óxidos metálicos (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2) y se ha utilizado como catalizador para la deshidratación del sorbitol a isosorbida. Los catalizadores se prepararon mediante la impregnación de heteropoliácidos sobre los distintos soportes mencionados seguido de una calcinación a 300°C. Todos los catalizadores preparados mediante el procedimiento de impregnación muestran actividades catalíticas más elevadas que los soportes libres. La actividad obtenida para los catalizadores soportados varía con la naturaleza del soporte. El catalizador que ha demostrado tener una actividad más alta hacia la síntesis de isosorbida ha sido el que tiene como soporte SiO_2 , la selectividad alcanzó 60% a 250°C y la eficacia catalítica se mantuvo después de regenerar el catalizador mediante lavados sucesivos con diclorometano¹⁴⁶.

Tabla 7. Resumen de los principales trabajos científicos dedicados a la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol mediante el uso de un catalizador heterogéneo.

Trabajo	Año	Catalizador		Condiciones reacción	Rendimiento Isosorbida (% mol)	
		Tipo	Compuesto			
J. C. Goodwin y col.	1980	Ácido sulfónico	Amberlite IR-120	24h/reflujo dioxano/etilacetato	39	
K. Bock y col.	1981				170°C/2h/vacío	57
J. Shi y col.	2016		SA-SiO ₂		120°C/10h/vacío	94
M. J. Ginés-Molina y col.	2017		Purolite CT269		140°C/12h	75
M. Kurszewska col.	2002	Zeolita	Zeolita 3Å	290°C/1h/argón	45	
A. J. Sanborn	2008		MFI-40	280°C/19h/nitrógeno	60	
H. Kobayashi y col.	2015		H-Beta	150°C/12h	38	
H. Li y col.	2010	Óxido metálico soportado	NiO-Carbón activo	250°C/6h/hidrógeno	28	
M. Gu y col.	2009	Fosfato metálico	SnPO	300°C/2h/vapor agua	50-60	
J. Xia y col.	2011	Óxido metálico sulfatado	CuSO ₄ x H ₂ O	200°C/4h/nitrógeno	67	
N. A. Khan y col.	2013		Zirconia sulfatada		210°C/2h/vacío	61
P. Sun y col.	2010	HPA soportado	HPA-SiO ₂	250°C/6h	60	

2.7 Reacciones en cascada

Una reacción en cascada es la sucesión de una serie de reacciones químicas consecutivas que van a dar lugar a una molécula objetivo sin necesidad de modificar las condiciones ni el medio de reacción. Este concepto no supone una novedad, ya que estos procesos se dan desde el origen de la vida y tienen lugar en los reactores químicos más antiguos y a la vez más evolucionados y complejos, las células. La naturaleza ha desarrollado un sistema altamente eficiente en forma de reacciones en cascada que ensamblan las redes metabólicas que aseguran la vida de todas y cada una de las especies que pueblan el planeta Tierra. En una célula viva, la cual podemos considerar como un reactor individual, estas reacciones multietapa son catalizadas en un ambiente acuoso por un sinfín de enzimas perfeccionadas mediante la evolución a lo largo de siglos¹⁴⁷. La imitación de este sistema de reacción en los procesos de síntesis química y la realización de reacciones catalíticas en cascada en un solo paso ha despertado el interés y el estudio de un elevado número de grupos de investigación catalítica en las últimas décadas. Esto es debido a que las reacciones en cascada presentan una serie de ventajas muy a tener en cuenta, como no tener que separar y purificar los compuestos intermedios, lo que ahorra tanto tiempo como costes económicos, además de disminuir los residuos generados durante el proceso. En la figura 26 se muestra la diferencia básica entre un proceso multietapa, en el que hay que someter a etapas de purificación a los distintos intermedios obtenidos a lo largo del proceso de síntesis, y un proceso en cascada, en el cual gracias a la presencia de un catalizador multifuncional obtenemos directamente la molécula objetivo ahorrándonos todos los pasos de purificación intermedios¹⁴⁸. Por

lo tanto, las reacciones en cascada permiten aumentar la eficiencia de la síntesis mediante el ahorro de pasos de síntesis, mejorando así la economía del átomo, concepto muy importante dentro de la *Química Verde*, e idealmente aumentando el rendimiento de la transformación global en comparación con la secuencia clásica de transformaciones multietapa. Por lo tanto, podemos afirmar que las reacciones en cascada pueden presentarse como una solución eficaz que resuelva la síntesis de moléculas cuyas rutas sintéticas sean complejas y requieran de un número elevado de pasos intermedios.

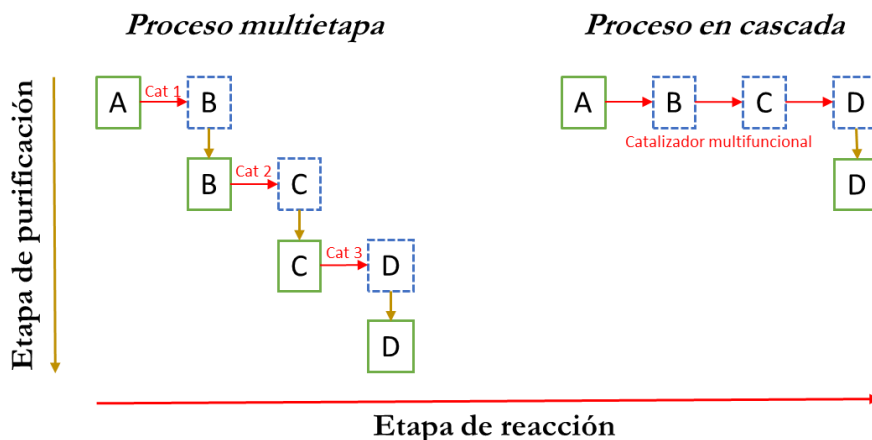


Figura 26. Comparación esquemática entre un proceso multietapa y otro proceso en cascada.

2.7.1 Clasificación de reacciones en cascada

La clasificación de este tipo de reacciones no es sencilla ya que hay que considerar muchos tipos de procesos que implican un gran número de transformaciones químicas que se pueden incluir dentro de distintas categorías. Además, se utilizan distintos términos en diferentes disciplinas (química, biología, biotecnología) para describir el mismo tipo de transformaciones, lo que complica aún más dicha clasificación. A continuación se describe una clasificación basada en los distintos modos de operación, en el número de pasos que tienen lugar durante la reacción de síntesis y en el tipo de catalizador utilizado¹⁴⁹.

- Modo de operación. Uno de los parámetros evaluados para clasificar los distintos tipos de reacciones en cascadas es si éstas se llevan a cabo de forma secuencial en un recipiente sin separación de los productos intermedios o si todos los reactivos están presentes desde el principio. En el primer caso, una vez terminada una etapa de reacción se requiere añadir los reactivos y/o el catalizador o modificar las condiciones de reacción necesarias para que tenga lugar la siguiente etapa de reacción catalítica. En el segundo caso, se puede distinguir entre reacciones que requieren exclusivamente la presencia de un catalizador capaz de desencadenar una secuencia de reacciones

sucesivas de forma espontánea, algo similar a lo que ocurre con las piezas de dominó cuando éstas están colocadas de forma sucesiva y cae la primera de ellas, mientras que otro grupo de reacciones en cascadas requiere un catalizador, reactivo o ambos para cada transformación de la cascada.

- Número de etapas de reacción. Otro parámetro que permite clasificar una reacción en cascada es el número de pasos de reacción o el número de catalizadores necesarios para que se dé la reacción de síntesis de la molécula objetivo.
- Tipo de catalizador. El tipo de catalizador, éste puede ser organometálico, inorgánico-orgánico, metal-inorgánico, orgánico o un biocatalizador. La necesidad de utilizar distintos tipos de catalizadores en un mismo proceso de síntesis plantea un gran desafío ya que existe la probabilidad, alta en la mayoría de los casos, de que los catalizadores necesiten condiciones de reacción diferentes para poder actuar.

2.7.1.1 Distintos modos de operación

Los modos de operación se pueden clasificar en cascada secuencial, dominó o *relay*. A continuación, se describen las características más importantes de cada uno de ellos.

- Cascada secuencial: Para que tenga lugar la reacción tiene que cumplirse que el primer paso de reacción se complete antes de que comience el segundo, para lo cual habrá que adicionar otro catalizador, reactivo, o bien habrá que modificar las condiciones de reacción. Ejemplos de este modo de operación los encontramos en numerosos procesos, como en el trabajo en el que mediante una secuencia de isomerización-hidroformilación selectiva se convierten olefinas terminales en aldehídos ramificados con grupos α -metilo a partir de un proceso secuencial en dos pasos, en la figura 27 se muestra un esquema de dicha reacción. En primer lugar se da la isomerización mediante el uso de un catalizador de paladio y por último se produce la hidroformilación gracias a un catalizador de rodio¹⁵⁰.

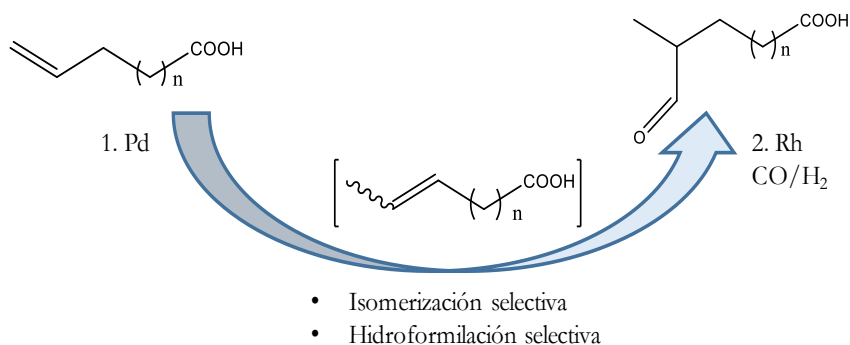


Figura 27. Esquema de reacción en cascada secuencial en un proceso de isomerización-hidroformilación selectiva¹⁵⁰.

- **Dominó:** En este tipo de reacciones el catalizador provoca la formación de un intermedio de reacción que desencadena una cadena de reacciones, o bien el catalizador es capaz de transformar un intermediario de reacción inestable (figura 28). Ejemplos de éste tipo de operación son la reacción en cascada iniciada por un catalizador de Pt(II) que da lugar a una cicloisomerización asimétrica después de distintas etapas de reacción sucesivas¹⁵¹ o la síntesis de piridopirimidinas catalizadas con paladio en etapas consecutivas, dentro de las cuales destaca una etapa intermedia de inserción de isocianuro y otra de cierre de anillo¹⁵².

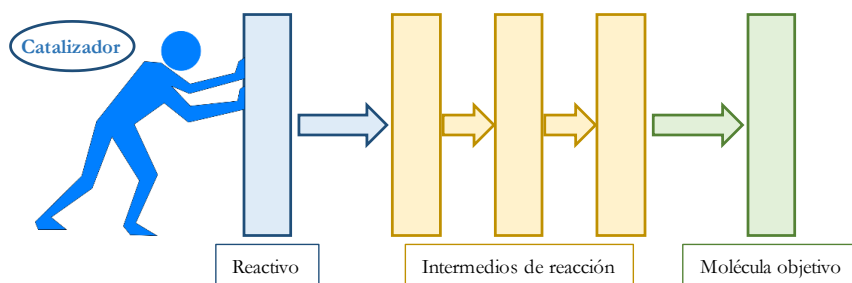


Figura 28. Esquema general para una sucesión de reacciones tipo dominó.

- **Relay:** En este caso, cada paso de reacción tiene lugar de forma individual, de modo que cada etapa también se pueda realizar de forma independiente. Esto es debido a la necesidad de utilizar catalizadores diferentes para las distintas etapas de reacción que tienen lugar a lo largo de todo el proceso de síntesis. En el proceso de síntesis del ácido furilglucónico a partir de la glucosa (figura 29) es necesaria la presencia de dos catalizadores diferentes para cada etapa, uno de ellos de origen biológico, ya que se trata de una enzima, y un segundo catalizador inorgánico con propiedades ácidas¹⁵³.

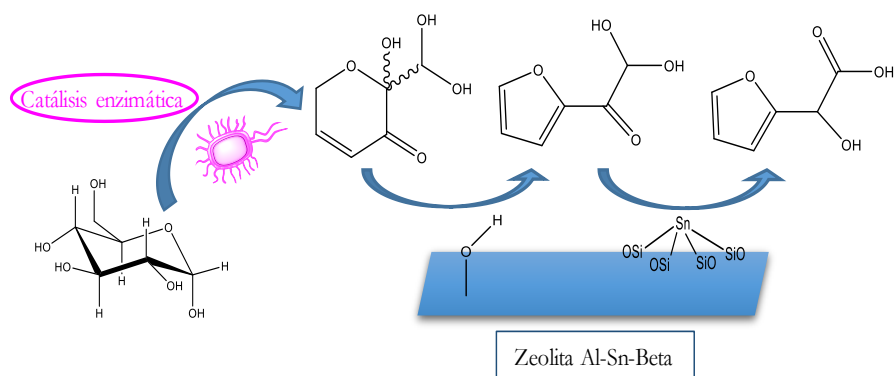


Figura 29. Ejemplo de reacción tipo Relay con presencia de un primer catalizador de origen biológico y un segundo catalizador de origen inorgánico, zeolita Al-Sn-Beta, para transformar la glucosa en ácido furilglucónico¹⁵³.

2.8 Catalizadores multifuncionales

Las reacciones en cascada son una vía de síntesis alternativa para un gran número de procesos catalíticos, con las cuales se consigue ahorrar reactivos, tiempo y, en definitiva, costes, lo cual supone una ventaja con respecto a los procesos de síntesis por etapas tradicionales. Sin embargo, este tipo de reacciones implica una serie de requisitos como son que las reacciones tengan que darse en el mismo medio y, como situación ideal, utilizando el menor número de catalizadores posible. Esto presenta una serie de problemas, como la funcionalidad del catalizador, ya que éste puede requerir un medio de reacción distinto para cada etapa del proceso general. Por lo tanto, una forma de abordar el problema se basa en la preparación de catalizadores heterogéneos que presenten una múltiple funcionalidad mediante la presencia de distintos centros activos catalíticos aislados capaces de llevar a cabo las diferentes reacciones que tienen lugar en el proceso de síntesis. Por ejemplo, si consideramos un catalizador bifuncional, éste puede diseñarse para que los dos centros catalíticos diferentes (por ejemplo, un centro ácido y uno básico) actúen de forma colaborativa para aumentar la velocidad final de la reacción, o por el contrario que cada uno catalice una reacción diferente en un proceso de síntesis catalítica con distintas etapas¹⁵⁴.

2.8.1 Catalizadores bifuncionales en procesos en cascada

Los catalizadores heterogéneos bifuncionales se pueden clasificar en función de la funcionalidad que presentan en su estructura, presentando muchas de éstas una aplicación dentro del tratamiento de la biomasa¹⁵⁵.

- Catalizador con funcionalidad ácida Brønsted-Lewis: Los tamices moleculares amorfos y cristalinos permiten la introducción simultánea de centros ácidos (Brønsted-Lewis) mediante sustituciones isomórficas de silicio con átomos trivalentes, como el aluminio, y otros elementos tetravalentes, como el titanio y el estaño. El átomo de aluminio genera una carga negativa que es compensada por un protón que actúa como un centro de ácido de Brønsted, mientras que el titanio y el estaño actúan como ácidos de Lewis capaces de catalizar, p.ej., reacciones de oxidación en presencia de peróxidos. Este tipo de catalizadores se han utilizado en el tratamiento de la biomasa, como por ejemplo la deshidratación de la glucosa para obtener HMF o ácido levulínico, y de xilosa a furfural mediante la isomerización de los azúcares de partida. Los catalizadores utilizados han sido óxidos metálicos sulfatados^{156,157} y zeolitas con aluminio¹⁵⁸⁻¹⁶⁰.
- Catalizador con funcionalidad ácido-metal: Estos catalizadores se sintetizan mediante la impregnación o deposición de partículas metálicas (Ru, Pt, Pd, Ni, etc.) en distintos tipos de soportes con propiedades ácidas. Los soportes más utilizados, generalmente aquellos que presentan micro o mesoporos, permiten modificar su composición química para obtener las propiedades de acidez (Lewis o Brønsted) requeridas únicamente modificando su

composición química. Este tipo de catalizadores se utilizan en la industria del refino de petróleo (p.ej., reformado de gasolina, isomerización de alcanos e hidrocrackeo de fracciones de aceite)¹⁶¹ y en el campo de la síntesis de productos químicos con alto valor añadido. Estos catalizadores se han utilizado en los procesos de síntesis del sorbitol a partir de celulosa y de glucosa¹⁶² y en la transformación del ácido levulínico en valeratos¹⁶³ utilizando soportes con base silícea con grupos sulfónicos y rutenio como metal.

- Catalizador con funcionalidad base-metal: Este tipo de catalizadores se usan principalmente en reacciones en cascada para procesos de condensación aldólica de aldehídos y cetonas, seguidos de la deshidratación del compuesto, que conduce a moléculas con un grupo carbonilo α,β -insaturadas y a la posterior hidrogenación del enlace $C=C$ ¹⁶⁴ gracias a la presencia de las partículas metálicas añadidas. Estos catalizadores heterogéneos bifuncionales se basan en la presencia de metales (Pd, Pt, Ni, Cu) que presentan una función hidrogenante, y que están soportados sobre óxidos metálicos u óxidos metálicos mixtos, que poseen pares ácido-base ($M^{+n} O^{2-}$). Estos soportes poseen centros activos de una elevada basicidad asociados con aniones de O^{2-} capaces de realizar la condensación aldólica, junto con centros ácidos débiles asociados con cationes M^{+n} . Por otro lado, la selección de la función hidrogenante es de suma importancia para lograr la hidrogenación selectiva del enlace $C=C$, siendo el Ni, y particularmente el Pd, los metales preferidos. Un ejemplo interesante de este enfoque es la síntesis en una sola etapa de la 4-(6-metoxi-2-naftil)-2-butanona¹⁶⁵. Este compuesto es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo utilizado como analgésico para varias enfermedades reumáticas y artríticas.
- Catalizador con funcionalidad ácido-base: Los procesos de síntesis en cascada que requieren una catálisis ácida y básica son difícilmente llevados a cabo por catalizadores homogéneos debido a que se produce una rápida neutralización de las dos funciones catalíticas; sin embargo, podemos evitar que tenga lugar este proceso de neutralización generando centros activos ácidos y básicos en un soporte sólido. Por este motivo, se han sintetizado catalizadores bifuncionales heterogéneos con centros activos ácidos y básicos que presentan esta doble función y que pueden ser utilizados en reacciones en cascada con estas necesidades¹⁶⁶. Algunos ejemplos de estos tipos de catalizadores son híbridos orgánicos-inorgánicos en los cuales un soporte zeolítico presenta centros activos ácidos además de grupos orgánicos amino con función básica¹⁶⁷, o soportes silíceos mesoporosos, inorgánicos, con centros básicos y grupos sulfónicos, orgánicos, con propiedades ácidas¹⁶⁸.
- Catalizador con funcionalidad bimetálica: Se ha utilizado la metodología de síntesis SLPC¹⁶⁹ por sus siglas en inglés (*supported liquid-phase catalyst*) para llevar a cabo un proceso secuencial de Heck/hidroformilación para la

síntesis de distintos aldehídos¹⁷⁰. La metodología SLPC consiste en depositar una fina película líquida hidrófila, que contiene los complejos organometálicos soportados en sólidos de elevada área superficial. Este método requerirá el uso de un disolvente hidrofóbico que no disuelva la película con los compuestos organometálicos, con lo que este disolvente se podrá separar fácilmente por simple filtración.

3. Hipótesis de partida y Objetivos

La presente Tesis Doctoral se engloba dentro del marco de desarrollo actual en el que se pretende fomentar el progreso de la sociedad mediante la implantación de una bioeconomía que busque unas fuentes de materias primas y energéticas renovables, más respetuosas con el medio ambiente, en la que se utilicen los recursos de forma responsable y en la que sus pilares básicos sean conceptos como la reutilización, recuperación y reciclaje, dando especial relevancia a la economía circular. Ante esta perspectiva la biomasa lignocelulósica se presenta como una de las opciones más destacables, principalmente por ser una fuente renovable que se puede obtener en cantidades elevadas de forma económica y sostenible, y por ser la materia prima de la que se pueden obtener un elevado número de compuestos, entre los que podemos destacar biocombustibles, biopolímeros o moléculas utilizadas en industrias tan importantes como la alimentaria o farmacéutica.

En la actualidad la biomasa lignocelulósica se trata en biorrefinerías que permiten obtener los azúcares y el resto de moléculas que constituyen su estructura de forma aislada para que después éstas puedan ser el punto de partida de un gran número de compuestos. Para llevar a cabo estos procesos se utilizan grandes cantidades de ácidos inorgánicos, como por ejemplo el ácido sulfúrico, con los inconvenientes que su uso lleva asociados, como son dificultades en las etapas de purificación, deterioro de los reactores donde tienen lugar las reacciones, con los

costes que esto lleva asociado, y el elevado impacto medioambiental derivado de su uso.

Uno de los productos de mayor interés que pueden obtenerse a partir de la biomasa lignocelulósica es la isosorbida, precursor de polímeros y de una amplia gama de compuestos de interés industrial. La isosorbida se obtiene a partir de la glucosa, mediante un proceso de hidrogenación que da lugar a sorbitol, seguido de una doble deshidratación del mismo. Este proceso de producción requiere de al menos dos etapas de reacción con separaciones intermedias, lo que supone un mayor coste de equipos y de operación.

En este contexto, el objetivo principal de la tesis se centra en el **diseño de un catalizador heterogéneo bifuncional con propiedades ácidas e hidrogenantes, que permita llevar a cabo la reacción de síntesis de la isosorbida a partir de la glucosa en una sola etapa de reacción.**

El plan de trabajo a seguir para la realización de la tesis doctoral ha requerido dividir la tarea en tres bloques bien diferenciados (figura 30) ya que para conseguir alcanzar el objetivo final es necesario el estudio de cada una de las dos etapas de reacción, de hidrogenación y de deshidratación (catálisis ácida), de forma independiente, para en un tercer bloque aplicar los conocimientos adquiridos previamente en cada una de estas etapas para diseñar un catalizador bifuncional capaz de llevar a cabo la reacción de síntesis en un único proceso de reacción. Por tanto, los tres bloques generales de estudio son:

- Bloque I: El objetivo prioritario de este bloque es el diseño de un catalizador heterogéneo capaz de llevar a cabo la etapa de hidrogenación de la glucosa para obtener sorbitol. Para ello, en base a bibliografía, se propondrán diferentes tipos de catalizadores. Una vez sintetizados los distintos catalizadores se realizará su caracterización completa, lo que nos permitirá conocer parámetros fundamentales de éstos. Por último, se llevarán a cabo los ensayos catalíticos. La técnica analítica que se utilizará para el seguimiento de los procesos catalíticos será HPLC.
- Bloque II: El siguiente bloque de trabajo se va a dedicar a la síntesis de catalizadores heterogéneos ácidos para llevar a cabo la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida. Después de realizar una búsqueda bibliográfica, se procederá a realizar la síntesis de los catalizadores y su completa caracterización. A continuación, se realizarán los ensayos catalíticos, todos los resultados de reacción se analizarán mediante HPLC y CG.
- Bloque III: Todos los conocimientos y la experiencia adquirida en las dos etapas anteriores se utilizarán en este último bloque dedicado al diseño de un catalizador bifuncional heterogéneo capaz de generar isosorbida a partir de glucosa en un único paso de reacción. Se procederá a realizar la síntesis y caracterización de los catalizadores heterogéneos bifuncionalizados. Se

harán los ensayos catalíticos analizando, por último, los resultados de reacción obtenidos mediante HPLC/GC.

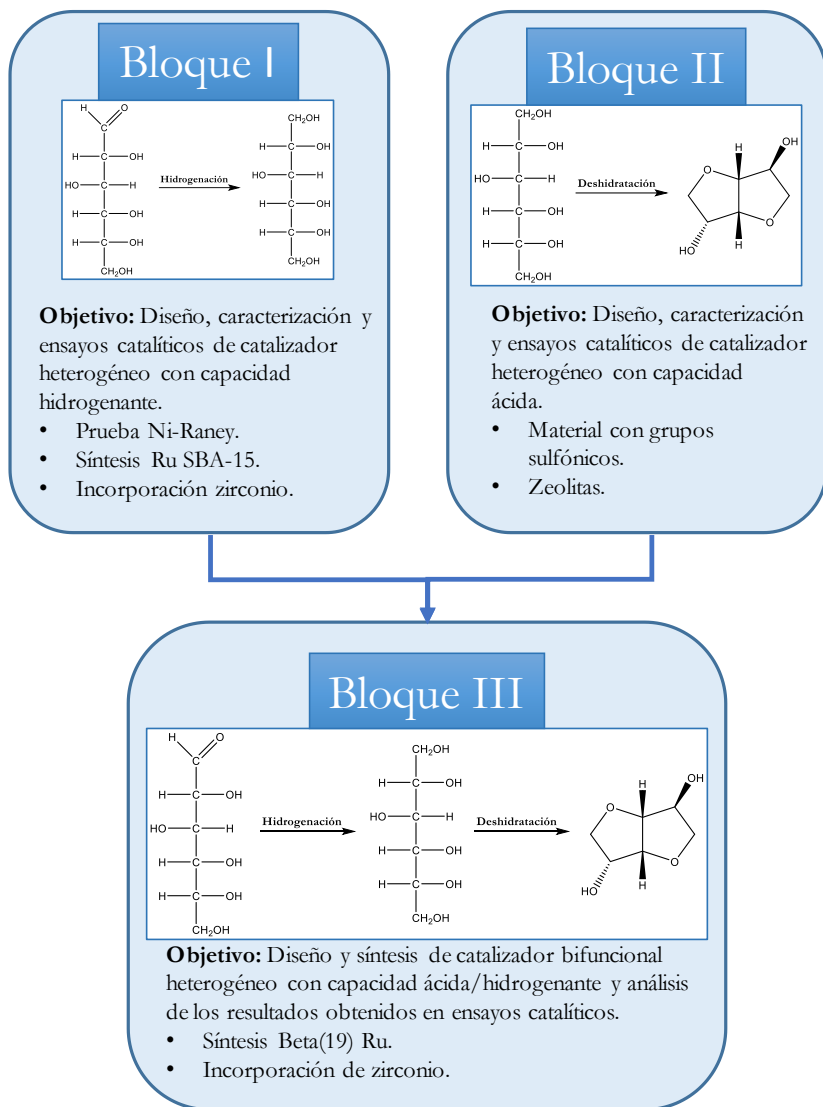


Figura 30. Esquema de la estructura y del plan de trabajo de la Tesis Doctoral.

4. Procedimiento experimental

En el presente apartado se muestra información relativa a los materiales utilizados y a los procedimientos experimentales seguidos tanto en la síntesis de catalizadores como en los ensayos catalíticos llevados a cabo en la presente Tesis Doctoral. En particular, se incluye un listado con los reactivos utilizados durante la parte experimental de la investigación, se describen los procedimientos desarrollados para abordar la síntesis y caracterización de los distintos catalizadores empleados, así como su ensayo catalítico en las reacciones test seleccionadas. Por último, también se describe cómo se ha llevado a cabo el análisis de los productos de reacción obtenidos. Todo el trabajo de investigación se ha llevado a cabo en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, en el campus de Móstoles, Madrid.

Por tanto, en esta sección se encuentra información detallada sobre:

- Reactivos utilizados.
- Síntesis de materiales, soportes y funcionalización de éstos.
- Técnicas de caracterización físico-química de los materiales sintetizados.
- Ensayos test para evaluación de la actividad catalítica de los materiales sintetizados.
- Análisis de productos de reacción.

4.1 Reactivos empleados

A continuación, se presenta un listado de los distintos reactivos químicos utilizados a lo largo del presente trabajo de investigación, clasificados en función de su aplicación.

4.1.1 Síntesis de catalizadores

- **(3-mercaptopropil)-trimetoxisilano**, (MPTMS) $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Sigma-Aldrich).
- **Ácido clorhídrico** disolución acuosa 35%, HCl (Scharlau).
- **Ácido nítrico** disolución acuosa 65%, HNO_3 (Scharlau).
- **Bis(ciclopentadienilo) zirconio dicloruro**, Cp_2ZrCl_2 (Sigma-Aldrich).
- **Dimetildiclorosilano**, (DMDCS) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (Sigma-Aldrich).
- **Etanol 96%**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Scharlau).
- **Metiltriclorosilano**, (MTCS) CH_3SiCl_3 (Sigma-Aldrich).
- **Oxocloruro de zirconio (IV) octahidratado**, $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).
- **Peróxido de hidrógeno** 30% m/m, H_2O_2 (Sigma-Aldrich).
- **Copolímero tribloque de poli(etilenglicol)₂₀-poli(propilenglicol)₇₀-poli(etilenglicol)₂₀**, Pluronic P123 $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ $\text{Mn}=5800$ (Sigma-Aldrich).
- **Propóxido de zirconio (IV)** disolución 70% en peso en 1-propanol, $[\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4]$ (Sigma-Aldrich).
- **Tetraetilortosilicato** 98%, (TEOS) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ (Sigma-Aldrich).
- **Tricloruro de rutenio trihidratado**, $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).
- **Trimetilclorosilano**, (TMCS) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Sigma-Aldrich).

4.1.2 Catalizadores comerciales

- **Amberlyst-70**, (Rohm & Haas).
- **Níquel-Raney**, suspensión acuosa concentrada. Contenido metálico: Ni \geq 89%, 6-9% Al. (Sigma-Aldrich).
- **Zeolita Beta**, $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ relación molar Si/Al=12,5 (Zeolyst International).
- **Zeolita Beta**, $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ relación molar Si/Al=19 (Zeolyst International).
- **Zeolita Y**, $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ relación molar Si/Al=6 (Zeolyst International).
- **Zeolita ZSM-5**, $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ relación molar Si/Al=30 (Süd-Chemie).
- **Nafion-SAC-13**, (resina Nafion® soportada sobre SiO_2) (Sigma-Aldrich).

4.1.3 Técnicas de caracterización de catalizadores

- **Acetona**, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Scharlau).
- **Ácido sulfúrico** 98%, H_2SO_4 (Scharlau).
- **Ácido fluorhídrico** 45%, HF (Scharlau).

- **Hidróxido de sodio** 0,01 M, NaOH (Scharlab).
- **Cloruro de sodio** 2 N, NaCl (Scharlab).

4.1.4 Proceso de derivatización

- **n-Decano**, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ (Sigma-Aldrich).
- **N,N-dimetilformamida**, (DMF) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (Sigma-Aldrich).
- **N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida**, (BSTFA) $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NOSi}_2$ (Sigma-Aldrich).
- **Sulfato de sodio anhidro**, Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich).

4.1.5 Reactivos y calibrados

- **D-Glucosa**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Sigma-Aldrich).
- **D-Isosorbida**, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Alfa Aesar).
- **D-Sorbitol**, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Sigma-Aldrich).
- **1,4-Sorbitan**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ (Sigma-Aldrich).
- **D-Manosa**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Sigma-Aldrich).
- **Manitol**, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Sigma-Aldrich).
- **Fructosa**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Sigma-Aldrich).

4.2 Síntesis de catalizadores

En la presente tesis doctoral uno de los pilares fundamentales es el diseño y síntesis de catalizadores que permitan llevar a cabo las distintas etapas de reacción a estudio. Por lo tanto, el número de soportes catalíticos utilizados es elevado pudiendo realizar una clasificación en función de su origen. En algunos casos ha sido necesario llevar a cabo su síntesis, en otros casos se han realizado modificaciones en catalizadores comerciales y en otros directamente se ha utilizado un catalizador comercial. Los materiales utilizados presentan una composición y estructura característica, ya que en la colección de materiales empleados aparecen materiales mesoestructurados, materiales zeolíticos o resinas sintéticas. Los materiales mesoestructurados utilizados como soportes en la presente Tesis Doctoral son del tipo SBA-15 y se han sintetizado a partir de la metodología de síntesis directa para incorporar grupos funcionales de tipo orgánico (ácidos de tipo sulfónico) y de tipo inorgánico (especies de zirconio). En cuanto a los materiales con estructura tipo zeolita, se han utilizado los catalizadores comerciales tipo beta (éstos han sido modificados para obtener nuevas propiedades), ZSM-5 y USY. Por último, entre los materiales de tipo resínico, se han utilizado resinas comerciales tipo Amberlyst y materiales híbridos formados por el soporte de polímeros orgánicos funcionalizados sobre sílice, como el material SAC-13.

4.2.1 Preparación de materiales mesoestructurados

4.2.1.1 Materiales funcionalizados con grupos ácidos de tipo propilsulfónico, SBA-15-Pr-SO₃H

Los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 han sido sintetizados siguiendo el método descrito por Margolese y col.¹⁷¹ quienes publicaron un proceso de síntesis directa para crear una estructura mesoporosa ordenada con tamaños de poro superiores a 60 Å y una elevada capacidad de intercambio, originada por la presencia de grupos ácidos de tipo sulfónico. El copolímero tribloque utilizado para su síntesis es el Pluronic 123, un copolímero de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) que, por la proporción relativa de especies de OE/OP, favorece la formación de un ordenamiento de las micelas de este surfactante, que da lugar a una estructura hexagonal de poros. El procedimiento de síntesis consiste en la condensación conjunta de la especie precursora de sílice, TEOS, y del silano precursor del grupo sulfónico, MPTMS, en presencia del agente promotor de la estructura, Pluronic 123, y de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Este método permite la incorporación de los grupos tiol, su oxidación *in situ* a grupos ácidos de tipo propilsulfónico y la consiguiente generación de centros ácidos, originados por el fuerte medio ácido utilizado en la síntesis, todo ello en una sola etapa. La figura 31 muestra la estructura y naturaleza de los sitios ácidos del catalizador SBA-15-Pr-SO₃H.

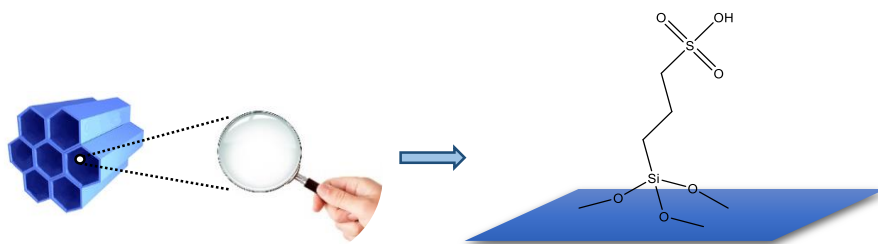


Figura 31. Estructura del catalizador SBA-15-Pr-SO₃H.

El material SBA-15 ha sido preparado con distintas proporciones molares de grupos propilsulfónicos, generando de este modo una familia de catalizadores con diferente capacidad ácida. En concreto, los grados de funcionalización ensayados han sido del 2,5, 5, 10 y 15% (el porcentaje se refiere al número de átomos de Si unidos mediante enlace Si-C a grupos propilsulfónico respecto al número total de átomos de Si presentes en el medio de síntesis).

A continuación, se enuncia el proceso de síntesis llevado a cabo para el catalizador SBA-15 con un porcentaje de 10% de grupos propilsulfónicos, teniendo en cuenta que, para la síntesis de los catalizadores con distintas proporciones lo único que se ha variado respecto del proceso descrito son las cantidades de (3-mercaptopropil)-trimetoxisilano (MPTMS) y agente oxidante (H₂O₂) añadidas al medio de reacción. Así, en primer lugar, se pesan 4 g de Pluronic-123 y se disuelven

a temperatura ambiente y con agitación suave en 125 mL de HCl 1,9 M, evitando la formación de espumas. Una vez disuelto el surfactante, se obtiene una disolución transparente que se calienta hasta alcanzar la temperatura de 40°C y se añaden 7,675 g de TEOS (precursor de sílice), seguido de un incremento de la velocidad de agitación, para favorecer la dispersión de esta fuente silíceo. La suspensión blanca resultante se agita durante 45 minutos para que tenga lugar una pre-hidrólisis de las especies de silano y a continuación se añaden de forma simultánea 0,805 g de MPTMS y 4,18 g de disolución de peróxido de hidrógeno (en exceso molar 3:1 de agente oxidante). Seguidamente la mezcla se deja agitando a 40°C durante 20 horas y finalmente se envejece en un autoclave a 110°C y presión autógena durante 24 horas y en condiciones estáticas. El producto final se filtra a vacío y se deja secar al aire durante 12 horas. La eliminación del surfactante se realiza mediante extracción con etanol a reflujo durante 24 horas (en una proporción de 100 mL de etanol por gramo de material). La figura 32 detalla las principales etapas del proceso de síntesis del material SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos.

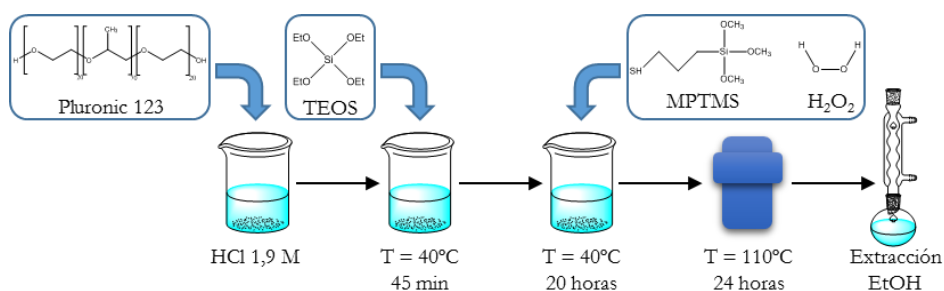


Figura 32. Esquema del proceso de síntesis del catalizador SBA-15-Pr-SO₃H.

4.2.1.1.1 Modificación superficial de los materiales SBA-15 funcionalizados con grupos ácidos tipo sulfónico

Las propiedades superficiales de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con grupos propilsulfónicos fueron modificadas mediante procesos de silanización post-síntesis, utilizando para ello distintos agentes que reaccionan selectivamente con los grupos hidroxilo de la superficie del catalizador mesoestructurado. De este modo, el resultado final son materiales con un grado de hidrofobicidad superficial acentuada respecto del material de partida. Para llevar a cabo este proceso se han utilizado los siguientes compuestos: trimetilclorosilano (TMCS), dimetildiclorosilano (DMDCS) y metiltriclorosilano (MTCS). En la figura 33 se muestra cómo se modifica la superficie del catalizador SBA-15-Pr-SO₃H en función del compuesto silanizante añadido.

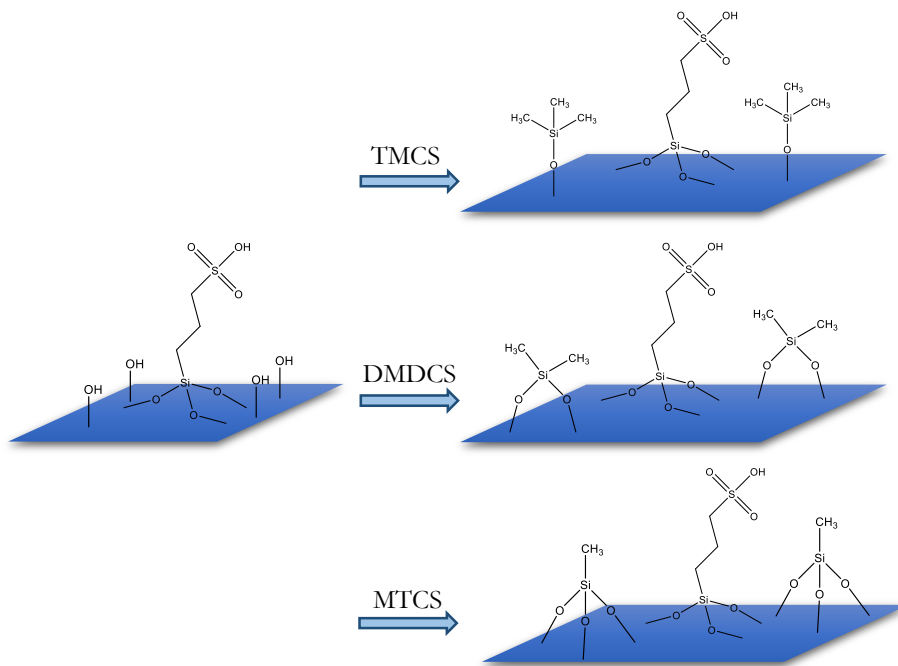


Figura 33. Modificación superficial del material de partida, SBA-15-Pr-SO₃H, en función del reactivo adicionado: TMCS, DMDCS y MTCS.

Para llevar a cabo el proceso de hidrofobización superficial mediante tratamiento post-síntesis se parte de una muestra seca del catalizador que requiera someterse a un proceso de silanización. Para ello se toman 2 g de SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos y se añaden a un matraz (300 mL) junto con 100 mL de tolueno anhidro. A la suspensión resultante se añaden 3 ml del agente de silanización (TMCS, DMDCS o MTCS), con el objetivo de obtener materiales finales con diferentes grados de hidrofobización. Esta mezcla se coloca en un baño, y se calienta por encima de 110°C para lograr condiciones de reflujo en el disolvente. El sistema se cierra con un borboteador con atmósfera inerte (nitrógeno) para evitar la entrada de humedad ambiental, y se mantiene en ebullición durante 12 horas. El sólido funcionalizado se recupera por filtración y se lava repetidamente con tolueno fresco. Finalmente se deja secar para eliminar el tolueno durante 12 horas a 80°C en una estufa de vacío.

En la tabla 8 se muestran cada uno de los catalizadores tipo SBA-15-Pr-SO₃H sintetizados, así como el código que se utilizará a partir de ahora para cada uno de ellos.

Tabla 8. Resumen de los catalizadores tipo Pr-SO₃H-SBA-15 con el código asignado.

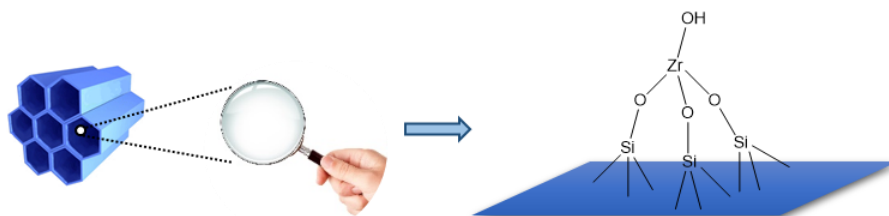
Código	Soporte	(-Pr-SO ₃ H) %	Agente hidrofobizante
P1	SBA-15	2,5	ninguno
P2		5,0	ninguno
P3			ninguno
P4		10,0	Cl ₃ SiCH ₃
P5			Cl ₂ Si(CH ₃) ₂
P6			ClSi(CH ₃) ₃
P7		15,0	ninguno

4.2.1.2 Materiales funcionalizados con zirconio

Los materiales funcionalizados con zirconio se emplearon como soportes catalíticos de catalizadores de hidrogenación. La función buscada para el heteroátomo metálico, zirconio, no es en este caso catalítica, sino como medio para favorecer la dispersión metálica de la función hidrogenante (rutenio). Estos materiales fueron preparados en dos formas, con átomos de zirconio incorporados a la mesoestructura de un soporte silíceo (SBA-15), y en forma de capa de óxido de zirconio, homogéneamente distribuido sobre la superficie del soporte silíceo. A continuación se detallan los pormenores de la síntesis de estos dos tipos de soportes catalíticos.

4.2.1.2.1 Síntesis de Zr-SBA-15

De nuevo se utiliza el material mesoestructurado tipo SBA-15 como plantilla, el cual sufre una modificación al incorporar átomos de zirconio en su estructura. Para ello se ha seguido el procedimiento descrito por Melero y col.¹⁷², mediante un proceso de síntesis directa y utilizando bis(ciclopentadienil) zirconio dicloruro como precursor de zirconio (ZrCl₂Cp₂). La figura 34 muestra, a modo de esquema, la estructura y disposición de los átomos de zirconio dispersos en el material Zr-SBA-15 sintetizado.

**Figura 34.** Estructura del catalizador Zr-SBA-15.

Para la síntesis de este material se empleó una relación molar Si/Zr de 17, dando lugar a un material con un 8,3% en peso de zirconio. Para llevar a cabo la síntesis de este material se disuelven 4 g de Pluronic 123, utilizado como surfactante, en una

disolución de HCl 0,67 M, con agitación suave y a temperatura ambiente. En este caso, se emplea un medio de síntesis con una concentración de ácido sensiblemente inferior a la empleada en el material SBA-15 sílice pura. Esta modificación tiene como objeto favorecer la creación, e impedir la hidrólisis de los enlaces Si-O-Zr, extremadamente lábiles en medios fuertemente ácidos. Tras la disolución completa del surfactante se adiciona con agitación el precursor de zirconio, 2,21 g de $ZrCl_2Cp_2$ y el medio de reacción se calienta a 40°C durante 3 horas. Esta primera etapa logra la hidrólisis de los enlaces Zr-Cl, para generar un acuocomplejo de zirconio que se dispone en el interior de las micelas de surfactante, gracias al carácter hidrófobo del grupo ciclopentadienilo. Transcurrida esta etapa, se añaden 8,63 g de TEOS como precursor silíceo, seguido de un incremento en la velocidad de agitación, y manteniendo estas condiciones durante 20 horas. Tras el proceso de hidrólisis y condensación de los precursores de silicio y zirconio, el material formado se somete a una etapa de envejecimiento. Para ello se realiza un tratamiento hidrotérmico a 130°C durante 24 horas y en condiciones estáticas. Esta temperatura, más elevada que en el caso de la incorporación e grupos sulfónicos, asegura la incorporación de los átomos de zirconio a la sílice, a la vez que consolida la estructura del material. El sólido resultante se separa por filtración y se seca durante 12 horas a 110°C. Por último, el surfactante se elimina por calcinación a 550°C durante 5 horas (con una rampa de calentamiento de 1,8°C por minuto) y en atmósfera de aire. La figura 35 detalla las principales etapas del proceso de síntesis del material Zr-SBA-15.

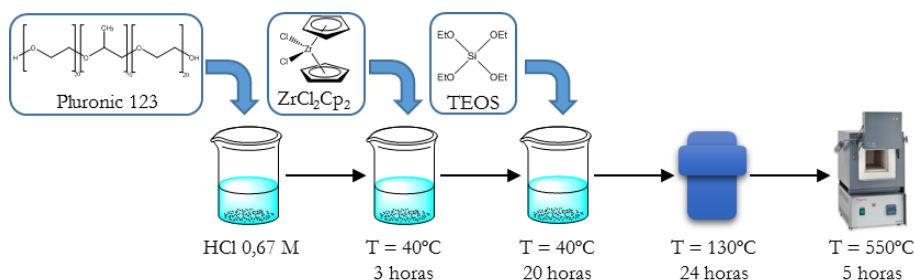


Figura 35. Esquema del proceso de síntesis del catalizador Zr-SBA-15.

4.2.1.2.2 Síntesis de ZrO_2 -SBA-15

Este material tiene como base y soporte una sílice mesoestructurada tipo SBA-15 que se recubre superficialmente con una capa de zirconia (ZrO_2) mediante un método de anclaje superficial post-síntesis o grafting. Para llevar a cabo esta síntesis se ha seguido el procedimiento descrito por Osatiashtiani y col.¹⁷³ en el cual se lleva a cabo la funcionalización post-síntesis del soporte catalítico utilizando como precursor de la zirconia una disolución alcohólica de propóxido de zirconio (IV). Por lo tanto, la síntesis de este catalizador requiere dos etapas bien diferenciadas, una primera etapa donde se sintetiza el soporte catalítico en sí, en este caso SBA-15, y una segunda etapa en la que se recubre la superficie del soporte con una lámina de zirconia. La figura 36 muestra la estructura del material ZrO_2 -SBA-15 sintetizado.

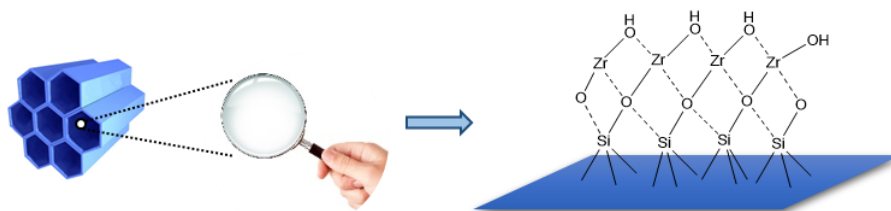


Figura 36. Estructura del catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SBA-15}$.

La síntesis de la sílice mesoestructurada se lleva a cabo de forma similar a la que se ha descrito para el resto de catalizadores mesoestructurados. Sin embargo, en la síntesis de los catalizadores ya descritos se introducen precursores orgánicos o inorgánicos para dotar de algún tipo de funcionalidad al material mesoestructurado, algo que no ocurre en este caso. Por lo tanto, únicamente se sintetiza la sílice mesoestructurada sin dotarla de ninguna funcionalidad, ya que esto se hará en una etapa post-síntesis.

Para la síntesis de este material se ha seguido el procedimiento descrito por Zhao y col.¹⁷⁴ en el cual se parte de 4 gramos del surfactante, Pluronic 123, éstos se disuelven con agitación en medio ácido, HCl 1,9 M, a temperatura ambiente. Una vez disueltos completamente se aumenta la temperatura hasta 40°C y con agitación vigorosa se añaden 8 g de TEOS, manteniendo las condiciones de reacción durante 20 horas. A continuación, se introduce la disolución en un autoclave y se somete a una etapa de envejecimiento a 110°C durante 24 horas y en condiciones estáticas. El material se recupera por filtración y se seca a 110°C durante 12 horas. Por último, el surfactante se elimina mediante calcinación a 550°C durante 5 horas (con una rampa de calentamiento de $1,8^\circ\text{C}$ por minuto) y en atmósfera de aire.

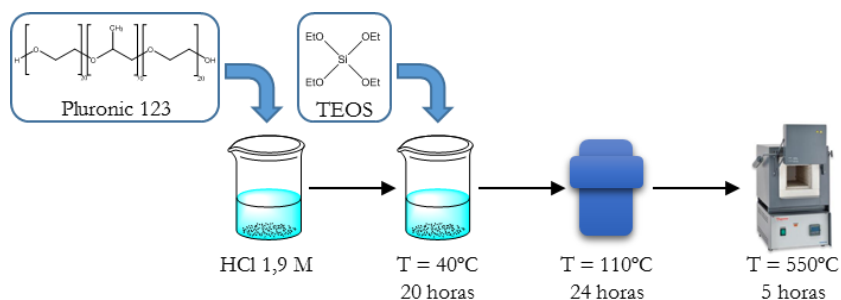


Figura 37. Esquema del proceso de síntesis del soporte mesoestructurado tipo SBA-15.

Una vez sintetizado el soporte síliceo, se procede a su funcionalización mediante su recubrimiento con una capa de zirconia empleando una disolución de propóxido de zirconio (IV) $[\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4]$ en 1-propanol. La cantidad de precursor de zirconio que se utiliza en la síntesis tiene como objetivo la formación de una única capa de zirconia en la superficie del catalizador, por lo que se calcula en función del número de grupos Si-OH presentes en la superficie. El esquema de síntesis, y las principales

etapas que lo integran, se resumen en la figura 38. El proceso de recubrimiento del soporte requiere una muestra seca de éste, para lo cual el material SBA-15 se introduce en una mufla a 300°C durante 4 horas. Una vez se encuentra el soporte seco, éste se dispersa en hexano, en un matraz de fondo redondo, utilizando una relación de 30 mL de hexano por cada gramo de SBA-15. A continuación se añade el precursor de zirconio, $[\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4]$, cuyo objetivo es promover la formación de una monocapa de zirconia químicamente unida a la superficie silíceica. Para ello se añaden 5,6 ml de disolución por cada gramo de soporte. La dispersión resultante se calienta a reflujo en atmósfera inerte durante 18 horas. Una vez pasado este tiempo, el material se filtra y se lava con hexano varias veces para eliminar el precursor en exceso. Tras someter el catalizador a una etapa de secado durante 12 horas a 70°C, se procede a la rehidratación del material en 30 ml de agua desionizada por gramo de catalizador durante 4 horas, con el fin de hidrolizar los posibles grupos propóxido residuales. Por último, el material se filtra y seca a 80°C, para posteriormente someterse a calcinación a 550°C durante 5 horas (con una rampa de calentamiento de 1,8°C por minuto) y en atmósfera de aire.

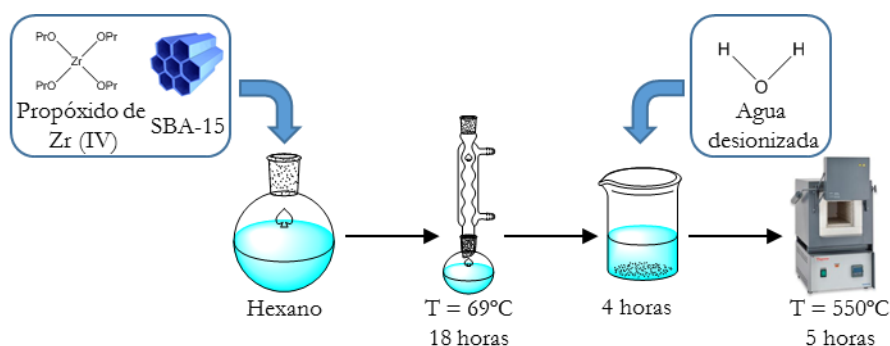


Figura 38. Esquema del proceso de recubrimiento del soporte SBA-15 con ZrO_2 .

4.2.2 Preparación de materiales zeolíticos

A diferencia de los catalizadores descritos hasta el momento, en este caso se ha partido de un material disponible comercialmente, la zeolita Al-Beta (material con una relación molar $\text{Si}/\text{Al}=19$, lo que implica un contenido aproximadamente del 2% de aluminio). El objeto de preparar un material basado en una zeolita funcionalizada con zirconio como soporte catalítico es el mismo detallado en el caso de los materiales mesoestructurados, el empleo de zirconio como agente que facilite la dispersión del rutenio, la especie activa en la hidrogenación de la glucosa.

4.2.2.1 Síntesis de Zr-Al-Beta

El proceso de síntesis del soporte catalítico requiere dos etapas, en la primera tiene lugar un proceso de desaluminización en medio ácido de la zeolita de partida y a continuación tiene lugar el tratamiento de incorporación de zirconio, mediante suspensión en agua, dando lugar al soporte objeto, Zr-Al-Beta.

En la figura 39 se muestra un esquema del catalizador Zr-Al-Beta. Con el proceso llevado a cabo se consigue generar vacantes en el material de partida, ya que se eliminan átomos de aluminio sustituidos isomórficamente en la estructura del catalizador. Estas vacantes son posteriormente ocupadas por átomos de zirconio modificando las propiedades del catalizador inicial.

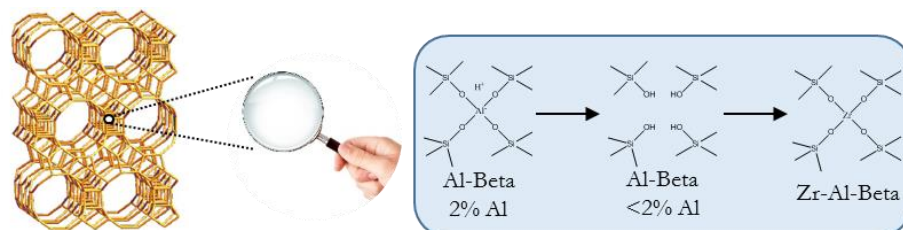


Figura 39. Estructura del catalizador Zr-Al-Beta.

Para conseguir la eliminación de una cantidad determinada de átomos de aluminio presentes en la estructura de la zeolita Al-Beta se somete el catalizador a un tratamiento con ácido nítrico en concentración de 1,3 M (HNO_3) y en una proporción de 20 mL por cada gramo de zeolita, manteniendo la suspensión a una agitación moderada y a temperatura ambiente durante 1 hora. A continuación, se procede a separar el catalizador de la fase acuosa mediante centrifugación, lavando con agua desionizada hasta la obtención de pH neutro. Por último, el material se seca a $110^\circ C$ durante al menos 12 horas antes de proceder a la incorporación de las especies de zirconio en las vacantes generadas.

Una vez que se han generado las vacantes en el material de partida se incorporan las especies de zirconio. Para ello, se sigue el trabajo de Wang y col.¹⁷⁵ en el que se describe un proceso de funcionalización post-síntesis de los materiales Al-Beta. El precursor de zirconio empleado es el oxocloruro de zirconio (IV) octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) en una cantidad que permita incorporar átomos de zirconio en las vacantes creadas por la eliminación del aluminio. En el esquema de la figura 40 se muestra el procedimiento seguido, incluyendo la etapa de desaluminización. La incorporación del zirconio se inicia realizando la suspensión del material en agua desionizada (5 mL por gramo de zeolita), para posteriormente adicionar la cantidad necesaria de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Esta mezcla se calienta a $110^\circ C$ y se deja bajo agitación hasta evaporación del agua. Tras esta etapa se seca en estufa a $80^\circ C$ durante 12 horas. El producto final se calina siguiendo la siguiente secuencia: calentamiento a $200^\circ C$ durante 5 horas (rampa de $3^\circ C$ por minuto) seguido de una segunda etapa a $550^\circ C$ en las mismas condiciones.

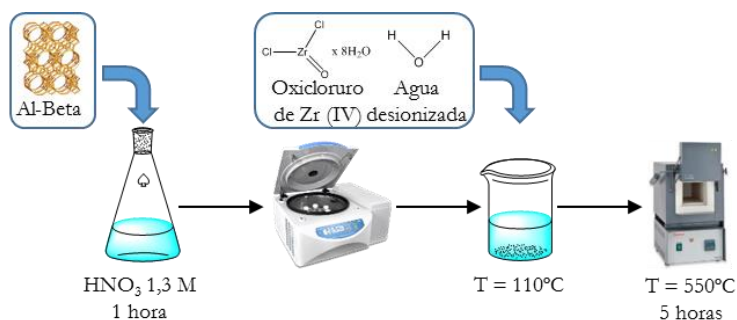


Figura 40. Esquema del proceso de síntesis del catalizador Zr-Al-Beta.

4.2.3 Incorporación de rutenio en los distintos soportes catalíticos

La reacción de hidrogenación de la glucosa para la obtención de sorbitol requiere la presencia de centros metálicos capaces de llevar a cabo este proceso. El metal elegido ha sido el rutenio y éste se ha impregnado en cada uno de los soportes mediante el método de humedad incipiente descrito en el trabajo de De Graaf y col.¹⁷⁶. Para ello, se sometió el soporte a impregnar a un proceso de secado mediante su introducción en una estufa de vacío a 100°C durante 3 horas. A continuación se procedió a realizar la disolución del precursor de rutenio, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en un volumen de agua determinado por el volumen de poros de cada uno de los soportes utilizados. El proceso de impregnación se llevó a cabo mediante un goteo de la mezcla sobre el soporte, para posteriormente someterlo a un proceso de agitación mecánica en un rotavapor durante un tiempo de 5 horas. Por último se procedió a reducir el rutenio(III) a rutenio metálico, para ello se introdujo el material en una mufla tubular a 300°C durante 2 horas con un flujo de 100 ml/min de hidrógeno. En la figura 41 se muestra el proceso de impregnación con rutenio del soporte catalítico de forma esquemática.

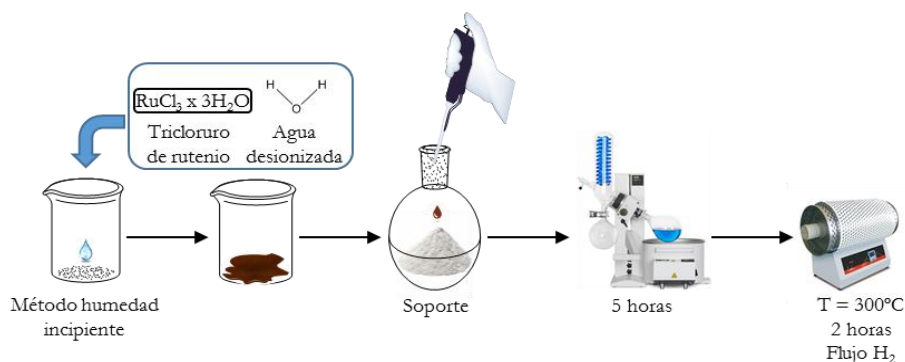


Figura 41. Esquema del proceso de impregnación con rutenio y de reducción de los distintos soportes utilizados.

Los porcentajes en masa de rutenio que se han preparado han sido del 5, 2,5 y 1%. Los cálculos necesarios para llevar a cabo el proceso de impregnación del soporte se han realizado teniendo en cuenta una masa final de soporte más rutenio, es decir de catalizador, igual a 5 gramos. Para ello, las cantidades iniciales utilizadas de masa de soporte y del precursor de rutenio se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Masas de soporte y precursor de rutenio para llevar la síntesis de 5 gramos del catalizador impregnado con rutenio.

Rutenio (% masa)	Masa soporte (g)	Masa $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)
5	4,750	0,6468
2,5	4,875	0,3234
1	4,950	0,1294

En la tabla 10 se muestran los distintos soportes impregnados con rutenio, así como el porcentaje en masa del metal presente en el catalizador y el código con el que serán referenciados de ahora en adelante.

Tabla 10. Catálogo de soportes impregnados con distintas cantidades de rutenio con el código de referencia.

Código	Soporte	Ru (% masa)
S1		1
S2	SBA-15	2,5
S3		5
S4		1
S5	Zr-SBA-15	2,5
S6		5
S7		1
S8	ZrO ₂ -SBA-15	2,5
S9		5
R1		1
R2	Al-Beta (19)	2,5
R3		5
R4	Zr-Al-Beta (19)	5

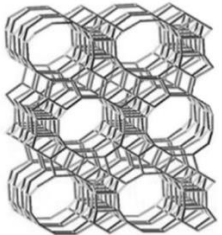

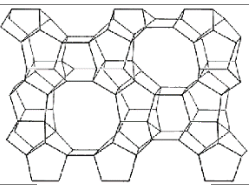
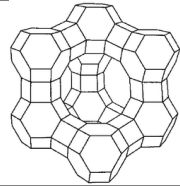
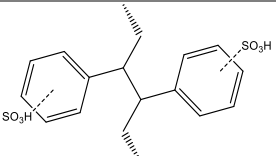
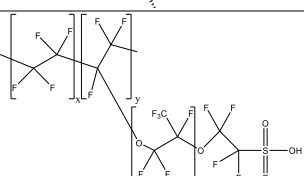
4.3 Catalizadores comerciales

Hasta ahora se han descrito los procesos de síntesis de los catalizadores que han sido empleados en los distintos ensayos catalíticos. Pero además de éstos se han utilizado materiales comerciales con propiedades similares, para poder comparar los resultados obtenidos entre ambos tipos de materiales.

Se han utilizado catalizadores comerciales con propiedades ácidas, pudiéndolos diferenciar en función de su estructura y composición. Podemos destacar materiales con estructura tipo zeolita, como son los materiales Al-beta (12,5 y 19), ZSM-5 y

USY, además de dos materiales tipo resina, el primero de ellos es una resina de intercambio iónico macroporosa con base ácida y funcionalizada con grupos arilsulfónicos, la Amberlyst-70, y un segundo material en el que encontramos una resina soportada sobre sílice amorfa no ordenada con grupos perfluorosulfónicos en torno al 13% en peso, Nafion (SAC-13). En la tabla 11 se muestran los catalizadores ácidos comerciales utilizados en la reacción de deshidratación con el código que se utilizará a partir de ahora para referirnos a ellos, junto con su composición y la estructura característica de cada uno de ellos.

Tabla 11. Composición y estructura de los catalizadores comerciales utilizados en la presente Tesis Doctoral.

Catalizador	Tipo	Composición	Estructura
Al-Beta (12,5)		Si/Al=12,5	
Al-Beta (19)		Si/Al=19	
ZSM-5	Zeolita	Si/Al=30	
USY		Si/Al=6	
Amberlyst-70		2,55 mmol H ⁺ /g	
Nafion (SAC-13)	Resina sulfónica	0,12 mmol H ⁺ /g	

4.4 Técnicas de caracterización de catalizadores

La caracterización fisicoquímica de soportes y catalizadores se ha abordado mediante un amplio abanico de técnicas de análisis de los distintos materiales utilizados, ya sean sintetizados o comerciales. Esta caracterización es de vital importancia debido a que el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas, estructurales y superficiales de los materiales permite evaluar los resultados obtenidos en los distintos ensayos catalíticos, correlacionándolos con las propiedades de los catalizadores, lo que permite generar nuevo conocimiento en la relación causa-efecto en el fenómeno catalítico. La mayoría de los ensayos de caracterización físico química se han realizado en laboratorios de la Universidad Rey Juan Carlos, tanto los correspondientes al Grupo de Ingeniería Química y Ambiental como a los del Centro de Apoyo Tecnológico. Solamente en el caso de los ensayos de XPS el análisis fue externo, siendo realizados en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC).

Las propiedades superficiales de los catalizadores mesoporosos se han evaluado mediante experimentos de adsorción-desorción de nitrógeno realizados en una unidad Micromeritics TriStar 3000. Los valores de área superficial se han calculado a partir de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción utilizando el método B.E.T. Las distribuciones de tamaño de poros se han calculado según el método B.J.H., utilizando la corrección K.J.S. Se consideró que el volumen total de poros era el registrado a una presión relativa de nitrógeno de $P/P_0 = 0,985$. Por otra parte, para estudiar el ordenamiento estructural de la red de mesoporos se ha recurrido a la técnica de análisis mediante difracción de rayos X en polvo, análisis realizado en un difractómetro Philips X'Pert utilizando la línea de radiación CuK_α en el rango de ángulos 2θ de $0,6-5^\circ$, típico de las difracciones para tamaños de poro en el rango de los mesoporos, utilizando una resolución de paso de $0,02^\circ$. Respecto a la caracterización de la acidez de los materiales, la cantidad de grupos sulfónicos soportados sobre la estructura sílicea tipo SBA-15 se calculó indirectamente mediante análisis elemental, para evaluar el contenido de azufre de la muestra, utilizando una unidad Elementar Vario EL III. La capacidad ácida de los materiales funcionalizados con grupos sulfónicos, SBA-15-Pr-SO₃H, SAC-13 y Amberlyst-70 se determinó mediante valoración potenciométrica utilizando NaCl 2M (ac.) como agente de intercambio catiónico, y adición gota a gota de una disolución acuosa de NaOH 0,01M como agente valorante. Adicionalmente, a fin de caracterizar de forma precisa la incorporación de las especies de silicio en los materiales, se utilizó la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido de ángulo mágico, MAS-RMN, para evaluar los núcleos de ²⁹Si utilizando un programa de pulso único de 3,5 μs , con un retardo entre pulsos de 60 s, y realizando 1000 acumulaciones por muestra. Estos experimentos de RMN en estado sólido se realizaron a temperatura ambiente con una intensidad de campo magnético de 9,4 T en un espectrómetro de RMN Varian Infinity Plus 400 de alta resolución, operando

a una frecuencia de 79,41 MHz. Para el estudio de los espectros de RMN de ^{29}Si , se utilizó como referencia para los desplazamientos químicos tetrametilsilano.

Como caracterización adicional del contenido orgánico de los materiales, se realizaron análisis termogravimétricos (TG) en una balanza DSC-TGA SDT 2960 Simultaneous. Esta técnica también se empleó como medida indirecta de la hidrofobicidad superficial de los materiales, tras realizar una exposición controlada de los mismos a una atmósfera de humedad relativa del 50% a 75°C durante más de 100 horas, y analizando posteriormente la pérdida de peso correspondiente a la humedad captada por cada material.

También se analizó la capacidad de captación de sorbitol por parte de los materiales, a modo de medida indirecta del balance hidrofóbico/hidrofílico de la superficie del material. De este modo, se obtuvieron isothermas de adsorción de sorbitol mezclando 0,05 g de material con 10 mL de disoluciones metanólicas de sorbitol e isosorbida, utilizando una velocidad de agitación de 500 rpm y una temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Se utilizó metanol, en lugar de agua, como disolvente debido a la buena humectabilidad que muestran las diferentes muestras, ya sea los materiales silanizados hidrófobos o los SBA-15 sulfónicos de partida, con este disolvente. La cantidad de adsorbato, q_t (mg/g), se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{v \cdot (C_0 - C_t)}{w}$$

donde C_0 y C_t (g/mL) son la concentración inicial y la correspondiente a tiempo t del adsorbato, respectivamente, v (mL) es el volumen de la disolución y w (g) es la masa de adsorbente (material sintetizado).

Las propiedades texturales de los catalizadores zeolíticos se evaluaron mediante experimentos de adsorción-desorción de argón a 87 K en un equipo Quantachrome Autosorb 1 MP. La distribución de tamaños de poro se calculó a partir de la rama de adsorción de las isothermas de argón mediante la aplicación del modelo de Teoría Funcional de Densidad No Local (NLDFI), asumiendo la adsorción de argón en poros cilíndricos. La capacidad ácida de los materiales zeolíticos se determinó mediante ensayos de desorción a temperatura programada de amoníaco realizados en un equipo Micromeritics 2910 (TPD/TPR) equipado con detector TCD. Por otra parte, la deconvolución de los perfiles TPD-NH₃ permitió el cálculo de la temperatura del máximo de desorción de NH₃, valor que puede utilizarse como indicativo de la fortaleza ácida de los centros catalíticos.

Los contenidos de metal (rutenio, aluminio y zirconio) se obtuvieron mediante un análisis ICP-OES realizado en un espectrofotómetro Varian Vista AX Axial CCD. La dispersión del metal se calculó mediante experimentos de quimisorción con hidrógeno en una unidad Autosorb iQ. Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en un microscopio electrónico

Philips Tecnai que opera a 200 kV. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el mapeado de elementos (*element mapping*) se han obtenido mediante el equipo Philips XL30 ESEM. Las mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se obtuvieron utilizando un espectrómetro fotoelectrónico Specs Phoibos 150 9MCD.

En la tabla 12 se muestra un resumen de cada una de las distintas técnicas utilizadas, así como el objetivo que se busca con su uso y las condiciones de análisis.

Tabla 12. Descripción de las distintas técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización de los materiales.

Técnica	Objetivo	Condiciones de ensayo	Equipo
Difracción de rayos X (DRX)	Determinación del ordenamiento mesoscópico de los materiales (Bajo ángulo). Identificación de la presencia de especies cristalinas (Alto ángulo).	Radiación K α de Cu ($\lambda=1,54$) Intensidad 40 mA. Potencial 45 KV. Ángulo 2 θ de 0,6° a 5° (tamaño de paso 0,02°). Ángulo 2 θ de 5° a 90° (tamaño de paso 0,04°).	Philips X-PERT PRO
Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno	Determinación de las propiedades texturales de los materiales (volumen de poro, distribución de tamaño de poro y superficie específica)	Desgasificación: 90°C (5°C·min ⁻¹) 30 min; 120°C (5°C·min ⁻¹) 720 min. Adsorción: N ₂ a 77 K.	Micromeritics Tristar-3000
Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES)	Determinación del contenido metálico (Al, Zr, Ru) presente en los materiales.	Muestras Al y Zr: Ácido sulfúrico (2 ml) más ácido fluorhídrico (10 ml). Muestra Ru: Ácido sulfúrico (2 ml) más ácido fluorhídrico (10 ml) posteriormente ácido clorhídrico (3 ml) más ácido nítrico (1 ml).	Varian Vista AX CCD Simultaneous
Desorción térmica programada de NH₃ (TPD)	Determinación del número de centros ácidos y su fortaleza mediante desorción térmica programada de NH ₃ .	Adsorción de NH ₃ : 35 N·ml·min ⁻¹ a 180°C (30 min). Desorción física, flujo He: 50 ml·min ⁻¹ a 180°C (90 min). Desorción química, flujo He: 50 ml·min ⁻¹ hasta 550°C (rampa de temperatura 15°C·min ⁻¹).	Micromeritics 2910
Reducción a temperatura programada (TPR)	Determinación del número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador y su temperatura de reducción.	Pretratamiento: corriente Ar 40 ml·min ⁻¹ hasta 100°C rampa 10°C·min ⁻¹ . TPR: corriente H ₂ /Ar (10/90%) 40 ml·min ⁻¹ se calienta de 100°C a 700°C rampa 5°C·min ⁻¹ .	

Valoración ácido-base	Determinación del número de centros ácidos mediante intercambio catiónico con Na ⁺ y posterior valoración ácido-base	Intercambio: NaCl 2 M. Valoración ácido-base: NaOH 0,01 M.	pH-metro Crison Basic 20
Análisis elemental (CHONS)	Determinación cuantitativa del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de muestras orgánicas e inorgánicas.	Gas portador: He 250 ml·min ⁻¹ . Combustión oxidativa: 1150°C. Detector de conductividad térmica.	Elementar Vario EL III
Resonancia magnética nuclear de estado sólido en ángulo mágico (MAS-RMN)	Determinación del entorno de silicio en los materiales	Intensidad de campo magnético: 9,4 Teslas. Núcleo ²⁹ Si. Secuencia de pulso: pulso único con ángulo de $\pi/2$ durante un periodo de 3,5 μ s. 1000 acumulaciones con tiempo de retardo 60 seg.	Varian 400 MHz Mercury Plus
Isotermas de adsorción-desorción de Argón	Determinación de las propiedades texturales de los materiales microporosos	Desgasificación: 300°C, 3 horas. Adsorción: Ar a 87 K.	Quantachrome Instruments Autosorb-1
Ensayo termogravimétrico (TG)	Determinación de la materia orgánica presente en los catalizadores	Corriente (aire o N ₂) a 100 ml·min ⁻¹ se calienta de 40 a 1000°C rampa 5°C·min ⁻¹ .	Mettler Toledo DSC-TGA
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Determinación de la composición y entorno de las especies presentes en la superficie de los materiales.	Desgasificación previa de las muestras a 10 ⁻¹⁰ mbar mediante sistema UHV.	SPECS Phoibos 150 9MCD
Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	Determinación del grado de cristalinidad de los materiales y las características superficiales.	Intervalo de medida: 400-4000 cm ⁻¹ . Resolución 4 cm ⁻¹ , 64 número de barridos.	VARIAN Excalibur Series 3100 – UMA 600
Analizador volumétrico de quimisorción	Determinación de los centros activos metálicos presentes en sólidos (dispersión de centros activos, área activa por gramo de muestra, tamaño medio de los cristales metálicos).	Desgasificación muestra a 150°C. Pretratamiento H ₂ (10 psi). Isotermas de adsorción-desorción a 500°C con rampa 20°C·min ⁻¹ .	Quantachrome Autosorb iQ-C

Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Determinación del tamaño y morfología de las partículas. Microanálisis EDS. Mapeo elemental de Ru, Zr, Al, Si y O.	Resolución 10-30 nm. Potencial 20kV. Detector de electrones tipo Evenhart-Thornley Scintillator Detector PW6846 y detector EDX.	Microscopio Philips XL30 ESEM
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Determinación de la ordenación morfológica y dimensiones de los poros de los materiales. Determinación de la presencia de especies cristalinas.	Resolución 0,27 nm, 70° inclinación de la muestra. Emisión de electrones por filamento de wolframio LaB6. Potencial 200 kV. Cámara digital CCD KeenView, SIS.	Microscopio Philips Technai 20

4.5 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos permiten establecer la correlación existente entre las propiedades físico químicas determinadas para los materiales sintetizados y su actividad en la promoción de determinadas transformaciones químicas. Así, esta parte de la investigación se revela como esencial en el proceso de investigación en catálisis. Una vez sintetizados los catalizadores y después de haber llevado a cabo una completa caracterización, el siguiente paso es probar cada uno de ellos en los ensayos catalíticos sobre las reacciones de interés. Cabe destacar que cada una de las dos etapas de reacción, en primer lugar la reacción de hidrogenación para obtener sorbitol a partir de glucosa y en segundo lugar la reacción de deshidratación del sorbitol para obtener la molécula objeto, la isosorbida, se han estudiado por separado en reactores diferentes por lo que se expondrán los pormenores experimentales llevados a cabo en cada proceso de forma independiente.

4.5.1 Ensayos catalíticos realizados en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol

A continuación se detallan la instalación experimental y el procedimiento operativo que ha sido utilizado en la reacción de hidrogenación así como un listado de los distintos ensayos catalíticos realizados.

4.5.1.1 Instalación experimental

Los ensayos catalíticos pertenecientes a la reacción de hidrogenación se han realizado en un reactor autoclave discontinuo de acero y Hastelloy modelo *Limbo 350* de la empresa *Büchiglasuster* con una capacidad de 200 mL. En la figura 42 se muestra una descripción detallada de los principales componentes del reactor y de sus dimensiones.

El reactor presenta un vaso de reacción fabricado a partir de la superaleación de níquel-molibdeno-cromo con adición de wolframio, conocida como Hastelloy, diseñada para presentar una excelente resistencia a la corrosión en ambientes de reducción. El sistema de agitación acoplado al reactor utiliza un motor electromagnético Cyclone 075 que permite regular la velocidad de agitación de forma manual entre unos valores de 100 y 3000 rpm. El sistema de calefacción consiste en un horno eléctrico compuesto por una resistencia que recubre el vaso de reacción y se encuentra conectada a un sensor de temperatura Pt100. El reactor lleva acoplado un controlador de temperatura digital modelo btc y un equipo de recirculación de etilenglicol que permite una precisión a la hora de fijar una temperatura de 0,01°C. La medida de la presión interna se controla mediante un manómetro que permite medir presiones de hasta 100 bar. Por último, el reactor presenta una serie de válvulas que permiten la entrada del gas, la purga del reactor y la toma de muestra. Ésta se realiza con la acción acoplada de una llave de todo o nada más una válvula de aguja, ya que las presiones en el interior son muy elevadas.

4.5.1.2 Procedimiento operativo

La puesta a punto de la instalación de trabajo, incluido el reactor, que permita un correcto funcionamiento, no es algo trivial. Antes de poder empezar a utilizar el reactor hay que asegurarse, tanto por funcionamiento como por seguridad, de la ausencia de fugas en la línea de gases y en el propio reactor. Otro factor importante es el correcto funcionamiento del sistema de toma de muestra, ya que en el interior del reactor se alcanzan presiones que pueden superar los 40 bar. Por lo tanto, este proceso requiere que se disponga del sistema adecuado que permita obtener muestras representativas a los distintos tiempos de reacción estudiados. Además, hay que tener en cuenta los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el interior del reactor, como la viscosidad del reactivo fundido, y si es necesario la presencia o no de un disolvente, ya que éstos pueden ser fundamentales en el correcto desarrollo de la reacción química a estudio.

La finalidad de los primeros test catalíticos llevados a cabo en el reactor de hidrogenación fue obtener el valor adecuado de concentración de glucosa, teniendo presente que la presencia de agua en el medio de reacción es un factor no deseado, ya que no favorece la deshidratación del sorbitol, y una disolución muy concentrada en glucosa favorece la generación de *humins* y dificulta la obtención de muestras de reacción válidas. Las concentraciones de azúcar probadas han sido 5, 10, 20 y 40% en masa. Como ejemplo, para una concentración de 5% en peso de glucosa se añaden 5 g de glucosa en 95 g de agua, disolviendo la glucosa por completo antes de pasar la disolución al vaso del reactor. Posteriormente, se añade el catalizador pudiendo cerrar el reactor para llevar a cabo el ensayo catalítico. A continuación, se purga el aire del interior del reactor mediante venteos de nitrógeno y finalmente se carga con nitrógeno el reactor. Después se enciende el sistema de control de temperatura y, una vez alcanzada temperatura de reacción (150°C) se carga el hidrógeno (40 bar de presión total) y

se enciende la agitación. Se toma como tiempo cero este momento, y se procede a la toma de muestras hasta las 3 horas de reacción, que se considera el tiempo final.

Una vez obtenidos los valores óptimos de concentración, se pasa a describir el proceso estándar para los ensayos catalíticos realizados. Las disoluciones se preparan antes de introducir éstas en el reactor, para ello en un vaso de precipitados de 250 ml se añaden 30 g de glucosa y se disuelven en 120 g de agua desionizada con agitación durante 30 min. A continuación, se vierte el contenido en el vaso del reactor y se añaden 0,150 g del catalizador. El siguiente paso es el cierre manual del reactor seguido de una purga con nitrógeno del interior del reactor que permite eliminar el oxígeno presente además de llevar a cabo una prueba para comprobar el correcto cierre de éste evitando la presencia de fugas. Se aumenta la temperatura del reactor hasta el valor objetivo en cada ensayo catalítico. Una vez alcanzada esta temperatura se introduce hidrógeno a una presión de 40 bar y se comienza a agitar la disolución a una velocidad de 1000 rpm, este momento es el que se toma como tiempo cero del ensayo catalítico. A lo largo del ensayo se van tomando muestras de reacción a tiempos fijos para, posteriormente poder cuantificar el avance de la reacción con el tiempo. Para ello, se abren secuencialmente las dos válvulas de la toma de muestra, primero la válvula de todo o nada, seguido de la válvula de aguja, eliminando 1 mL de muestra como purga y recogiendo 1 mL de muestra de reacción. El procesado de esta muestra consiste en un primer filtrado con un filtro de nylon de 0,45 μm y el encapsulado en un vial de cromatografía para su posterior análisis. Una vez transcurrido el tiempo total del ensayo catalítico, 6 horas, la disolución restante se somete a un proceso de filtrado a vacío para separar el catalizador y poderlo evaluar en posteriores reutilizaciones.

4.5.1.3 Ensayos catalíticos

En el siguiente apartado se describen los ensayos catalíticos realizados en función de las distintas variables estudiadas en la reacción de hidrogenación de la glucosa.

A. Estudio comparativo de catalizadores

Tabla 13. Estudio comparativo de los distintos catalizadores en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 150°C, 40 bar H₂, 1000 rpm. 120 g H₂O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.

Código	Temperatura (°C)	Catalizador
REA01	150	SBA-15 Ru 5%
REA02		Zr-SBA-15 Ru 5%
REA03		ZrO ₂ SBA-15 Ru 5%
REA04		Al-Beta (19) Ru 5%
REA05		Zr-Al-Beta (19) Ru 5%

B. Estudio comparativo del efecto de la cantidad de rutenio presente en el catalizador

Tabla 14. Estudio de los efectos de la distinta carga de rutenio en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 150°C, 40 bar H₂, 1000 rpm. 120 g H₂O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.

Código	Soporte	Ru (% masa)
REA06	SBA-15	1
REA07		2,5
REA08	Zr-SBA-15	1
REA09		2,5
REA10	ZrO ₂ SBA-15	1
REA11		2,5
REA12	Al-Beta (19)	1
REA13		2,5

C. Estudio comparativo del efecto de la temperatura

Tabla 15. Estudio de los efectos de la temperatura en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 40 bar H₂, 1000 rpm. 120 g H₂O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.

Código	Catalizador	Temperatura (°C)
REA14	ZrO ₂ SBA-15 Ru 5%	170
REA15		190
REA16	Al-Beta (19) Ru 5%	170
REA17		190

D. Estudio de la reutilización del catalizador

Tabla 16. Estudio de la reutilización del catalizador en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 40 bar H₂, 1000 rpm. 120 g H₂O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.

Código	Temperatura (°C)	Catalizador
REU01	150	SBA-15 Ru 5%
REU02		Zr-SBA-15 Ru 5%
REU03		ZrO ₂ SBA-15 Ru 5%
REU04		Al-Beta (19) Ru 5%
REU05		Zr-Al-Beta (19) Ru 5%
REU06		SBA-15 Ru 1%
REU07		SBA-15 Ru 2,5%
REU08		Zr-SBA-15 Ru 1%
REU09		Zr-SBA-15 Ru 2,5%
REU10		ZrO ₂ SBA-15 Ru 1%
REU11		ZrO ₂ SBA-15 Ru 2,5%

4.5.2 Ensayos catalíticos realizados en la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida

A continuación se detallan la instalación experimental y el procedimiento operativo que ha sido utilizado en la reacción de deshidratación del sorbitol que da lugar a la obtención de isosorbida, así como un listado de los distintos ensayos catalíticos realizados.

4.5.2.1 Instalación experimental

Para realizar estos ensayos catalíticos se han utilizado reactores de borosilicato individuales (Sigma) capaces de soportar presiones de 150 psig (aprox. 10 bar) con un volumen máximo de 15 mL. Esta reacción es menos demandante de presión, y permite ser realizada en sistemas de vidrio. El procedimiento de reacción parte del sellado de los reactores mediante un tapón de rosca fabricado con PTFE que, para evitar posibles fugas, llevaba acoplado una junta de FETFE. Posteriormente los reactores se introducen en un baño con silicona capaz de soportar de forma estable temperaturas de hasta 190°C. El control de la temperatura, y de la agitación (magnética), se realiza por medio de una placa agitadora/calefactora modelo C-MAG HP 7 marca IKA con una potencia de calefacción de 1000 W y capaz de alcanzar una temperatura de 500°C. La placa dispone de un termómetro electrónico de contacto modelo ETS-D5 marca IKA que permite alcanzar una precisión a la hora de fijar la temperatura de 0,1°C. En la figura 43 se muestra los reactores de borosilicato y el sistema de calentamiento: placa agitadora/calefactora, termómetro electrónico de contacto y soporte para los distintos reactores utilizados.



Figura 43. Reactor de borosilicato y sistema de calefacción utilizado en la reacción de deshidratación del sorbitol.

4.5.2.2 Procedimiento operativo

Para llevar a cabo los distintos ensayos catalíticos de la reacción de deshidratación del sorbitol se preparan 3 g de sorbitol y 0,150 g de catalizador introduciendo dichas cantidades junto con un agitador magnético con forma de aspa en un reactor de borosilicato para cada uno de los tiempos de toma de muestra, ya que cada uno de estos reactores permitirá tomar una única muestra para cada tiempo de reacción. A continuación se introducen los reactores en el soporte para que entren en contacto con la silicona, la cual se ha calentado a la temperatura de reacción de forma previa, tomando este punto como tiempo cero. Se mantiene una agitación de 500 rpm durante todo el tiempo de reacción, 24 horas. Una vez que se llega al tiempo de toma de muestra se retira el reactor del baño de silicona, se deja enfriar la mezcla de reacción durante 5 minutos a temperatura ambiente y por último se añaden 4 mL de DMF para poder realizar su posterior análisis. Una vez tomadas las cantidades necesarias se filtran a vacío para poder disponer de nuevo del catalizador usado y poder realizar reutilizaciones posteriores.

4.5.2.3 Ensayos catalíticos

A continuación, se procede a describir los distintos ensayos catalíticos llevados a cabo en función de las distintas variables estudiadas en la reacción de deshidratación del sorbitol.

A. Estudio comparativo de la carga de grupos Pr-SO₃H

Tabla 17. Estudio del efecto de los grupos Pr-SO₃H en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 150°C, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.

Código	Temperatura (°C)	Catalizador
REA18	150	SBA-15 Pr-SO ₃ H 15%
REA19		SBA-15 Pr-SO ₃ H 10%
REA20		SBA-15 Pr-SO ₃ H 5%
REA21		SBA-15 Pr-SO ₃ H 2,5%

B. Estudio del efecto de la variación de la hidrofobicidad del catalizador

Tabla 18. Estudio del efecto de la variación de hidrofobicidad del catalizador en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 150°C, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.

Código	Temperatura (°C)	Catalizador	Agente hidrofobizante
REA22	150	SBA-15 Pr-SO ₃ H 10%	Cl ₃ SiCH ₃
REA23			Cl ₂ Si(CH ₃) ₂
REA24			ClSi(CH ₃) ₃

C. Estudio comparativo de catalizadores comerciales

Tabla 19. Estudio comparativo de catalizadores comerciales en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 150°C, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.

Código	Temperatura (°C)	Catalizador
REA25	150	Al-Beta (12,5)
REA26		Al-Beta (19)
REA27		ZSM-5
REA28		USY
REA29		Amberlyst-70
REA30		Nafion (SAC-13)

D. Estudio comparativo del efecto de la temperatura

Tabla 20. Estudio comparativo de la variación de la temperatura en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.

Código	Catalizador	Temperatura (°)
REA31	SBA-15 Pr-SO ₃ H 10%	170
REA32		190
REA33	Amberlyst-70	170
REA34		190
REA35	Al-Beta (19)	170
REA36		190

E. Estudio del efecto de la reutilización del catalizador

Tabla 21. Estudio comparativo de la reutilización de los catalizadores en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.

Código	Temperatura (°C)	Catalizador
REU12	150	SBA-15 Pr-SO ₃ H 10%
REU13		SBA-15 Pr-SO ₃ H 10% + ClSi(CH ₃) ₃
REU14		Amberlyst-70
REU15		Al-Beta (19)

4.6 Análisis productos de reacción

Las técnicas de análisis utilizadas para detectar y cuantificar los reactivos utilizados en los distintos ensayos catalíticos, así como los productos obtenidos en éstos ha sido una combinación de cromatografía de gases (GC) y cromatografía de líquidos (HPLC). El motivo por el que se han seleccionado estas dos técnicas es porque nos permiten realizar de forma inequívoca el análisis tanto cuantitativo como cualitativo de las sustancias presentes durante el desarrollo de las distintas reacciones químicas llevadas a cabo. Cabe destacar que la técnica GC permite obtener información de la molécula de 1,4-sorbitan y de sus isómeros. Sin

embargo, requiere un tratamiento laborioso y costoso de derivatización previo de las muestras de reacción.

En todos los procesos estudiados, la evaluación de los resultados catalíticos se ha llevado a cabo mediante los siguientes parámetros de reacción: conversión del reactivo (X_i), rendimiento (Y_j) y selectividad (S_j) a un producto.

- ✓ Conversión del reactivo i (X_i):

$$X_i = \frac{\text{moles iniciales de } i - \text{moles finales de } i}{\text{moles iniciales de } i} \cdot 100$$

- ✓ Rendimiento reactivo i al producto j (Y_j):

$$Y_j = \frac{\text{moles obtenido de } j}{\text{moles iniciales de } i} \cdot 100$$

- ✓ Selectividad del reactivo i al producto j (S_j):

$$S_j = \frac{\text{moles obtenidos de } j}{\text{moles convertidos de } i} \cdot 100$$

4.6.1 Cuantificación de compuestos por cromatografía de gases (GC)

El cromatógrafo empleado para la cuantificación de los productos de reacción es un equipo VARIAN (CP-3800) equipado con un detector de ionización de llama (FID), un inyector capilar universal 1079 y una columna capilar AGILENT J&B DB-5ms, cuyas dimensiones son: 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y un espesor de película (DF) de 0,25 μm .

Todas las reacciones químicas se han analizado en cromatografía de gases y bajo las mismas condiciones. En la tabla 22 se muestran las principales características del método de análisis, así como el programa de temperatura del horno utilizado. Las muestras se inyectaron después de ser sometidas a un proceso de derivatización, además se utilizó como patrón interno n-decano. La cantidad inyectada en todos los casos fue de 1 μL .

Tabla 22. Condiciones cromatográficas de análisis (GC) de las muestras de reacción y programa de temperatura del horno.

Temperatura del inyector (°C)	175
Caudal de gas por columna (mL min⁻¹)	1,5
Relación de split	110
Temperatura del detector (°C)	325
Caudal aire (mL min⁻¹)	300
Caudal de H₂ (mL min⁻¹)	30
Caudal de make-up (mL min⁻¹)	30
Programa de temperatura del horno	
1) Temperatura constante (60°C) durante 2 minutos.	
2) Rampa de temperatura (30°C min ⁻¹) hasta 300°C.	
Tiempo total programa: 10 minutos	

Como se ha indicado, para que la técnica de análisis mediante cromatografía de gases se pueda implementar en la reacción de deshidratación catalítica de sorbitol es necesario derivatizar las muestras. Para poder llevar a cabo este proceso se ha utilizado el agente derivatizante conocido como BSTFA, N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida. Este compuesto químico se emplea para derivatizar los grupos hidroxilo presentes en las moléculas a análisis por lo que no se puede utilizar para el análisis de los ensayos de reacción de hidrogenación de glucosa para obtener sorbitol, ya que ésta tiene lugar en medio acuoso. De esta forma, el hidrógeno de dichos grupos OH es sustituido por el grupo trimetilsilano, que se caracteriza por dar lugar a compuestos más volátiles que los respectivos compuestos con hidroxilo, pudiendo así ser analizados mediante cromatografía de gases. De tal forma, en base a estudios bibliográficos previos^{177,178}, se determinan las condiciones para el procedimiento de derivatización, mostradas en la tabla 23.

Tabla 23. Reactivos y condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso de derivatización de las muestras a analizar mediante CG.

Muestra de reacción (μL)	10
Decano (μL)	24
DMF (μL)	548
BSTFA (μL)	349
Na₂SO₄	Punta de espátula
Temperatura (°C)	40
Tiempo de reacción (horas)	1

Es necesario utilizar un patrón interno común a todas las muestras para poder realizar estudios comparativos. Se ha utilizado n-decano, ya que se trata de un compuesto que no se superpone en los cromatogramas con ninguno de los componentes de la muestra y no interfiere en la mezcla de reacción. Para la reacción de derivatización se requiere evitar la presencia de agua, que consumiría el BSTFA, por ello se añade el sulfato sódico anhidro que debido a sus propiedades higroscópicas actúa como desecante. La mezcla de reacción se mantiene durante una hora a 40°C para favorecer el desarrollo de la reacción de derivatización.

La identificación de los compuestos se ha realizado considerando los tiempos de retención de compuestos comerciales inyectados en las mismas condiciones que las muestras de reacción. La cuantificación de los productos se ha llevado a cabo mediante un calibrado de los compuestos puros comerciales y el patrón interno (decano) empleado en las reacciones. A partir de los calibrados se establece una relación lineal entre la razón de áreas de las señales cromatográficas y la concentración de cada compuesto y el patrón interno. El factor de proporcionalidad o factor de respuesta (FR) permite cuantificar los productos de reacción mediante la expresión recogida en la siguiente ecuación:

$$C_i (g \cdot mL^{-1}) = FR \cdot \frac{\text{Área}_i}{\text{Área}_{\text{Decano}}}$$

donde el subíndice i indica cada uno de los compuestos analizados.

En la tabla 24 se recoge la relación de los compuestos evaluados, el tiempo de retención, el factor de respuesta y el coeficiente de regresión de la recta de calibrado. En los casos en los que el compuesto a analizar no pudo ser obtenido puro, al no estar disponible comercialmente, se ha asumido un factor de respuesta de un compuesto de comportamiento similar en el análisis cromatográfico, que se indica entre paréntesis.

Tabla 24. Relación de los compuestos evaluados, el tiempo de retención, el factor de respuesta y el coeficiente de regresión de la recta de calibrado.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Calibrado (FR)	Regresión (R ²)
DMF + BSTFA	2,7-3,2	-	-
Decano	4,6	-	-
Isosorbida	7,1	2,2229	0,9822
2,5-sorbitan	7,9	(1,8223)	(0,9876)
1,5-sorbitan	8,0	(1,8223)	(0,9876)
1,4-sorbitan	8,1	1,8223	0,9876
Sorbitol	9,1	0,9798	0,9943

4.6.2 Cuantificación de compuestos por cromatografía de líquidos (HPLC)

Para poder comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos con la cromatografía de gases y así poder validar el procedimiento de derivatización utilizado, los productos de reacción de la etapa de la deshidratación del sorbitol para obtener isosorbida también han sido analizados mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), empleando un equipo VARIAN ProStar con un detector de índice de refracción VARIAN 356-LC. La columna cromatográfica es un modelo Hi-PLEX H⁺ de dimensiones: 300 x 7,7 mm y 8 μm de tamaño de partícula que opera a una temperatura de 60°C. La fase móvil empleada es una disolución acuosa 0,005 M de H₂SO₄ con un caudal de 0,6 mL min⁻¹. Este equipo solo se puede utilizar para el análisis de dicha etapa de reacción, para el mecanismo de hidrogenación y el estudio de la reacción completa se utilizó el equipo modelo AGILENT 1260 Infinity Instrument con detector ELS equipado con una columna cromatográfica Hi-PLEX Ca (Duo) de dimensiones 300 x 6,5 mm y 8 μm de tamaño de partícula que opera a una temperatura de 90°C. La fase móvil empleada es H₂O calidad Milli-Q con un caudal de 0,6 mL min⁻¹.

El análisis mediante HPLC presenta la ventaja de que no requiere un proceso de derivatización, por lo que únicamente las muestras tienen que ser diluidas con DMF, en la etapa de deshidratación, o con agua en la etapa de hidrogenación, ya que existen mezclas de reacción con elevadas concentraciones de algunos de sus componentes por lo que es necesaria una mayor dilución de la mezcla para evitar la saturación del detector y permitir un correcto análisis de la muestra. Sin

embargo, el estudio mediante esta técnica analítica ha requerido un tratamiento de los datos posterior ya que la señal del sorbitol y del 1,4-sorbitan solapan en el cromatograma, por lo que éstos han sido tratados mediante la herramienta matemática que permite realizar la deconvolución de las señales coincidentes de los dos compuestos. Los distintos calibrados para todos los compuestos analizados se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Relación de tiempos de retención y de rectas de calibrado para los distintos compuestos analizados mediante la técnica HPLC.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Calibrado	Regresión (R ²)
Equipo: <i>VARIAN ProStar</i>			
Sorbitol	12,1	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 1,0597 \cdot \text{Área}$	0,9999
1,4-sorbitan	12,6	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 1,2206 \cdot \text{Área}$	0,9977
Isosorbida	15,2	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 1,1336 \cdot \text{Área}$	0,9993
Equipo: <i>AGILENT 1260</i>			
Glucosa	12,3	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 0,4525 \cdot \text{Área}$	0,9997
Fructosa	15,9	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 0,6739 \cdot \text{Área}$	0,9984
Manosa	16,3	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 0,4876 \cdot \text{Área}$	0,9998
Manitol	24,0	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 0,4387 \cdot \text{Área}$	0,9832
Sorbitol	37,1	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 0,4656 \cdot \text{Área}$	0,9879
1,4-sorbitan	37,9	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 0,5501 \cdot \text{Área}$	0,9899
Isosorbida	42,3	$C(\text{mg mL}^{-1}) = 0,5164 \cdot \text{Área}$	0,9955

5. Resultados

En este apartado se van a mostrar con detalle los resultados que se han obtenido durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, quedando dividido en tres capítulos principales. En el primer capítulo se muestran los resultados referentes a la hidrogenación de la glucosa para obtener sorbitol. En este proceso juega un papel fundamental el rutenio, por lo tanto se estudiará su comportamiento en reacción y cómo se pueden mejorar los resultados obtenidos mediante la incorporación de zirconio en el catalizador. En el segundo capítulo se ha realizado un profundo estudio de la síntesis de isosorbida obtenida mediante una doble deshidratación del sorbitol. Esta reacción es compleja debido a que se forman sorbitanes como intermedios, de los cuales solo algunos promueven la formación del producto deseado. Se han estudiado distintos catalizadores ácidos y la influencia de distintas variables, como la estructura del soporte catalítico o la modificación superficial de estos. El último capítulo de este apartado se dedica al estudio del proceso global, la obtención de isosorbida a partir de glucosa en una única etapa de reacción. Para ello se muestra con detalle la síntesis y caracterización de los catalizadores bifuncionales. Éstos han sido elegidos gracias a los conocimientos previos adquiridos durante el desarrollo de los dos primeros capítulos. Al tener que presentar una doble funcionalización, deben ser capaces de llevar a cabo la reacción de hidrogenación, para lo cual será indispensable la presencia de centros metálicos, siendo el rutenio el metal seleccionado, y además tienen que ser capaces de llevar a cabo la doble deshidratación de sorbitol, proceso que se desarrolla gracias a la presencia de centros activos ácidos.

**CAPÍTULO I. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE
HIDROGENACIÓN DE GLUCOSA PARA LA OBTENCIÓN
DE SORBITOL**

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el estudio de la transformación de glucosa en sorbitol y el estudio de la actividad catalítica de una serie de materiales. La característica principal de esta transformación es que se aborda mediante un proceso de hidrogenación, para lo cual los catalizadores deben ser capaces de promover este mecanismo. En la actualidad este proceso se realiza a escala industrial mediante el uso de Ni-Raney como catalizador, ya que éste presenta una serie de ventajas, como son precios bajos y buenos rendimientos hacia sorbitol. Sin embargo, existen claros inconvenientes en el uso de este catalizador, como la presencia de trazas de níquel en los productos obtenidos, pues se produce una elevada lixiviación, lo que provoca que se tengan que aplicar costosas etapas de purificación del sorbitol obtenido, así como la necesidad de aplicar alta presión (en muchas ocasiones por encima de los 75 bar) para lograr buenas tasas de conversión del azúcar de partida. No obstante, debido a que este catalizador ha sido estudiado en profundidad en un elevado número de trabajos científicos, así como a que su eficacia en esta reacción a nivel industrial está más que demostrada, se ha seleccionado para llevar a cabo la etapa inicial que permita abordar la puesta a punto de todo el sistema de reacción y de análisis. Una vez llevada a cabo la puesta a punto del reactor con el catalizador de referencia industrial, se han evaluado los catalizadores sintetizados, comenzando por el soporte SBA-15 impregnado con distintas proporciones de rutenio. Con este metal se han obtenido unos excelentes valores de actividad catalítica para esta reacción

en concreto, además de presentar la importante ventaja de sufrir una menor lixiviación. Por último, se ha estudiado el efecto que produce la incorporación de zirconio en el soporte y sobre el metal impregnado, ya que estudios recientes han demostrado que su presencia produce un incremento de la dispersión de las partículas de rutenio y una disminución de la coalescencia de éste (sinterización), para lo cual se han efectuado ensayos catalíticos con Zr-SBA-15 y ZrO₂ SBA-15 como soportes, que de igual forma posteriormente han sido impregnados con rutenio.

I.1 Hidrogenación de glucosa para la obtención de sorbitol con el catalizador Ni-Raney

La obtención de sorbitol a escala industrial se basa en un proceso de hidrogenación de glucosa que implica la utilización de catalizadores con capacidad hidrogenante^{179,180}. El proceso de hidrogenación de la glucosa puede originar una serie de procesos de forma simultánea, como puede verse en la figura 44.

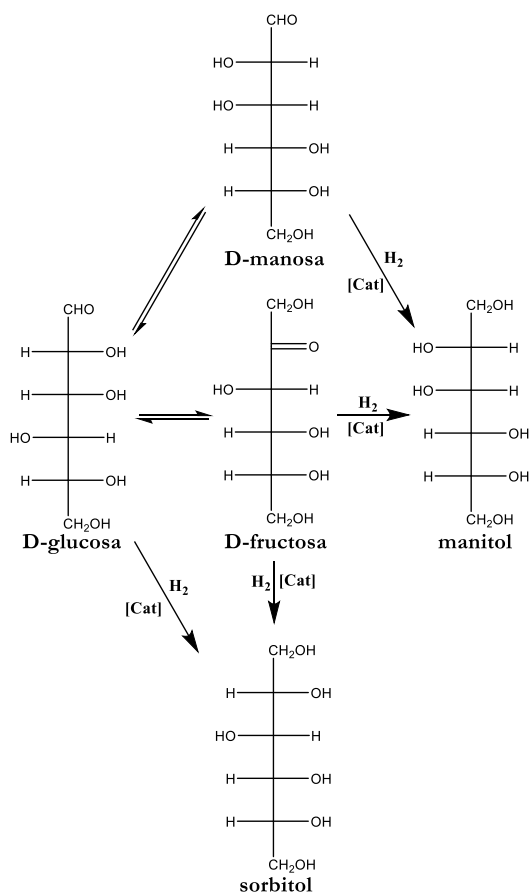


Figura 44. Esquema de reacciones secundarias que pueden darse durante la hidrogenación de la glucosa para obtener sorbitol como producto final.

Debido a que la temperatura del medio de reacción es elevada, se van a producir en el medio de reacción procesos de isomerización de glucosa a fructosa y de epimerización de glucosa a manosa. Además, se dan las condiciones necesarias para que tengan lugar distintos procesos de hidrogenación por lo que existirá la posibilidad de que se produzca la hidrogenación de la glucosa obteniendo la molécula objetivo, el sorbitol. Sin embargo, como se observa en el esquema de reacción, este proceso puede darse también en las moléculas de fructosa y manosa, produciendo sorbitol y manitol en el primer caso y manitol en el segundo. Además, debido a la presencia de diversos azúcares en un medio acuoso a temperaturas razonablemente altas, pueden aparecer compuestos no deseados, denominados *humins*, producidos a partir de procesos de polimerización y degradación de dichos azúcares.

Hoy en día se dispone de una extensa bibliografía sobre la actividad de los distintos compuestos que son capaces de catalizar esta reacción, teniendo en común, la mayoría de ellos, la presencia de centros activos metálicos. A nivel industrial la síntesis del sorbitol a partir de la glucosa emplea catalizadores tipo Ni-Raney^{181,182}, debido a su buena actividad catalítica además de presentar unos bajos costes. Por este motivo, éstos catalizadores han sido estudiados y caracterizados en profundidad¹⁸³⁻¹⁸⁶, y sus capacidades hidrogenantes para esta reacción en concreto han quedado reflejadas en multitud de trabajos científicos¹⁸⁷⁻¹⁸⁹. Debido a la demostrada eficacia que presenta este tipo de catalizadores en la reacción objeto de estudio de este capítulo, y a que su estructura y propiedades han sido estudiadas y determinadas en profundidad, se ha seleccionado como punto de partida sobre el que se obtendrá una referencia de actividad catalítica. Además, su utilización ha servido para llevar a cabo la puesta a punto de la instalación donde tiene lugar la reacción de hidrogenación¹⁸⁹ y del sistema de análisis de los productos de reacción.

I.1.1 Análisis de las distintas variables de reacción

El reactor utilizado en las reacciones de hidrogenación debe estar preparado para soportar presiones elevadas. En la reacción que ocupa en este capítulo de la presente Tesis Doctoral se utiliza hidrógeno y los ensayos catalíticos requieren que se opere a temperaturas relativamente altas, con las precauciones asociadas que esto conlleva. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 26.

Tabla 26. Condiciones de reacción para la reducción de glucosa a sorbitol con el catalizador Ni-Raney.

Concentración glucosa (% masa)	5-40
Disolvente (g)	95-60
Catalizador (g)	0,5
Tiempo de reacción (h)	0-3
Temperatura (°C)	150
Presión de H₂ (bar)	40

A continuación se muestran las principales variables de operación que condicionan la actividad de catalizadores Ni-Raney en la transformación de glucosa en sorbitol.

1.1.1.1 Estudio de la influencia de la concentración de glucosa

La primera variable que se ha estudiado es la concentración de glucosa, esto es, el sustrato, presente en el medio de reacción. El objetivo del estudio de esta variable es lograr que ésta sea lo más alta posible, ya que la presencia de agua no favorece la reacción de deshidratación del sorbitol, proceso obligado para la síntesis de isosorbida, objetivo final de la presente Tesis Doctoral. Por lo tanto, lo ideal sería un medio de reacción en el que estuviera presente únicamente el reactivo puro en estado líquido, sin embargo esto presenta una gran desventaja, la viscosidad de la glucosa fundida es elevada, lo que impide una correcta agitación de la mezcla de reacción. Además, la glucosa, tratada a elevadas temperaturas sufre reacciones secundarias de polimerización, no deseadas, que provocan la formación de una masa de composición heterogénea que a temperatura ambiente se encuentra solidificada haciendo impracticable su posterior manejo. Por tanto, se ha recurrido al uso de agua como disolvente.

Para realizar las pruebas catalíticas se preparan los distintos compuestos presentes en el medio de reacción, en este caso glucosa y agua, en las cantidades adecuadas para obtener la concentración del azúcar deseado (50, 110 y 250 mg/mL). Los resultados de los rendimientos de sorbitol y conversión de glucosa obtenidos en todos los experimentos se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Resultados obtenidos de conversión de glucosa y rendimientos de sorbitol, manosa, fructosa y manitol para la reacción de hidrogenación de glucosa con distintas concentraciones de ésta con Ni-Raney a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

		Concentración glucosa (mg/mL)					
		50		110		250	
Tiempo (horas)		1	3	1	3	1	3
Conversión glucosa (%)		73,9	99,8	87,4	100,0	88,8	100,0
Rendimiento (%)		Sorbitol		Manosa		Fructosa	
		60,2	92,0	75,7	85,5	79,9	77,9
		4,9	1,5	2,1	2,7	2,0	2,7
		4,0	0,8	1,6	0,0	1,9	0,0
		4,4	4,5	3,6	5,7	2,4	4,7

A la vista de los resultados obtenidos podemos afirmar que para todas las concentraciones de glucosa estudiadas se alcanza una conversión total de ésta a las 3 horas de reacción, si bien cabe destacar que para la concentración más baja, la conversión a tiempos cortos es significativamente menor comparada con las concentraciones más saturadas. Con respecto al rendimiento de sorbitol obtenido podemos observar dos tendencias bien diferenciadas, la primera de ellas muestra que para los ensayos de mayor concentración de glucosa (250 mg/mL) se alcanza

un valor superior al 75% a la hora de reacción, y este valor se mantiene constante a las 3 horas. Sin embargo, la otra tendencia muestra un incremento evidente del rendimiento con el tiempo, esto se cumple para las disoluciones menos concentradas, siendo el incremento más pronunciada en la disolución de 50 mg/mL de glucosa. Estos resultados son esperables, habida cuenta que en la reacción donde menos concentración de reactivo se dispone, la cinética es más lenta y por tanto el efecto del tiempo de reacción es más acusado. Cabe destacar que se han estudiado otras concentraciones más elevadas, pero la toma de muestra no era homogénea (había coexistencia de fase sólida y líquida), y al realizar el análisis no se obtuvieron datos adecuados, ya que no se cumplían los balances de materia.

Por lo tanto, a raíz de los resultados obtenidos podemos afirmar que los mayores rendimientos de sorbitol se obtienen a bajas concentraciones de glucosa, lo que confirma que la síntesis de sorbitol se ve favorecida a bajas concentraciones de ésta.

Otro aspecto importante es que los valores de rendimiento hacia sorbitol, aunque muy elevados, nunca alcanzan los valores de conversión de la glucosa por lo que podemos afirmar que se obtienen productos secundarios, principalmente manosa, fructosa y manitol, además de la posible formación de subproductos obtenidos de la degradación de las moléculas presentes en el medio de reacción también conocidos como *humins*. La manosa y la fructosa son productos secundarios que pueden obtenerse mediante la isomerización de la glucosa, por lo que el paso de un compuesto a otro es relativamente reversible. Sin embargo, para obtener el manitol se requiere un proceso de hidrogenación de la manosa por lo que una vez formado quedará como producto secundario sin poder revertir su formación en las condiciones de reacción con las que se trabaja.

Los resultados obtenidos (tabla 27) en la reacción de hidrogenación de la glucosa muestran la presencia de los tres productos secundarios, manosa, fructosa y manitol, en cualquiera de las concentraciones estudiadas para los tiempos de reacción iniciales. Podemos destacar que al avanzar la reacción las concentraciones de fructosa disminuyen considerablemente. En concreto, para las disoluciones más concentradas desaparece por completo. Esto es debido a que la fructosa puede sufrir una reacción de hidrogenación dando lugar tanto a sorbitol como a manitol, podemos suponer que esto es lo que ocurre según avanza la reacción y por eso su concentración con el tiempo disminuye hasta desaparecer el compuesto del medio de reacción. La presencia de la manosa, isómero de la glucosa, salvo en los ensayos con menos concentración de glucosa, se mantiene constante. Por último, la concentración de manitol en el medio aumenta con el desarrollo de la reacción, ya que éste se produce mediante la hidrogenación de la manosa y de la fructosa, lo que hace que no sea un proceso reversible en las condiciones dadas. Cabe destacar que en los ensayos de 50 mg/mL de glucosa no existe una variación considerable en la concentración de manitol, ya que la manosa es un isómero de la glucosa que

puede volver a su forma original para dar lugar a sorbitol mediante un proceso de hidrogenación, por lo que la formación de manitol se vería desfavorecida. A su vez, la hidrogenación de la fructosa produce tanto sorbitol como manitol, mientras que la hidrogenación de la manosa genera manitol. Todo ello lleva a que la conversión de los azúcares sea mayor a largos tiempos de reacción, produciéndose un menor rendimiento hacia ellos, mientras que el rendimiento a manitol aumenta.

A raíz de los resultados obtenidos se ha llevado a cabo un nuevo ensayo a tiempos mayores de operación, buscando determinar la evolución de cada uno de los componentes para la concentración de glucosa más alta (250 mg/mL), ya que se busca reducir al mínimo la presencia de agua en la reacción.

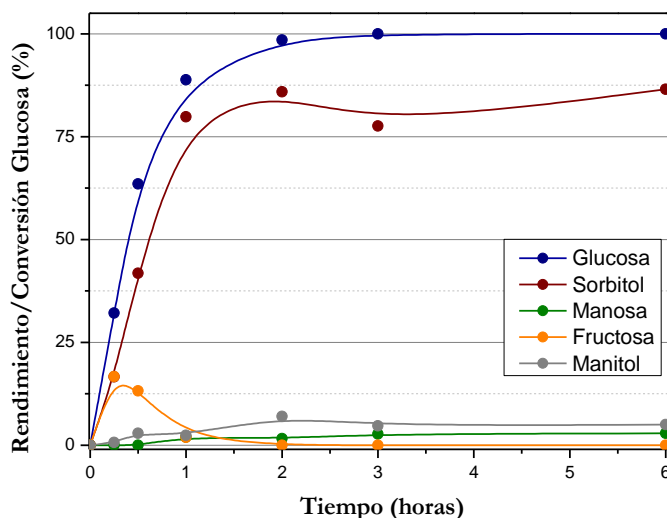


Figura 45. Rendimientos y conversión para la reacción de hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) con Ni-Raney a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

Si se analiza con detalle la figura 45 se observa cómo se cumple todo lo descrito anteriormente confirmándose el esquema de reacción mostrado en la figura 44. Podemos añadir a la comentado con anterioridad que para un tiempo de 6 horas apenas se encuentra variación en los valores obtenidos de conversión de glucosa y en los rendimientos para cada uno de los productos, con lo que para un tiempo de reacción de 3 horas se habrá alcanzado el equilibrio de reacción.

1.1.1.2 Estudio de la influencia del disolvente

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de agua en el medio de reacción no favorece la segunda etapa de deshidratación del sorbitol para obtener isosorbida. Por lo tanto, se va a intentar eliminar ésta del medio de reacción. Para ello se va a ir introduciendo isopropanol como disolvente en distintas proporciones, disminuyendo la cantidad de agua e, incluso, eliminándola del medio, para estudiar la viabilidad de la reacción. Se han llevado a cabo tres ensayos con distintas mezclas isopropanol/agua donde se han variado las proporciones,

utilizando una concentración de glucosa en disolución de 250 mg/mL y a diferentes tiempos de reacción. Las disoluciones que se han preparado de isopropanol/agua son 1/1, 3/1 y por último una disolución de isopropanol puro siendo todas estas de 80 mL de volumen total.

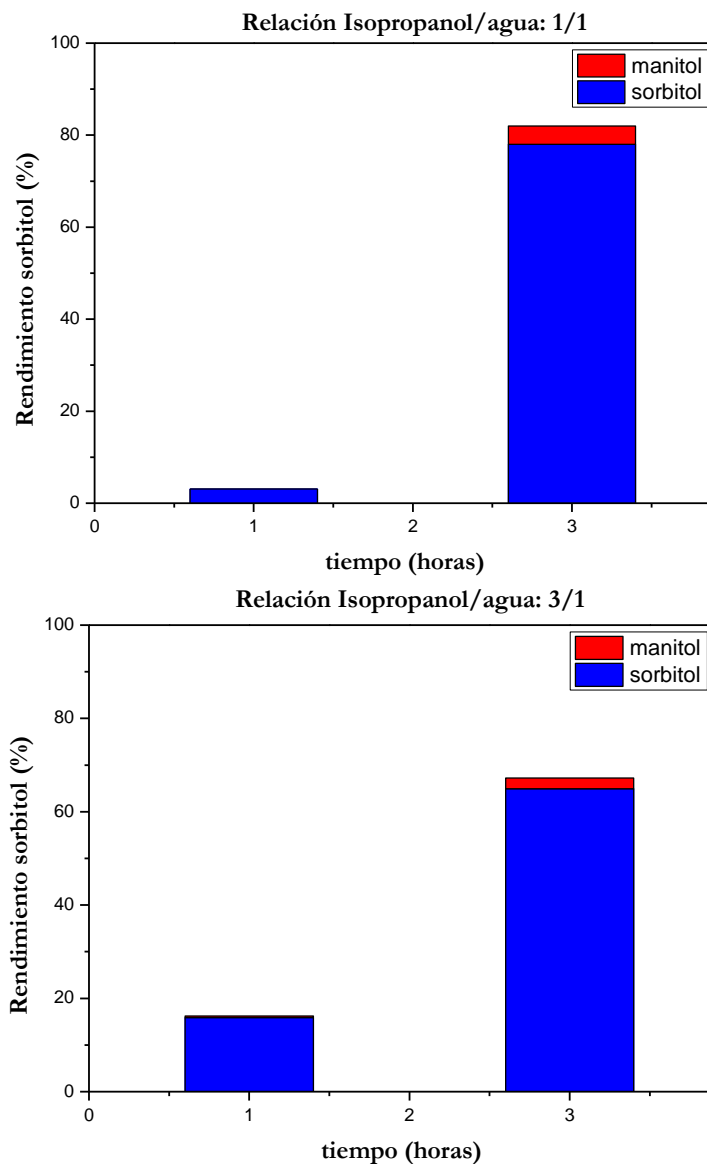


Figura 46. Rendimientos de sorbitol y manitol para una conversión de glucosa total (en todas las medidas la conversión supera el 99,5%) en la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) utilizando como disolvente una mezcla isopropanol/agua (1/1 y 3/1) con Ni-Raney a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

A la vista de los resultados mostrados en la figura 46 se puede afirmar que con ambas disoluciones se consiguen buenos valores de rendimiento hacia sorbitol después de 3h de reacción, aunque al aumentar la proporción de isopropanol en la mezcla no mejoran los rendimientos obtenidos. Comparando estos resultados con los obtenidos para la reacción en la que como disolvente se utilizaba solamente agua podemos destacar que el rendimiento hacia sorbitol a tiempos cortos es sensiblemente más bajo, sin embargo a tiempos largos estos valores se igualan con ambos tipos de disoluciones.

En el tercer ensayo se utilizó como disolvente isopropanol puro (en ausencia de agua). Esto supuso una novedad en las muestras obtenidas ya que el medio de reacción estaba formado por dos fases distintas, una fase líquida y una fase sólida, por lo que se tuvieron que analizar ambas fases por separado. La existencia de una fase sólida se debe a que la glucosa y, en especial, el sorbitol presentan una baja solubilidad en isopropanol, permaneciendo en forma predominantemente sólida. Para poder analizar esta fase sólida tuvo que ser previamente disuelta en agua. Por otra parte, cabe indicar que en el análisis de HPLC la señal del isopropanol enmascara el pico correspondiente a la manosa, ya que el tiempo de retención de ambos compuestos es el mismo, por lo que ésta no ha podido ser cuantificada en estos experimentos.

Tabla 28. Conversión de glucosa y rendimientos de sorbitol y manitol para la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) utilizando como disolvente isopropanol con Ni-Raney a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

Fase	Glucosa (mg/ml)	Sorbitol (mg/ml)	Manitol (mg/ml)
Líquida	0,5	9,2	0
Sólida	0,5	74,7	5,3

Analizando los datos que muestran la tabla 28 podemos afirmar, como era de esperar, que la composición de las dos fases es muy distinta. La fase líquida, en su mayor parte isopropanol, muestra bajas concentraciones tanto de glucosa como de sorbitol, debido a que la solubilidad que presentan estos azúcares en el medio es relativamente baja. Sin embargo, analizando la fase sólida, ésta presenta una elevada concentración de azúcares, y los polioles generados, principalmente sorbitol y en menor medida manitol. Como se puede ver, en ambas fases la concentración de glucosa presente es muy reducida por lo que se puede afirmar que la conversión de la glucosa es prácticamente total.

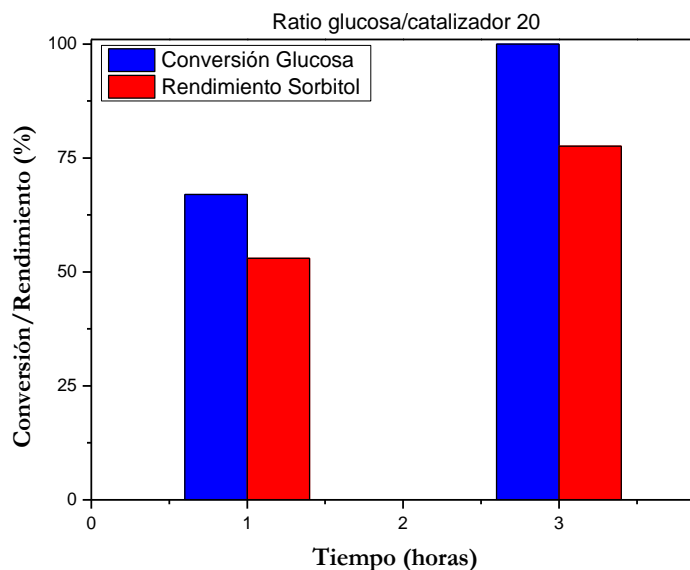
Por otra parte, como no se pudieron analizar todos los compuestos en ambas fases (por el enmascaramiento en los cromatogramas con la señal del isopropanol), no se han podido cerrar los balances de materia. No obstante, el compuesto de mayor interés es el sorbitol, y se ha podido comprobar que la concentración y rendimientos de éste son altos. Por tanto, se pueden dar por válidos los resultados obtenidos. Es decir, la reacción se puede llevar a cabo incluso en isopropanol puro,

si bien operativamente presenta el gran inconveniente de tener una fase solida lo cual complica considerablemente el trabajo.

Por lo tanto, estos ensayos analíticos han demostrado que un disolvente compuesto por una mezcla isopropanol/agua, o incluso isopropanol puro, es válido para llevar a cabo la hidrogenación de glucosa para obtener sorbitol. Sin embargo, a medida que la disolución aumenta su proporción de isopropanol, la formación de sorbitol se ve desfavorecida

1.1.1.3 Estudio de la influencia de la cantidad de catalizador

La última variable estudiada ha sido la relación entre la cantidad de catalizador utilizado y la masa de glucosa. Se han realizado estudios empleándose distintas proporciones glucosa/catalizador. Para ello se ha mantenido la concentración de glucosa y se ha modificado la cantidad de catalizador empleada (1, 0,5 y 0,25 gramos) dando lugar a relaciones máxicas glucosa/catalizador de 20, 40 y 80, respectivamente.



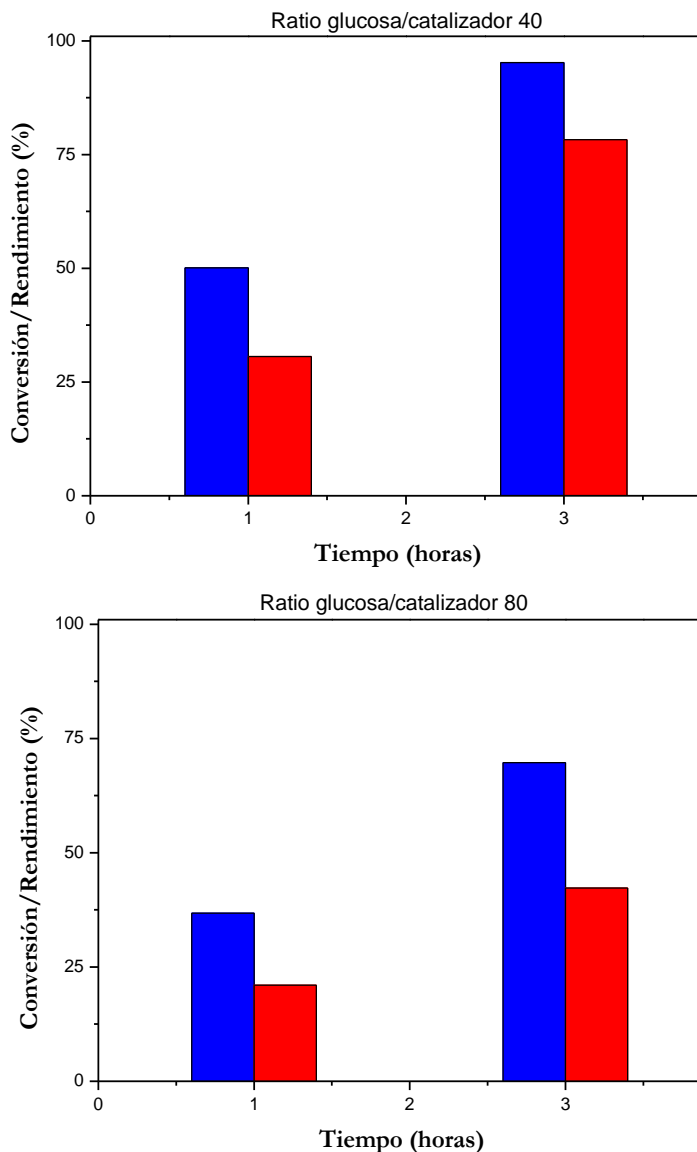


Figura 47. Conversión de glucosa y rendimiento de sorbitol para la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) con distintas relaciones glucosa/catalizador (Ni-Raney) a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

Como se puede observar, a medida que aumenta la cantidad de catalizador presente en el medio de reacción, la conversión de glucosa se hace mayor, siendo esta diferencia más pronunciada entre los ratios glucosa/catalizador 20 y 80. Para tiempos de 3 horas, el rendimiento a sorbitol de las dos reacciones con menor ratio presenta unos valores similares. El valor óptimo de la ratio glucosa/sorbitol por tanto respondería, más que al rendimiento de reacción, al óptimo económico entre cantidad de catalizador y producción de sorbitol.

I.1.2 Estudio cinético de la reacción catalizada por Ni-Raney

Un nuevo parámetro que permite comprobar que los experimentos llevados a cabo con este catalizador se ajustan a los valores obtenidos en trabajos previos y que por lo tanto el sistema de reacción es el adecuado, es evaluar la cinética del proceso. Para ello se han utilizado los experimentos con la concentración de glucosa de 250 mg/mL, analizando la evolución del sistema a distintos tiempos. En base a la bibliografía existente, se ha aplicado un modelo cinético potencial para ajustar los datos experimentales. Para determinar el orden de reacción se han realizado tres ajustes para seleccionar el más adecuado (órdenes de reacción 0, 1 y 2). El mejor ajuste es el obtenido para la cinética potencial de orden 1, cuya representación se incluye a continuación en la figura 48. Este dato coincide con lo publicado en bibliografía, donde habitualmente se atribuye al sistema una cinética de orden 1 respecto a la glucosa^{190,191}.

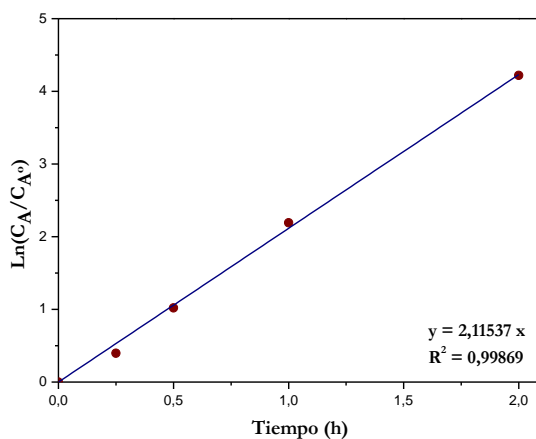


Figura 48. Ajuste cinético para la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) con Ni-Raney a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

Por tanto, la constante cinética obtenida a 150°C es 2,11 h⁻¹. El efecto de la concentración de hidrógeno quedaría englobado dentro de la constante cinética, ya que se ha trabajado con un elevado exceso del mismo (presión constante de 40 bar).

Después del estudio del comportamiento del catalizador Ni-Raney en la hidrogenación de la glucosa para la obtención de sorbitol, se ha podido corroborar su eficacia, en coincidencia con los numerosos trabajos previos publicados, y confirmando la razón de su empleo a nivel industrial. Sin embargo, este material presenta una desventaja que puede ser significativa, como es la elevada lixiviación metálica que sufre durante los procesos de reacción, lo cual genera una contaminación del producto obtenido y obliga a la inclusión de etapas posteriores de purificación.

I.2 Hidrogenación de glucosa con catalizadores con rutenio

Una vez puesto en marcha el sistema de reacción y análisis aplicables a este tipo de transformación con el catalizador comercial de tipo Ni-Raney, y como alternativa al mismo para minimizar el problema de lixiviación metálica, se ha llevado a cabo el estudio con los catalizadores de rutenio sintetizados. En bibliografía existen numerosos estudios con metales diferentes al Ni para llevar a cabo la hidrogenación de la glucosa¹⁹², entre los que podemos destacar el platino y el rutenio, o sus aleaciones^{87,193,194}. En dichos estudios se confirma que el rutenio es uno de los metales más activos para la hidrogenación de la glucosa y, por lo tanto, una alternativa eficaz a los catalizadores basados en níquel¹⁸⁹. Un factor determinante en el rendimiento catalítico obtenido de las fases activas de rutenio en la hidrogenación de la glucosa es el soporte del catalizador, ya que éste no solo condiciona la dispersión de la fase metálica^{14,195}, sino también algunas otras propiedades, como la estabilidad o incluso la selectividad hacia el producto de reacción deseado. En este sentido, en bibliografía se ha descrito una gran variedad de soportes sólidos que incluyen diferentes tipos de zeolitas, carbones, resinas poliméricas, sílices mesoestructuradas u óxidos metálicos, para la síntesis de los catalizadores con centros activos metálicos de rutenio^{86,88,92,196–200}. Cada tipo de soporte presenta una serie de ventajas e inconvenientes. Los materiales silíceos presentan buenas propiedades superficiales, pero sin embargo muestran una baja estabilidad en condiciones hidrotérmicas y sufren procesos de sinterización metálica^{201,202}. Los óxidos metálicos, como el TiO_2 , el ZrO_2 o el HfO_2 , que también se han utilizado como soportes del rutenio en reacciones de hidrogenación, generalmente muestran una alta estabilidad en medios acuosos, pero pobres desarrollos superficiales. Además, hay constancia de que estos óxidos metálicos tienen la capacidad de dispersar las partículas de rutenio²⁰³, además de presentar una elevada resistencia al envenenamiento por metales^{203,204} y a la sinterización²⁰⁵ en medios acuosos. En este contexto, los materiales mesoestructurados de tipo silíceo, como el SBA-15, funcionalizados superficialmente con ZrO_2 , muestran unas excelentes propiedades como posibles soportes de catalizadores de hidrogenación, ya que combinan las propiedades de la sílice mesoestructurada (excelentes propiedades superficiales, con una estructura porosa abierta de alta accesibilidad) y la excelente estabilidad que proporciona el ZrO_2 en medio acuoso y su capacidad para dispersar las fases metálicas activas.

Por lo tanto, el siguiente paso de la presente Tesis Doctoral es la preparación de materiales tipo SBA-15 funcionalizados con circonio que son impregnados con distintas proporciones de rutenio para ser utilizados en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol. La combinación de diferentes cargas de rutenio, junto con diferentes procedimientos de preparación, se ha empleado para ajustar las propiedades catalíticas de materiales de Ru-Zr-SBA-15, buscando incrementar la actividad catalítica y una mayor estabilidad de las especies activas en el proceso de hidrogenación de glucosa.

I.2.1 Catalizador SBA-15 Ru

El primer catalizador sintetizado se ha basado en el soporte silíceo SBA-15 impregnado con distintas proporciones de rutenio. Se ha seleccionado este material como punto inicial en el desarrollo del catalizador por la facilidad en la obtención del material SBA-15 y para determinar en primer lugar la conveniencia en el uso de un soporte mesoestructurado con alto desarrollo superficial.

I.2.1.1 Caracterización

Las propiedades superficiales del material SBA-15 utilizado como soporte, así como las de los materiales resultantes de la impregnación de rutenio, se recogen en la tabla 29. A la vista de los resultados obtenidos, podemos afirmar que todos los catalizadores impregnados con rutenio muestran unas propiedades estructurales y superficiales similares al soporte SBA-15 de partida. Por lo tanto, el proceso de impregnación del metal no modifica significativamente las propiedades texturales o la estructura del soporte. En concreto, la superficie específica B.E.T. sufre una leve disminución a medida que aumenta la proporción de metal añadida, lo cual se explica debido a que al aumentar la cantidad del metal disminuye la superficie del soporte expuesta en el análisis de adsorción-desorción de nitrógeno, y como consecuencia se produce una ligera disminución en el área B.E.T.

Tabla 29. Propiedades superficiales del soporte SBA-15 y de los catalizadores sintetizados derivados.

Soporte/ Muestra	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{up}^b (m^2/g)	V_{Total}^c (cm^3/g)	V_{up}^d (cm^3/g)	d_{100}^e (nm)	D_p^f (nm)
SBA-15	412	106	0,738	0,050	9,6	7,9
S1	396	104	0,724	0,051	9,5	7,7
S2	375	102	0,687	0,050	9,4	7,9
S3	354	98	0,611	0,049	9,3	7,8

^a Superficie específica B.E.T.; ^b Superficie de microporos; ^c Volumen total de poros; ^d Volumen de microporos; ^e Espaciado interplanar; ^f Diámetro medio de poro.

Otro hecho que cabe destacar es la correcta impregnación del metal, ya que mediante el análisis llevado a cabo con la técnica de ICP-OES se ha podido determinar la cantidad de metal presente en las muestras y estos valores no difieren excesivamente del valor teórico deseado. Los resultados obtenidos para el porcentaje de rutenio impregnado, así como los valores de superficie media de metal, diámetro medio de cristal y dispersión metálica se muestran en la tabla 30.

Tabla 30. Propiedades metálicas resultado del proceso de impregnación con distintas proporciones de rutenio para el soporte SBA-15.

Soporte/Muestra	%Ru ^a (%m)	Ru (%m)	S _{Ru} ^b (m ² /g)	D _{Ru} ^c (%)	D _c ^d (Å)
SBA-15	-	-	-	-	-
S1	1	0,9	0,8	22	60
S2	2,5	2,4	2,0	23	60
S3	5	4,8	3,3	18	74

^a Contenido teórico de rutenio; ^b Superficie media de rutenio por gramo de muestra; ^c Dispersión del rutenio; ^d Diámetro medio cristal de rutenio.

En la figura 49 se recogen las isothermas correspondientes al análisis de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte SBA-15 y de los distintos catalizadores sintetizados mediante la impregnación de las distintas proporciones de rutenio. Como se ha comentado antes a partir de los datos numéricos de área superficial, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno demuestran que la incorporación de rutenio provoca una ligera modificación de las propiedades texturales del soporte de partida, SBA-15, cuya variación principal se centra en el volumen de los mesoporos de las muestras. Sin embargo, la alta coincidencia de las isothermas presentadas en formato normalizado, donde existe una superposición casi completa de las isothermas para cada uno de los distintos catalizadores sintetizados, independientemente del contenido de metal, sugiere que la incorporación de rutenio se produce de forma homogéneamente distribuida, además de que el aumento en el contenido metálico no conduce a un bloqueo de poros significativo. Por lo tanto, se espera una distribución del metal homogénea a lo largo de la superficie de los materiales mesoestructurados, por lo que puede considerarse una primera prueba de que se ha logrado una alta dispersión del metal impregnado.

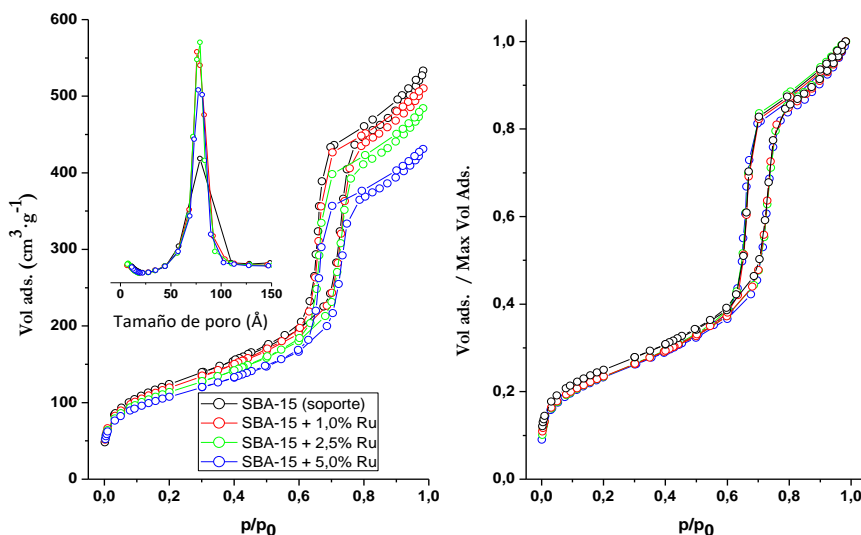


Figura 49. Análisis de fisiorción de nitrógeno realizado en el soporte SBA-15 y en los catalizadores derivados impregnados con rutenio mostrando las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y las isotermas relativas normalizadas.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) obtenidos a bajo ángulo (hasta $2\theta = 5^\circ$) confirman que la estructura hexagonal característica del material SBA-15 se encuentra presente en todos los catalizadores de rutenio que han utilizado este compuesto como soporte. Como queda reflejado en la figura 50 (izquierda), en todas las muestras se encuentran las difracciones atribuibles a los espaciados interplanares de la estructura hexagonal plana típica de la topología SBA-15 ($pm6c$). Estas difracciones permanecen casi inalteradas después de la incorporación del rutenio, aunque las difracciones de ordenamiento a largo alcance (110 y 200) se vuelven menos intensas. Estos resultados confirman que la incorporación del rutenio no provoca una distorsión significativa en la estructura de los materiales respecto a la del soporte de partida.

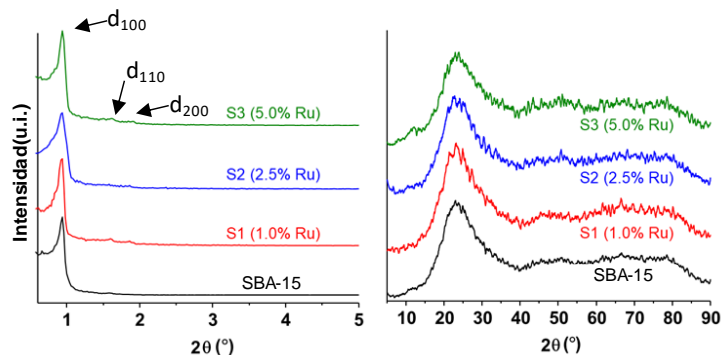


Figura 50. Patrones de difracción de rayos X registrados para el soporte SBA-15 y sus derivados impregnados con distintas proporciones de rutenio a valores de bajo y alto ángulo.

De nuevo en la figura 50 (derecha) quedan reflejadas las difracciones del material SBA-15, el cual se utiliza como referencia, y los distintos materiales funcionalizados con rutenio después de su reducción, para valores de alto ángulo (hasta $2\theta = 90^\circ$). Para dichas muestras cabe destacar la presencia de un pico ancho ubicado a $2\theta = 15-25^\circ$, que está asociado con el halo amorfo del material SBA-15. Este hecho, junto con la ausencia de difracciones correspondientes a dominios cristalinos de rutenio, que deberían aparecer a $2\theta = 38,8^{\circ 206}$, sugiere que la presencia de dominios grandes de Ru^0/RuO_2 en estos catalizadores es muy reducida y/o con partículas aparentemente bien dispersas. Por lo tanto, parece que la elección del método de impregnación del rutenio mediante humedad incipiente de los soportes mesoporosos SBA-15 conduce a una buena dispersión del del metal. Estos resultados muestran una correlación con los valores obtenidos de dispersión y tamaño de cristal del rutenio hallados mediante el análisis de quimisorción de hidrógeno (ver tabla 30).

Para continuar con el análisis estructural y superficial de los distintos compuestos, se han analizado las muestras mediante la técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM) representadas en la figura 51. Con esta técnica podremos comprobar que la estructura del soporte, SBA-15, es la correcta, típica estructura hexagonal de panal de abeja, además de verificar la existencia de partículas pequeñas de rutenio distribuidas homogéneamente, lo cual es un nuevo indicio de que el proceso de impregnación del metal en el soporte ha sido el adecuado.

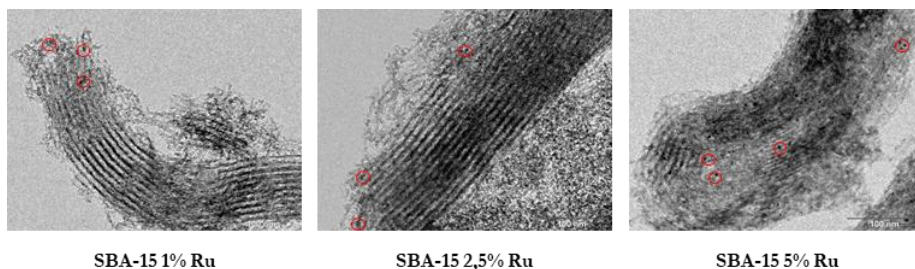


Figura 51. Imágenes TEM para el soporte SBA-15 impregnado con distintas proporciones de rutenio. Barra de escala = 100 nm.

En la figura 52 se muestran las micrografías, tomadas mediante SEM, de las distintas muestras de SBA-15 impregnadas con rutenio. En éstas, a diferencia de las imágenes obtenidas mediante TEM, se obtiene poca información ya que no se pueden distinguir las partículas de rutenio incorporadas al soporte, ni la estructura característica del soporte en sí. Únicamente se refleja la semejanza entre la morfología de las tres imágenes, algo positivo ya que corrobora adicionalmente que la estructura del soporte no se ha visto afectada durante el proceso de impregnación. No obstante, el análisis SEM incorpora también los resultados de *element mapping*, es decir un mapeo que muestra los elementos químicos mayoritarios que configuran la muestra de la imagen seleccionada. Esto permite

evaluar de una forma cualitativa y limitado a nivel de superficie externa, la dispersión de los diferentes elementos en el seno de la muestra.

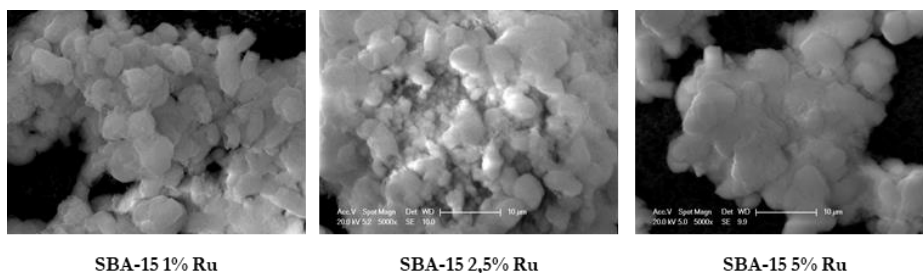


Figura 52. Imágenes SEM para el soporte SBA-15 impregnado con distintas proporciones de rutenio.

Los resultados obtenidos mediante este tipo de análisis, reflejados en la figura 53, demuestran la presencia mayoritaria de silicio y oxígeno, en azul y rojo respectivamente, lo que es completamente lógico ya que la composición química del material SBA-15 está formada por SiO_2 . Además, en las tres muestras analizadas aparecen átomos homogéneamente dispersos de rutenio, en amarillo, lo que demuestra su correcta incorporación al material tras la impregnación. Además, en este caso, de nuevo de forma cualitativa, se correlaciona la cantidad de rutenio teóricamente incorporada al material con la intensidad de zonas coloreadas en amarillo, siendo la mayor intensidad de zonas amarillas la correspondiente al material con un 5% en peso de rutenio.

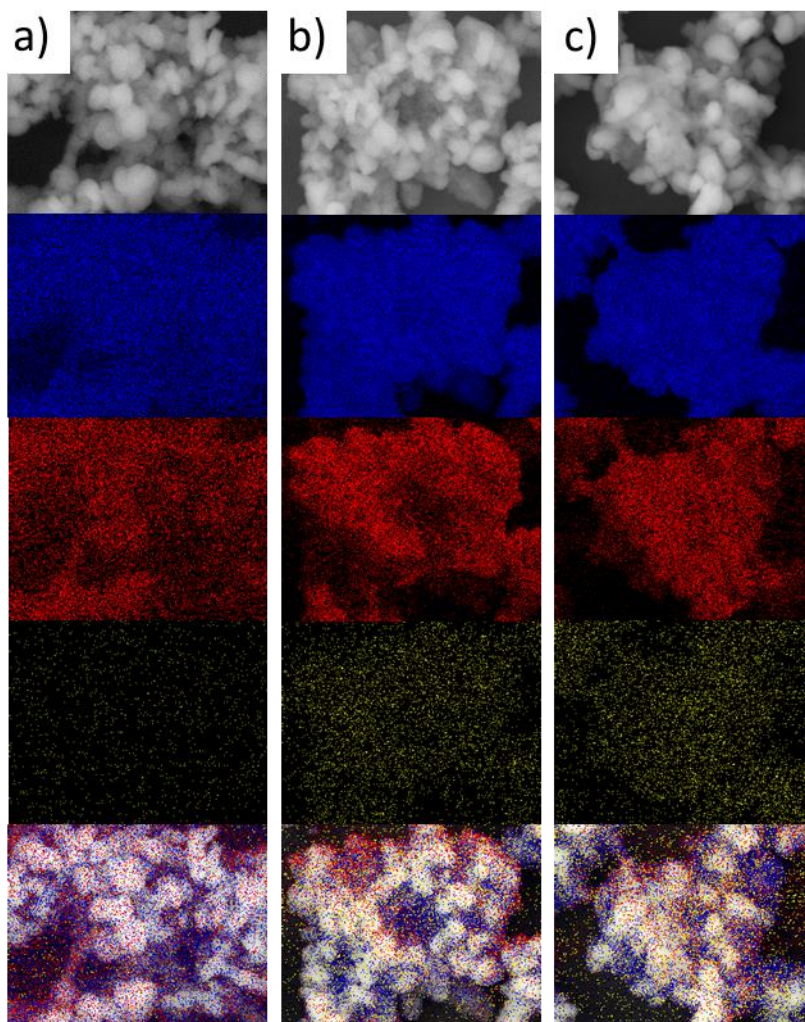


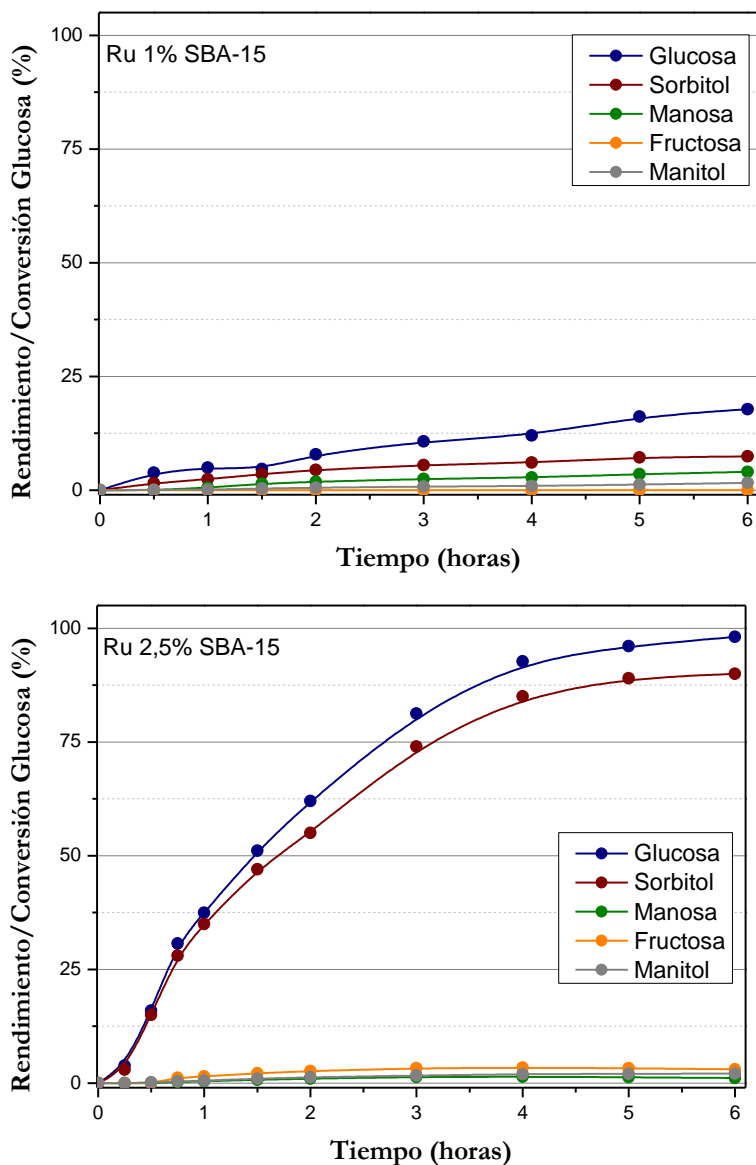
Figura 53. Imágenes obtenidas mediante la técnica SEM aplicando el método de análisis *element mapping* en el que se muestran los átomos de silicio (azul), los átomos de oxígeno (rojo) y los átomos de rutenio (amarillo) para las muestras: a) SBA-15 1% Ru, b) SBA-15 2,5% Ru y c) SBA-15 5% Ru.

1.2.1.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados

Una vez realizada la caracterización de los distintos catalizadores de rutenio preparados a partir de SBA-15 como soporte, con distintas proporciones de rutenio, se ha evaluado su actividad en la hidrogenación de glucosa a sorbitol. Para ello se ha estudiado la influencia de variables de preparación del catalizador, tales como la cantidad de metal impregnado en el soporte, o de variables operacionales, tales como el efecto de la temperatura de la reacción. Por último, se ha evaluado la estabilidad del catalizador después de un uso y su capacidad de reutilización.

I.2.1.2.1 Estudio de la influencia de la carga de rutenio incorporado

Una de las variables más importantes a estudiar en la preparación de un catalizador es la cantidad de fase activa, esto es, en el caso bajo estudio la cantidad de metal incorporado. En la figura 54 se muestran los resultados de actividad catalítica obtenidos con los materiales impregnados con distintas proporciones de rutenio, que han sido ensayados bajo las siguientes condiciones de reacción: concentración de glucosa 215 mg/mL con 150 mg de catalizador con una presión de 40 bar de H₂ a una temperatura de 150°C durante un tiempo de reacción de 6 horas.



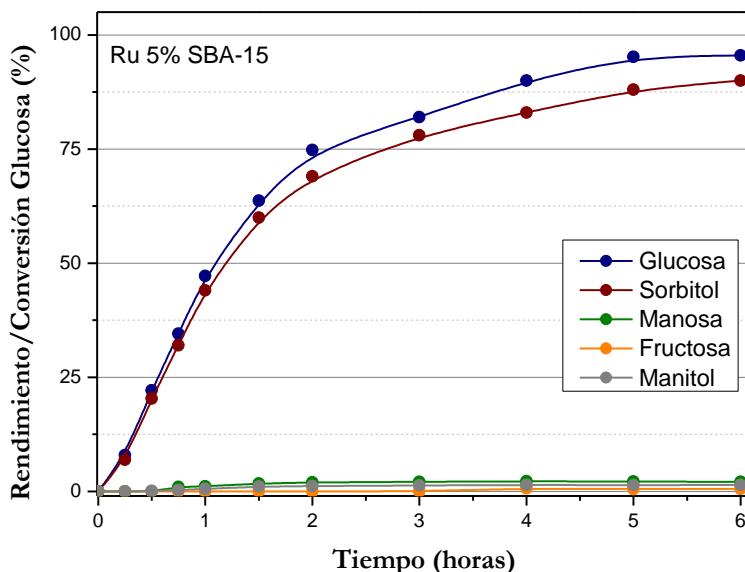


Figura 54. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa y manitol y conversión de glucosa para la hidrogenación de glucosa (215 mg/mL) con SBA-15 Ru (1, 2,5 y 5%) a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

A partir de la figura anterior, resulta evidente que la cantidad de metal presente en el catalizador es una variable fundamental de cara al rendimiento de sorbitol obtenido. Así, para el catalizador SBA-15 Ru 1%, tanto la conversión de glucosa como el rendimiento hacia sorbitol muestran unos valores por debajo del 20%. Sin embargo, estos valores aumentan hasta valores cercanos al 100% de conversión de glucosa y cercanos al 90% de rendimiento de sorbitol para los materiales con mayor carga metálica. Este hecho demuestra que la presencia de una carga mínima de centros activos metálicos de rutenio es fundamental para que pueda tener lugar la hidrogenación de la glucosa. Otro aspecto importante es que con las dos cargas más elevadas de rutenio ensayadas (2,5 y 5%) se alcanzan valores similares de conversión y rendimiento después de 6 horas de reacción. Sin embargo, con el catalizador SBA-15 Ru 5% se aprecia una cinética ligeramente más rápida, con valores más altos para tiempos cortos de reacción, demostrando ser el catalizador más eficiente. Obviamente, este resultado es debido a la cantidad de centros activos metálicos, mayor en este material, por lo que en él se producirán un mayor número de procesos de hidrogenación de la molécula de glucosa por unidad de tiempo.

Como conclusión puede afirmarse que la cantidad de metal soportado en el catalizador es una variable fundamental en el correcto desarrollo de la hidrogenación de glucosa. Así, una proporción del 1% de rutenio en el material es insuficiente para llegar al objetivo final deseado. Otro aspecto importante que cabe destacar es la “limpieza” con la que transcurre la reacción con el catalizador SBA-15 Ru (1, 2,5 y 5%), ya que la formación de especies secundarias en todos los casos

es prácticamente nula, lo cual es una clara ventaja con respecto al catalizador de Ni-Raney discutido anteriormente. La presencia de un menor número de reacciones secundarias se debe a que el soporte SBA-15 impregnado con rutenio presenta una acidez reducida que previene la formación de fructosa y de manosa, y por tanto la formación de manitol por hidrogenación de éstas.

1.2.1.2.2 Estudio de la estabilidad del catalizador

Un aspecto importante a la hora de seleccionar un catalizador heterogéneo adecuado para una reacción química determinada es, después de haber comprobado su eficacia en dicha reacción, analizar su comportamiento en usos sucesivos, es decir evaluar si la estabilidad del catalizador garantiza una reutilización adecuada.

Para recuperar el catalizador después de su primer uso en reacción se ha filtrado el medio de reacción y, a continuación, éste se ha sometido a tres lavados con agua a temperatura ambiente para eliminar los residuos de los azúcares y polioles obtenidos que pudieran quedar retenidos sobre su superficie. Una vez lavado y secado, el catalizador vuelve a ser utilizado en un nuevo ensayo catalítico. Los resultados de este estudio se muestran en la tabla 31.

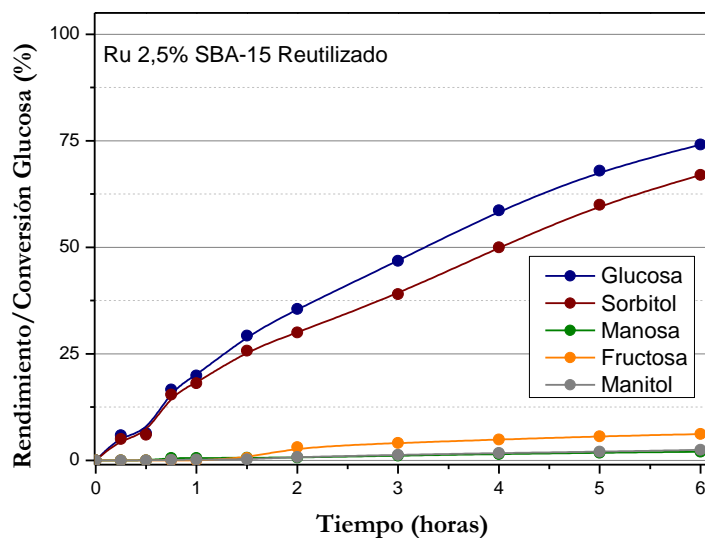
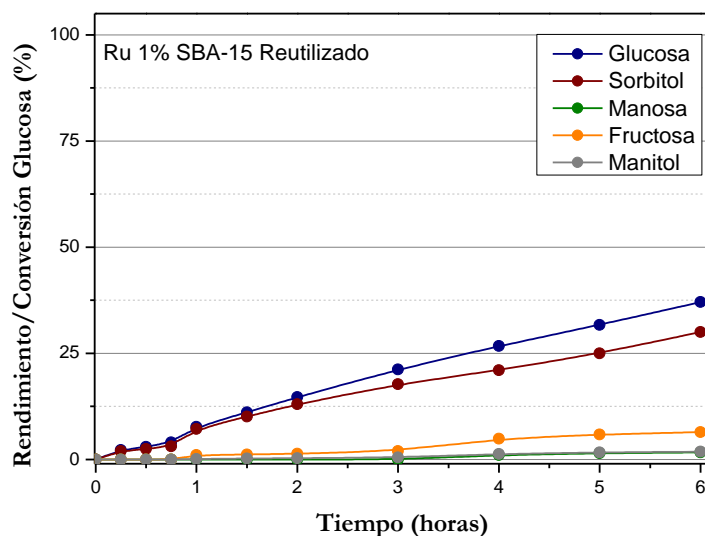
Tabla 31. Comparación entre los resultados experimentales obtenidos de conversión de glucosa y rendimiento a sorbitol para el catalizador SBA-15 Ru (1, 2,5 y 5%) fresco y reutilizado a 150°C y a una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo de 6 horas.

% de Ru	SBA-15 Ru					
	1		2,5		5	
Código	S1		S2		S3	
Resultado (%)	Fresco	Reutilizado	Fresco	Reutilizado	Fresco	Reutilizado
Conversión Glucosa	17,8	37,1	98,1	74,1	95,5	97,4
Rendimiento Sorbitol	7,4	30,2	90,0	67,0	90,1	88,0

En la figura 55 se muestra el desarrollo de los resultados de reacción desde el tiempo cero hasta el final de reacción a las 6 horas. Para el material SBA-15 Ru 1% se aprecia cómo los valores de conversión y de rendimiento crecen de forma lineal con el tiempo hasta los valores máximos alcanzados a las 6 horas. Es destacable señalar que los resultados obtenidos del catalizador reutilizado muestran una evidente mejoría con respecto a los obtenidos con el catalizador fresco, lo que representa un comportamiento anómalo. En el caso del catalizador SBA-15 Ru 2,5% se aprecia una evolución lineal de los valores de conversión y de rendimiento con el tiempo, lo que demuestra que el tiempo de operación está lejos del de conversión total, es decir, 6 horas no es suficiente para que tenga lugar la conversión completa de la glucosa, lo que sí ocurría con el catalizador fresco. Con respecto al último material analizado, SBA-15 Ru 5%, al comparar los resultados mostrados en la tabla 31 se observa que los valores de conversión de glucosa y de rendimiento hacia sorbitol son similares para el material fresco y el reutilizado. Sin embargo, si nos fijamos en el desarrollo de la reacción, mostrado en las figuras 54 y 55, se aprecia cómo la pendiente inicial del material fresco es más pronunciada,

por lo que se alcanzan los valores máximos de las dos variables estudiadas a tiempos más cortos que para el material reutilizado. Es decir, el material reutilizado presenta una cinética ligeramente más lenta.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que, salvo en el caso del material SBA-15 Ru 1% que presenta una clara anomalía, los materiales reutilizados pierden actividad con respecto al material fresco, lo que puede deberse a un proceso de sinterización de las partículas metálicas. Dicho proceso da lugar a una reducción del número de centros activos metálicos accesibles en el catalizador, lo que llevaría asociada la disminución de la actividad del catalizador observada.



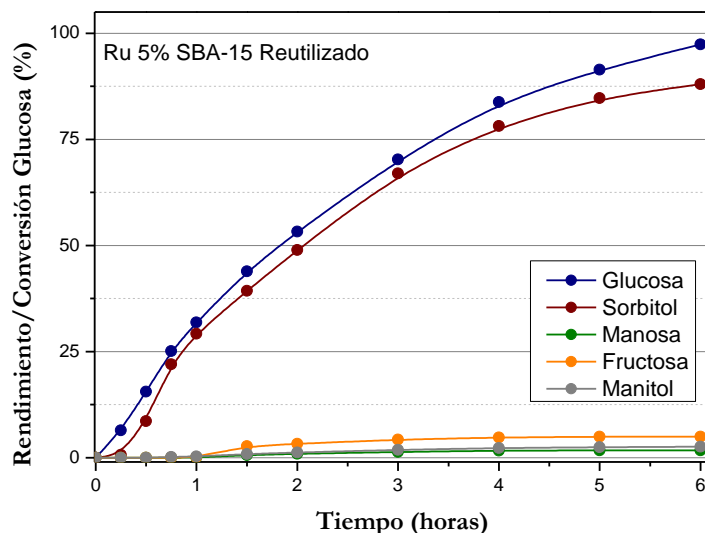


Figura 55. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa y manitol y conversión de glucosa para la reacción de hidrogenación de glucosa (215 mg/mL) con SBA-15 Ru (1, 2,5 y 5%) reutilizado a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.

Para dar una explicación a los resultados obtenidos, se ha llevado a cabo el análisis de los materiales reutilizados mediante difracción de rayos X. El material con la menor proporción de rutenio no ha sido analizado debido a las anomalías que presentaba, además de ser el material de menor interés ya que mostraba los peores rendimientos catalíticos. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 56. Para el material SBA-15 impregnado con 2,5% de rutenio se aprecian difracciones atribuibles a Ru⁰ (JCPDS 6-663) y RuO₂ (JCPDS 43-1072), con picos presentes en $2\theta = 25,8^\circ, 43,7^\circ, 53,9^\circ, 56,3^\circ, 63,4^\circ, 68,9^\circ, 77,3^\circ$ y $84,7^\circ$. Para el material SBA-15 impregnado con 5% de rutenio de nuevo se aprecian difracciones atribuibles a Ru⁰ y RuO₂, con picos presentes en $2\theta = 38,8^\circ, 43,7^\circ, 55,9^\circ, 69,5^\circ, 77,7^\circ$ y $84,7^\circ$. La ausencia de estos picos en el material fresco es un síntoma inequívoco de que durante la reacción catalítica se produce la formación de conglomerados de las partículas metálicas y la formación de sus correspondientes óxidos, motivo por el cual el rendimiento disminuye. Esto es debido a la disminución del número de centros activos metálicos disponibles para promover la reacción de hidrogenación.

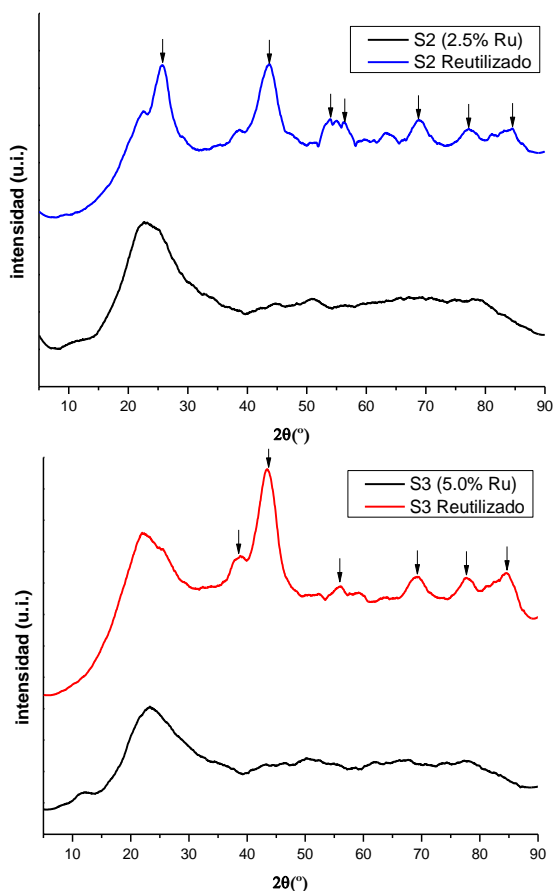


Figura 56. Patrones de difracción de rayos X registrados para los materiales frescos y reutilizados SBA-15 impregnados con 2,5 y 5% de rutenio a valores de alto ángulo.

I.2.2 Modificación del soporte para el incremento de la estabilidad de rutenio: Zr SBA-15 Ru y ZrO₂ SBA-15 Ru

Una vez realizados los ensayos catalíticos con los catalizadores SBA-15 Ru y habiendo comprobado la reducción en la actividad catalítica de éstos después de un uso, se ha ensayado la modificación del soporte catalítico para tratar de estabilizar la fase activa de rutenio. Para ello, se ha evaluado la incorporación de zirconio en el soporte catalítico, para determinar si ésta mejora los resultados obtenidos en la reutilización del catalizador.

I.2.2.1 Caracterización

En la tabla 32 se muestran las propiedades superficiales de los materiales en los cuales se ha modificado la composición estructural del soporte tipo SBA-15 con la incorporación de zirconio a la matriz del soporte, como es el caso de sílice dopada con Zr (Zr-SBA-15) y de sílice recubierta con ZrO₂ (ZrO₂ SBA-15). Aunque los soportes se prepararon a partir del mismo surfactante, P123, y

muestran la estructura típica de panal de abeja de los materiales de tipo SBA-15, éstos presentan diferencias superficiales notorias debido a que el procedimiento de síntesis no es el mismo para los dos soportes. Así, en el material dopado el Zr se introduce en el soporte mediante síntesis directa, por el contrario, en el material recubierto con una capa de ZrO_2 , la incorporación del Zr se realiza mediante un tratamiento post síntesis.

Tabla 32. Propiedades superficiales de los soportes Zr-SBA-15 y ZrO_2 SBA-15 y de los catalizadores sintetizados derivados que incorporan Ru.

Soporte/ Muestra	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{pp}^b (m^2/g)	V_{Total}^c (cm^3/g)	V_{pp}^d (cm^3/g)	d_{100}^e (nm)	D_p^f (nm)
Zr-SBA-15	575	132	1,246	0,059	12,9	11,0
S4	493	118	1,052	0,058	13,0	10,8
S5	477	96	1,012	0,050	13,1	11,1
S6	426	77	0,883	0,044	13,3	11,3
ZrO_2 SBA-15	339	85	0,748	0,043	8,1	6,9
S7	336	83	0,701	0,041	8,2	6,8
S8	320	84	0,666	0,041	8,2	6,9
S9	298	84	0,621	0,042	8,4	6,9

^a Superficie específica B.E.T.; ^b Superficie de microporos; ^c Volumen total de poros; ^d Volumen de microporos; ^e Espaciado interplanar; ^f Diámetro medio de poro.

En la tabla 33 se encuentran los datos relativos a la impregnación metálica de los soportes Zr-SBA-15 y ZrO_2 SBA-15 con las distintas proporciones de rutenio. Las proporciones experimentales coinciden aproximadamente con los porcentajes teóricos, con lo que se comprueba que el proceso de impregnación del metal se ha producido correctamente. El análisis conjunto de la superficie media de rutenio por gramo de muestra, la dispersión y el diámetro de cristal de rutenio confirman que la impregnación en el material de ZrO_2 SBA-15 se produce de forma más homogénea y con una menor presencia de zonas de acumulación de rutenio, por lo que sus propiedades catalíticas deberían presentar una mejora con respecto al material Zr-SBA-15.

Tabla 33. Propiedades metálicas resultado del proceso de impregnación con distintas proporciones de rutenio para los soportes Zr-SBA-15 y ZrO₂ SBA-15.

Soporte/Muestra	%Ru ^a (%m)	Ru (%m)	S _{Ru} ^b (m ² /g)	D _{Ru} ^c (%)	D _c ^d (Å)
Zr-SBA-15	-	-	-	-	-
S4	1	1,1	0,4	13	102
S5	2,5	2,4	1,0	12	112
S6	5	4,9	2,8	10	132
ZrO₂ SBA-15	-	-	-	-	-
S7	1	1,0	1,0	28	49
S8	2,5	2,5	2,0	25	54
S9	5	4,9	3,5	20	68

^a Contenido teórico de rutenio; ^b Superficie media de rutenio por gramo de muestra; ^c Dispersión del rutenio; ^d Diámetro medio cristal de rutenio.

Tal como se observa en los valores incluidos en la tabla 33, la incorporación de las distintas proporciones de rutenio sobre el soporte provoca cambios leves en las propiedades superficiales de los materiales de partida. Así, en la figura 57 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, donde se observa que la incorporación de rutenio modifica ligeramente la estructura porosa de los materiales mesoestructurados de partida, cuya variación principal se centra en el volumen de mesoporos de las muestras. Para el material Zr-SBA-15, la alta coincidencia de las isotermas relativas, donde existe una superposición casi completa de las isotermas obtenidas para cada catalizador, independientemente del contenido de metal, sugiere que la incorporación de rutenio no tiene lugar en sistemas porosos preferenciales, ni conduce al bloqueo de poros. De esta manera, se espera una distribución de metal homogénea a lo largo de la superficie de los materiales mesoestructurados, por lo que puede considerarse una primera prueba de que se ha logrado una alta dispersión de las partículas metálicas. Sin embargo, en el material ZrO₂ SBA-15, donde el proceso de incorporación de la capa de ZrO₂ se realiza post-síntesis, se observa una mayor disminución de volumen de mesoporos.

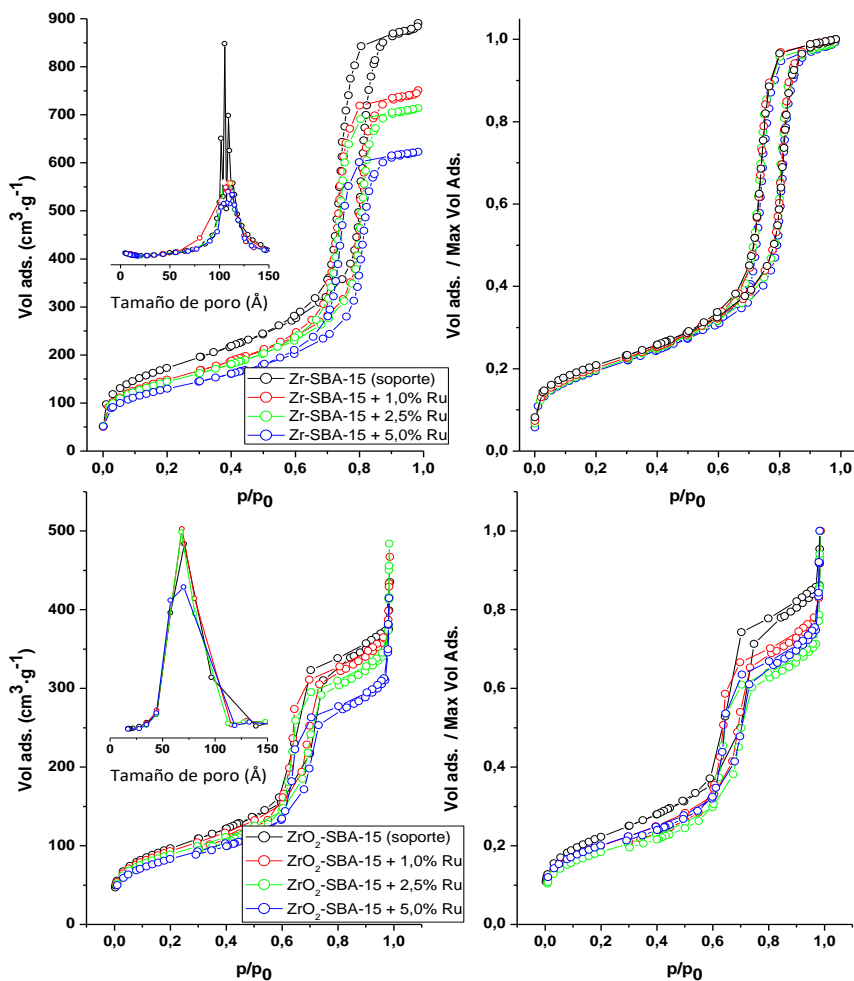


Figura 57. Análisis de fisorción de nitrógeno realizado en los soportes Zr-SBA-15 y ZrO₂ SBA-15 y en los catalizadores derivados impregnados con rutenio mostrando las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y las isothermas relativas normalizadas.

Los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo (figura 58, izquierda) confirman la existencia de una estructura hexagonal bien definida presente en todos los materiales tipo SBA-15. Todas las muestras presentan los característicos picos de difracción propios a los espaciados interplanares de la estructura hexagonal típica de la topología SBA-15. Estas difracciones permanecen casi inalteradas después de la incorporación de rutenio, aunque las difracciones de ordenamiento a largo alcance (110 y 200) pierden intensidad. Estos resultados confirman nuevamente que la incorporación de las especies de rutenio no causó una distorsión significativa en la estructura mesoscópica de los soportes.

En la figura 58 (derecha) también quedan reflejados los difractogramas a alto ángulo de los soportes Zr-SBA-15 y ZrO₂ SBA-15, así como de las distintas

impregnaciones con rutenio de éstos después de haber sometido los compuestos a procesos de reducción. Como ocurría en las muestras cuyo soporte era el material SBA-15 analizadas anteriormente, los patrones de difracción de rayos X obtenidos para estos nuevos soportes y sus materiales derivados resultantes de la incorporación del metal muestran en todos los casos la presencia de un pico ancho ubicado a $2\theta = 15-25^\circ$, que está asociado con el halo amorfo del material SBA-15. Este hecho, junto con la ausencia de difracciones características de los dominios de rutenio, que deberían estar presentes a $2\theta = 38,8^\circ$ ²⁰⁶, sugiere que la presencia de dominios de Ru^0/RuO_2 en estos catalizadores es muy reducida y con partículas metálicas muy pequeñas y, aparentemente, bien dispersas.

Para el material SBA-15 dopado con zirconio (Zr-SBA-15) utilizado como soporte (muestras S4 a S6), los patrones de difracción de rayos X de alto ángulo revelan la presencia de difracciones atribuibles a silicato de zirconio (IV), con picos presentes en $2\theta = 26,9^\circ, 35,8^\circ, 43,4^\circ, 53,1^\circ$ y $68,2^\circ$ ²⁰⁷. Este hecho es característico de estos materiales, y no está asociado a la presencia de especies de rutenio^{172,208}. De nuevo, no hay difracciones claras atribuibles a la presencia de grandes dominios de rutenio en estos catalizadores. Finalmente, cuando se usa el material SBA-15 recubierto con ZrO_2 como soporte (muestras S7 a S9), solo se observan difracciones asociadas a SBA-15 amorfo y a zirconia tetragonal (ZrO_2 (t): $30,3^\circ, 50,3^\circ, 60,3^\circ$), independientemente de la carga de rutenio. Por lo tanto, parece que la combinación del método de impregnación de humedad incipiente con la presencia de especies de Zr en soportes mesoporosos SBA-15 también conduce a una buena dispersión de la sal de rutenio, como ocurría con los materiales únicamente silíceos. Estos resultados están de acuerdo con los valores de dispersión y tamaño de cristal de rutenio obtenidos mediante el análisis de quimisorción de H_2 (ver tabla 30 y 33): los catalizadores S1-S3 (preparados a partir de SBA-15 sílicea) muestran una mayor dispersión de las partículas de rutenio y a un tamaño de cristal más bajo que los catalizadores S4-S6 (sintetizados a partir de Zr-SBA-15). Sin embargo, el uso de ZrO_2 -SBA-15 conduce a una mayor dispersión del rutenio. Esto podría ser debido a que la interacción preferencial del rutenio con los átomos de zirconio²⁰³ facilita su acumulación alrededor de las partículas de zirconio existentes en el soporte SBA-15 dopado con Zr. En el caso del soporte ZrO_2 -SBA-15, el rutenio puede interactuar con los numerosos átomos de zirconio expuestos en el revestimiento de zirconia, que cubre la superficie de los poros de la sílice SBA-15²⁰⁵, favoreciendo la dispersión de las partículas de rutenio y conduciendo a que haya una menor acumulación de átomos metálicos. Este comportamiento se refleja en los valores de tamaño de partícula metálica mostrados en las tablas 30 y 33 para cada uno de los distintos soportes impregnados con las distintas proporciones de rutenio.

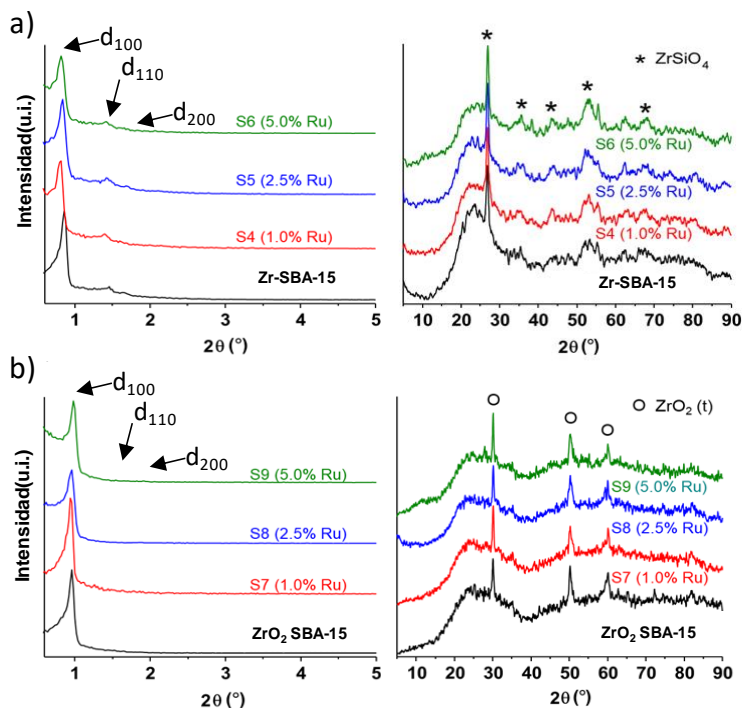


Figura 58. Patrones de difracción de rayos X registrados para los soportes: a) Zr-SBA-15 y b) ZrO_2 SBA-15 y los catalizadores derivados impregnados con distintas proporciones de rutenio a valores de bajo y alto ángulo.

En la figura 59 se muestran distintas micrografías TEM de los materiales Zr-SBA-15 y ZrO_2 SBA-15 impregnados en ambos casos con una proporción en masa de 5% de rutenio, materiales en los que la presencia de partículas metálicas es mayor y es más sencilla su visualización. Las imágenes obtenidas muestran, para ambos catalizadores, dos hechos importantes. El primero de ellos, se observa la estructura mesoporosa ordenada característica del soporte SBA-15, que concuerda con los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (figura 57) y los patrones de rayos X a bajo ángulo (figura 58). Por tanto, ni el proceso de incorporación de zirconio ni la posterior impregnación con rutenio han afectado a la característica estructura de canales longitudinales hexagonales tipo panal de abeja. En segundo lugar, en ambos catalizadores se visualizan claramente las partículas de rutenio, confirmando los resultados obtenidos mediante la quimisorción con hidrógeno (tabla 33), ya que el tamaño promedio de las partículas metálicas varía con el soporte catalítico de acuerdo con la siguiente secuencia: Zr dopada SBA-15 > sílice pura SBA-15 > SBA-15 recubierta con ZrO_2 . En conclusión, la caracterización preliminar indica que el recubrimiento de la superficie del soporte SBA-15 con una capa de zirconia conduce a una mayor dispersión de las partículas metálicas de rutenio.

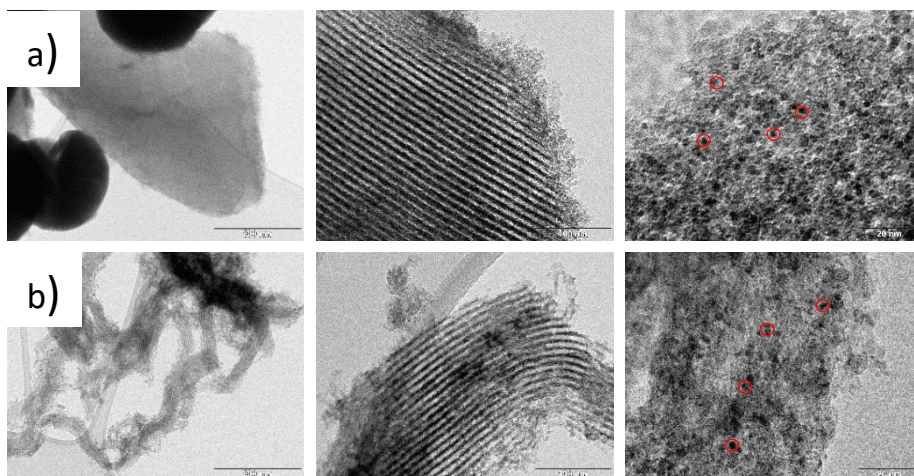


Figura 59. Imágenes TEM a una escala de 500, 100 y 20 nm para el soporte a) Zr-SBA-15 y b) ZrO₂ SBA-15 impregnado con una proporción de rutenio de 5% en masa.

La presencia de los elementos constituyentes de los distintos materiales se ha determinado mediante *element mapping* llevada a cabo mediante análisis SEM de las muestras Zr-SBA-15 Ru (figura 60) y ZrO₂ SBA-15 Ru (figura 61). De nuevo, como ocurría con las muestras SBA-15 Ru, se observa la distribución de los diferentes elementos presentes en estas muestras. Además, si nos centramos en la dispersión de las partículas metálicas de rutenio, podemos afirmar que encontramos una distribución homogénea sin observarse grandes acumulaciones metálicas, algo favorable a la hora de que la actividad catalítica sea la más elevada posible ya que habrá más centros activos metálicos accesibles. La gran novedad es la presencia de átomos de zirconio procedentes del tratamiento de los soportes. Como se ha mencionado con anterioridad, esta técnica de mapeo atómico no proporciona valores cuantitativos, pero sí una idea clara de la presencia y distribución de las diferentes especies atómicas.

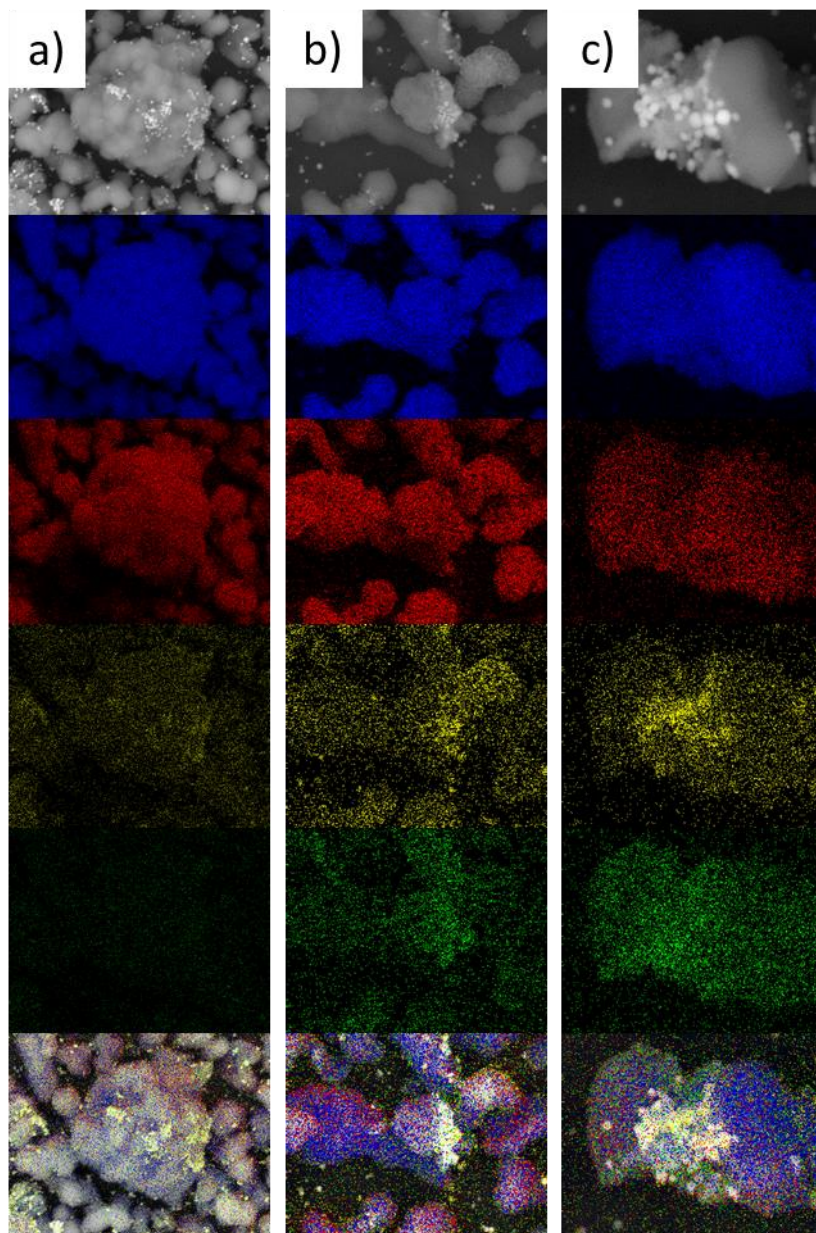


Figura 60. Imágenes obtenidas mediante la técnica SEM aplicando el método de análisis *element mapping* aplicado al soporte Zr-SBA-15 con proporciones de rutenio a) 1%, b) 2,5% y c) 5% en el que se muestran los átomos de oxígeno (azul), silicio (rojo), zirconio (amarillo) y rutenio (verde) y una imagen que muestra la superposición de todos éstos.

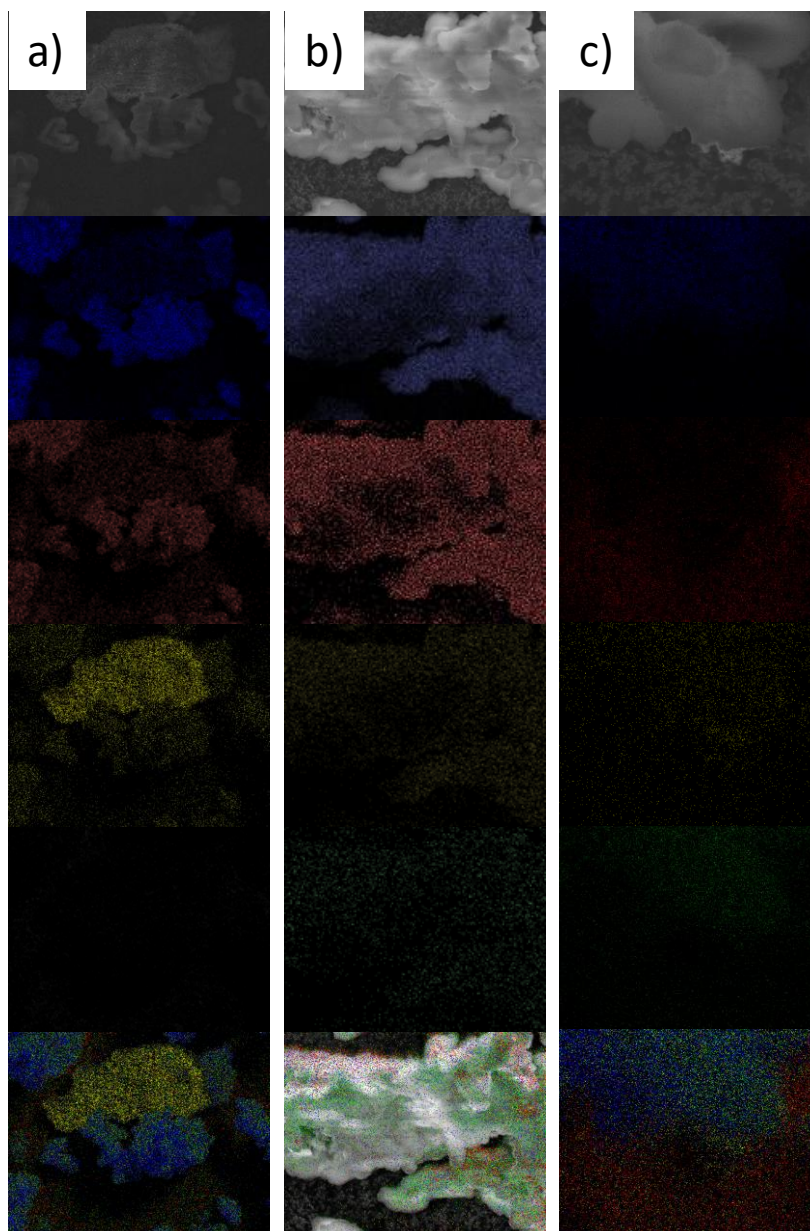


Figura 61. Imágenes obtenidas mediante la técnica SEM aplicando el método de análisis *element mapping* aplicado al soporte Zr-SBA-15 con proporciones de rutenio a) 1%, b) 2,5% y c) 5% en el que se muestran los átomos de oxígeno (azul), silicio (rojo), zirconio (amarillo) y rutenio (verde) y una imagen que muestra la superposición de todos éstos.

La figura 62 muestra los espectros XPS registrados para los distintos soportes tipo SBA-15 funcionalizados con una carga intermedia (2,5% en peso) de partículas metálicas de rutenio. Debido a la superposición del nivel C1s con el nivel Ru3d, más intenso, se han seleccionado los espectros del nivel central, Ru3p, para evaluar la especiación de los sitios Ru. Éstos se han tenido que corregir mediante

la sustracción del componente Zr3s, situado a la misma energía de enlace que el nivel Ru3p_{3/2}. En la tabla 34 se muestra la composición de la superficie (relaciones elementales) de los distintos soportes impregnados con una proporción 2,5% en peso de rutenio, así como las energías de enlace de los electrones internos calculadas para los diferentes elementos presentes en las muestras. Las proporciones atómicas de Zr:Si, Ru:Zr y Ru:Si son una consecuencia directa de la composición de los materiales y revelan la concentración de las especies de Ru y Zr en la superficie de las muestras analizadas. Este hecho resulta evidente cuando se compara la energía de enlace del nivel O1s para la muestra cuyo soporte SBA-15 ha sido recubierto con ZrO₂, ya que el 82% de los átomos de oxígeno de la superficie se atribuyen a dominios de ZrO₂. En cuanto a las energías de enlace para el nivel Zr3d_{3/2} obtenidas para el catalizador S5 (183,1 eV, dopado con Zr) y S8 (182,8 eV, recubierto con ZrO₂), las diferencias reflejan los distintos ambientes de las especies de Zr. En el caso del soporte tipo SBA-15 dopado con Zr, la mayoría de ellos son sitios aislados, altamente dispersos en la matriz de sílice, sin embargo, estos sitios aparecen como zirconia tetragonal para el catalizador SBA-15 revestido con ZrO₂.

Por otro lado, el desplazamiento del nivel Ru3p_{3/2} en las muestras S5 y S8 (Zr-SBA-15 y ZrO₂-SBA-15) hacia valores más altos, sugiere que la presencia de especies RuO_x/Ru²⁰⁹ en estos soportes es más abundante, en comparación con las muestras preparadas a partir de sílice pura SBA-15, probablemente debido a una interacción más fuerte entre el rutenio y las especies de zirconio²¹⁰.

Tabla 34. Energías de enlace de los electrones internos registradas para los materiales preparados con un 2,5% en peso de Ru impregnado en diferentes soportes tipo SBA-15.

Muestra (Soporte)	Ru:Zr (mol)	Zr:Si (mol)	Si2p (eV)	O1s (eV)	Zr3d _{5/2} (eV)	Ru3p _{3/2} (eV)
S2 (SiO ₂ -SBA-15)	0,006 (Ru:Si)	---	103,4	532,8	---	462,9
S5 (Zr-SBA-15)	0,380	0,055	103,4	532,8	183,1	463,9
S8 (ZrO ₂ SBA-15)	0,082	0,194	103,4	530,9 (82) 532,8 (18)	182,8	464,0

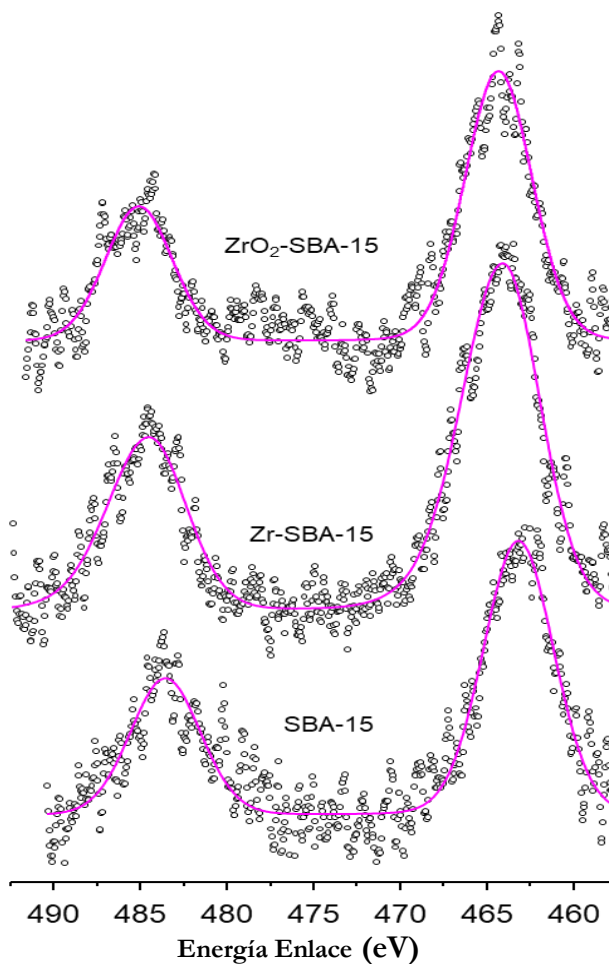


Figura 62. Espectros XPS del nivel Ru 3p registrados para los materiales preparados con un 2,5% en peso de Ru impregnado en diferentes soportes: S2 (SBA-15), S5 (Zr-SBA-15), S8 (ZrO₂-SBA-15).

1.2.2.2 Ensayos catalíticos realizados

La actividad catalítica de los catalizadores preparados se ha evaluado en la hidrogenación de glucosa a sorbitol, estudiando de forma detallada distintas variables, de síntesis de materiales, como es la carga de rutenio, la naturaleza de los soportes, y finalmente, una variable operacional de trascendencia, como es la temperatura. Por último, tal y como ya se llevó a cabo en el caso de los materiales SBA-15 Ru, se ha evaluado la estabilidad del catalizador y la actividad de éste después de su reutilización.

1.2.2.2.1 Estudio de la influencia del soporte utilizado y de la carga de rutenio incorporada

En este apartado se analizan los resultados de reacción obtenidos con los soportes Zr-SBA-15 y ZrO₂ SBA-15 funcionalizados con porcentajes 1,0, 2,5 y 5,0% en peso de rutenio (catalizadores S4 a S9) en la reacción de hidrogenación de glucosa en las condiciones de reacción descritas en el capítulo experimental. La

tabla 35 presenta los valores de conversión de glucosa y de rendimientos obtenidos en presencia de cada uno de los catalizadores después de un tiempo de reacción de 6 horas a una presión de 40 bar de H₂. Los valores obtenidos, como cabía esperar, de rendimiento de los productos derivados de la hidrogenación de la glucosa se ven afectados tanto por la naturaleza del soporte como por el contenido de rutenio del catalizador. Resulta evidente que para una carga de rutenio de 1% en peso, el catalizador que mejor se comporta es el soporte SBA-15 recubierto con ZrO₂. Esto estaría relacionado con el menor tamaño del cristal, y por tanto con una mayor dispersión de rutenio, detectado para el material SBA-15 recubierto con zirconia, lo que es uno de los factores clave que condiciona la actividad catalítica de estos materiales^{211,212}. Curiosamente, los catalizadores con el contenido más bajo de rutenio condujeron a la formación de fructosa por isomerización de la glucosa de partida, un comportamiento catalítico que no se encuentra en las muestras que tienen mayores contenidos de rutenio. Este comportamiento se ha atribuido a la presencia de sitios que se comportan como ácidos de Lewis, ya sea presente en el soporte sólido, como las especies Zr en la SBA-15 dopada con Zr y en la recubierta con ZrO₂, o provenientes de especies Ruⁿ⁺, como las observadas por XPS, hecho análogo a lo que sucede en catalizadores que contienen Pt²¹³.

Tabla 35. Valores de conversión de glucosa (215 mg/mL) y rendimientos para los soportes Zr-SBA-15 y ZrO₂-SBA-15 impregnados con rutenio (1, 2,5 y 5% en peso) para un tiempo de reacción de 6 horas a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar.

Código	Catalizador					
	Zr-SBA-15 Ru			ZrO ₂ SBA-15 Ru		
% de Ru	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Conversión glucosa	1	2,5	5	1	2,5	5
	23,1	98,4	100,0	63,7	100,0	100,0
Rendimiento	Sorbitol	8,3	81,3	91,4	55,5	85,5
	Fructosa	4,1	2,4	0,0	3,3	0,0
	Manitol	1,6	5,1	6,5	8,4	7,8

El aumento del contenido de rutenio en todos los soportes (muestras S2-S5-S8 y S3-S6-S9) reduce las diferencias encontradas en la conversión del sustrato, lo que hace que se reduzca el efecto que tiene el soporte sobre la actividad de los materiales. Por el contrario, sí existe una diferencia apreciable entre los catalizadores si analizamos las distribuciones de los subproductos obtenidos. En el caso concreto de la fructosa, la concentración de ésta presente en el medio se reduce hasta desaparecer para los materiales con una proporción de 5,0% en peso de Ru. Para el material ZrO₂ SBA-15 esto sucede incluso para el porcentaje intermedio, sin embargo en el caso del soporte Zr-SBA-15, probablemente debido a la mayor fortaleza ácida de este material en comparación con ZrO₂-SBA-15, este hecho no tiene lugar²¹⁴. Por otro lado, el manitol se produce en presencia de catalizadores basados en Zr-SBA-15 y ZrO₂-SBA-15. Como se muestra en la figura 44 el manitol puede producirse por la hidrogenación de la fructosa, que también

se forma en presencia de estos materiales, o por hidroisomerización del sorbitol¹⁹⁴. En la figura 63 se muestran los perfiles cinéticos obtenidos para la hidrogenación de la glucosa llevada a cabo en presencia de estos catalizadores. Los resultados obtenidos muestran que se produce poca cantidad de fructosa durante las primeras etapas de la reacción, mientras que el manitol se produce en una proporción mucho mayor para tiempos de reacción prolongados. De esta manera, parece que el manitol se genera preferentemente por hidroisomerización del sorbitol en presencia de especies de Ru, en lugar de la hidrogenación de fructosa. Este comportamiento catalítico también ha quedado reflejado para catalizadores de rutenio soportados en carbono¹⁹⁴. Esta conclusión también puede determinarse a partir de la correlación directa establecida entre la carga de rutenio y el rendimiento de manitol obtenido.

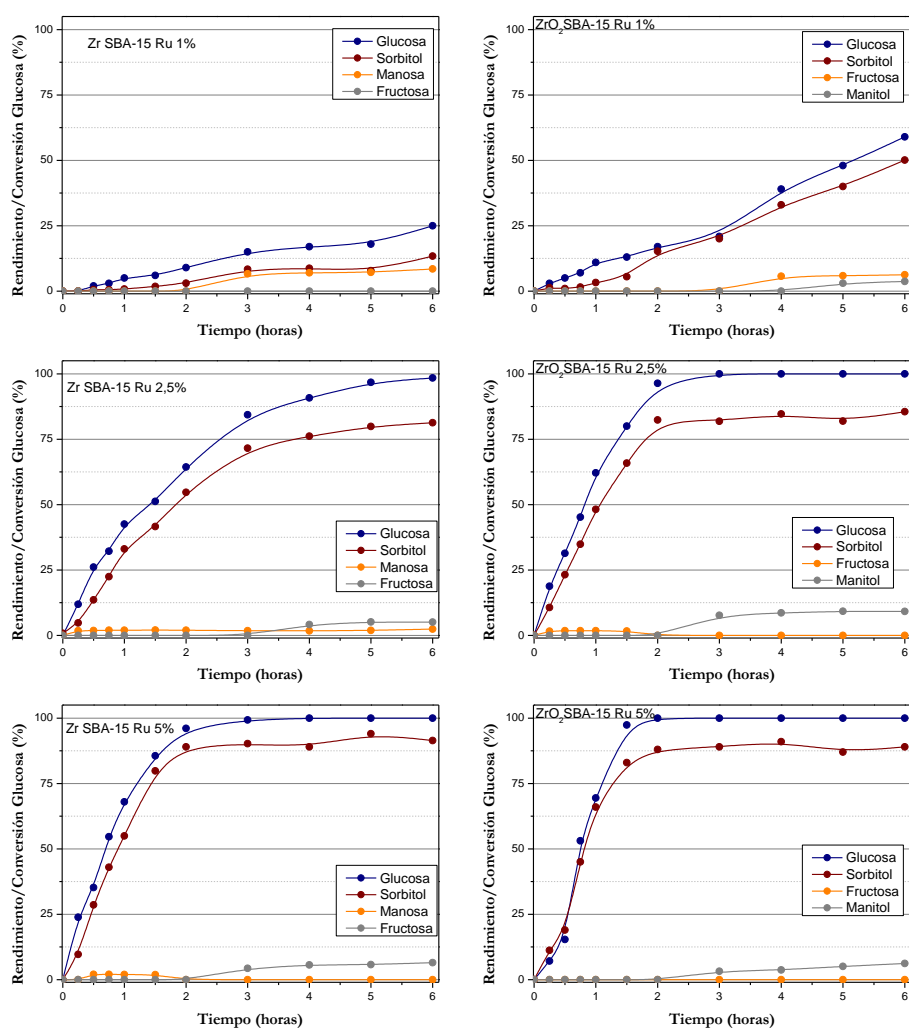


Figura 63. Rendimientos hacia sorbitol, fructosa y manitol y conversión de glucosa para la reacción de hidrogenación de glucosa (215 mg/mL) con los soportes Zr-SBA-15 y ZrO₂-SBA-15

funcionalizados con 1, 2,5 y 5% en peso de rutenio, a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.

El análisis cinético de los datos de conversión de sustrato para tiempos cortos refleja grandes diferencias entre los distintos catalizadores, en términos de constantes cinéticas ‘aparentes’, que pueden atribuirse a la influencia del soporte en el rendimiento catalítico de las especies de rutenio. Así, el material SBA-15 recubierto con ZrO₂ conduce a catalizadores mucho más activos que los soportes de sílice pura o SBA-15 dopado con Zr, ya que la conversión de glucosa es más rápida para este catalizador durante las etapas iniciales de la reacción. Suponiendo un modelo cinético pseudo-homogéneo de primer orden²¹², se han calculado las constantes cinéticas aparentes para la reacción de hidrogenación de la glucosa, referidas a la masa de catalizador (tabla 36).

Tabla 36. Valores de constante cinética aparente (modelo pseudo-homogéneo de primer orden) para los materiales SBA-15, Zr-SBA-15 y ZrO₂-SBA-15 funcionalizados con 1, 2,5 y 5% en peso de rutenio.

% Ru	1			2			3		
Soporte	SBA	Zr-	ZrO ₂ -	SBA	Zr-	ZrO ₂ -	SBA	Zr-	ZrO ₂ -
Código	S1	S4	S7	S2	S5	S8	S3	S6	S9
k (gRu ⁻¹ h ⁻¹)	4,9	5,1	7,5	19,7	19,9	42,7	13,7	26,3	44,1

Independientemente del contenido de rutenio, los catalizadores preparados a partir de SBA-15 recubierto con ZrO₂ proporcionan una transformación más rápida (mayor constante cinética aparente). Seguidamente, se sitúan los catalizadores basados en un soporte tipo SBA-15 dopados con Zr y, por último, encontramos los catalizadores cuyo soporte es SBA-15 de sílice pura. Para estos dos últimos materiales, las diferencias observadas en la cinética son bastante limitadas cuando el contenido de rutenio es bajo (1 y 2,5% en peso), lo que sugiere que la presencia de especies aisladas de Zr no aumenta la actividad catalítica del rutenio. Así, la mayor dispersión del metal y el menor tamaño de las partículas de rutenio obtenido cuando se usa el soporte mesoestructurado recubierto de zirconia son los motivos más probables de la mayor actividad catalítica que presentan estos catalizadores. Sin embargo, esta relación no se cumple para los catalizadores cuyo soporte tipo SBA-15 ha sido dopado con Zr, donde el zirconio está presente con una especiación diferente, en forma de sitios aislados de zirconio.

1.2.2.2.2 Estudio de la influencia de la temperatura

La temperatura juega un papel importante en la síntesis de isosorbida a partir de glucosa ya que en esta ruta de síntesis se dan dos procesos químicos bien diferenciados, una primera reacción de hidrogenación de la glucosa para dar sorbitol, la cual requiere una temperatura en torno a 150°C, y una segunda reacción de deshidratación que permite obtener isosorbida. La temperatura ideal de este proceso se encuentra, de acuerdo a lo indicado en bibliografía, por encima de 150°C, motivo por lo que se ha estudiado el efecto de esta variable en la actividad

catálitica de los materiales sintetizados, de forma que pueda discriminarse de una mejor forma entre los diferentes materiales preparados.

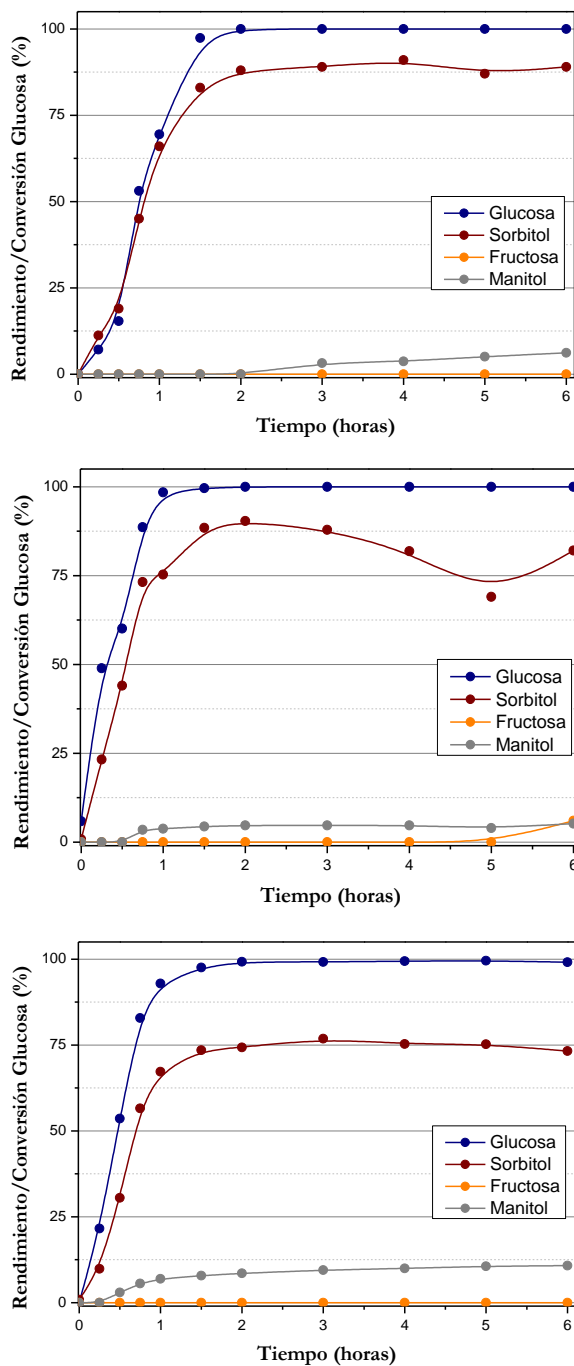
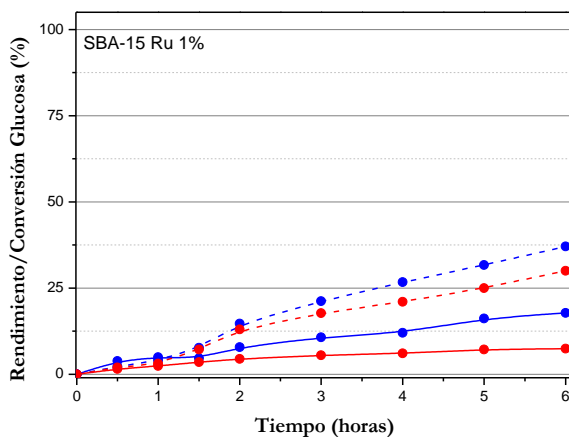


Figura 64. Valores de conversión de glucosa y de rendimientos para la reacción de hidrogenación de glucosa con el catalizador ZrO_2 SBA-15 Ru 5% para un tiempo de reacción de 6 horas a una presión de H_2 de 40 bar y a una temperatura de a) 150, b) 170 y c) 190°C.

La figura 64 muestra el efecto que tiene la variación de temperatura sobre la reacción de hidrogenación de la glucosa utilizando como catalizador ZrO_2 SBA-15 Ru 5% en el rango entre 150 y 190°C. A la vista de los resultados obtenidos destaca un aspecto importante: la disminución del rendimiento a sorbitol al aumentar la temperatura, probablemente debido al incremento de la extensión de reacciones secundarias –isomerización, hidroisomerización, polimerización- a elevadas temperaturas. Es especialmente destacable la elevada concentración de manitol presente en la reacción a mayor temperatura.

1.2.2.2.3 Estudio de la estabilidad del catalizador

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores se ha procedido a reutilizar el material después de someterlo a un proceso de recuperación mediante una filtración seguido de lavado. Se muestran los valores obtenidos para la reutilización del soporte SBA-15 impregnado con las distintas proporciones de rutenio (figura 65) para poder comparar los resultados con los materiales en los que se ha incorporado zirconio. Como se ha comentado con anterioridad, el catalizador SBA-15 Ru 1% presenta un evidente comportamiento anómalo ya que se obtienen valores de conversión de glucosa y de rendimiento hacia sorbitol más favorables para el material reutilizado que para el compuesto de partida.



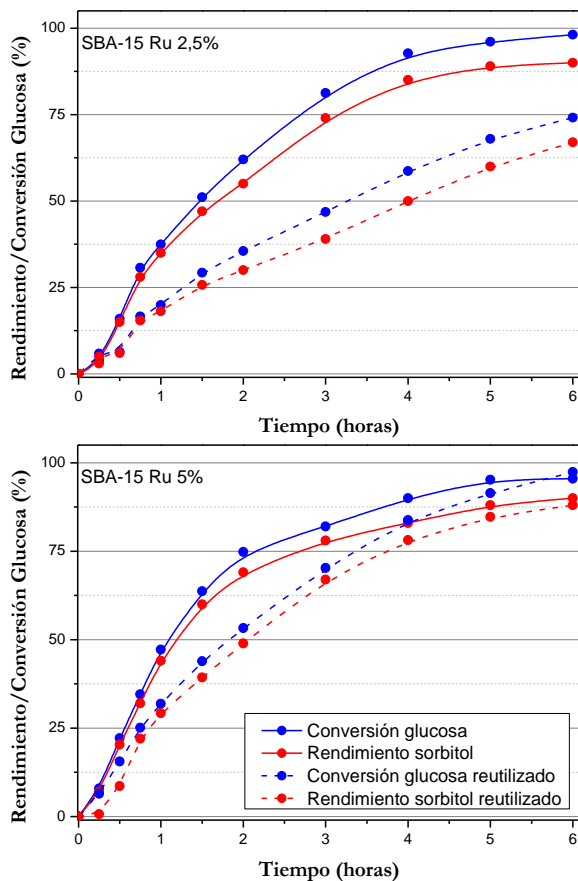


Figura 65. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul) y el rendimiento de sorbitol (rojo) obtenidos utilizando el soporte SBA-15 funcionalizado con 1, 2.5 y 5% en peso de rutenio en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.

La figura 66 muestra los perfiles cinéticos obtenidos para un proceso de dos ensayos catalíticos consecutivos (catalizador fresco y primera reutilización) para la reacción de hidrogenación de glucosa de la que se obtendrán valores de conversión de glucosa y de rendimiento hacia sorbitol, obtenidos en presencia de los catalizadores preparados con las distintas proporciones de rutenio, utilizando como soporte los materiales a los que se ha incorporado zirconio en su estructura.

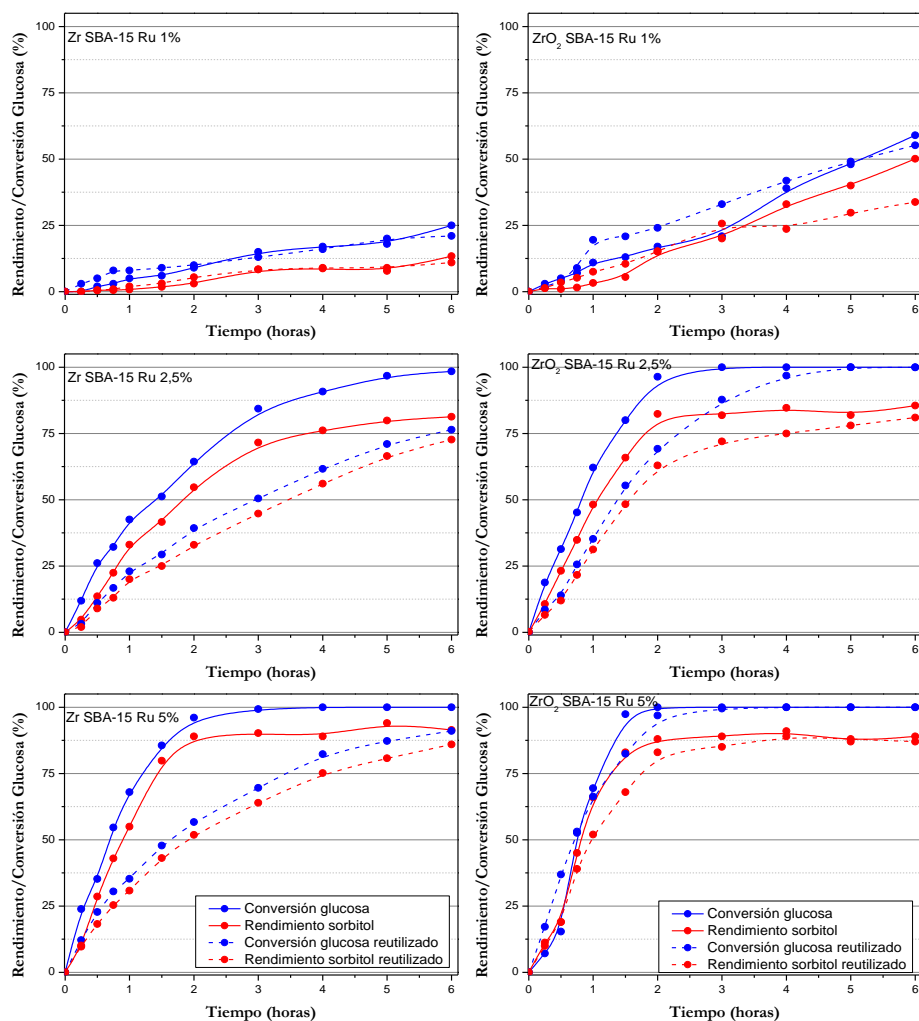


Figura 66. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul) y el rendimiento de sorbitol (rojo) obtenidos utilizando los soportes Zr SBA-15 y ZrO_2 SBA-15 funcionalizados con 1, 2,5 y 5% en peso de rutenio en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.

Todas las muestras evidencian una pérdida parcial de la actividad catalítica de partida, siendo ésta más pronunciada en los catalizadores en los que se utiliza como soporte sílice SBA-15 pura, seguidos de los soportes preparados a partir de SBA-15 dopados con Zr. Los catalizadores preparados a partir de soportes tipo SBA-15 recubiertos con zirconia evidencian alguna pérdida de actividad catalítica, pero ésta es de menor intensidad que en el resto de los catalizadores. Las razones que explican este comportamiento están relacionadas con la estabilidad que presentan las partículas de Ru al ser impregnadas en los distintos soportes en unas condiciones determinadas, en nuestro caso las necesarias para que tenga lugar la reacción de hidrogenación de la glucosa. Previamente se ha demostrado que el rutenio soportado en sílice presenta una estabilidad bastante baja en condiciones

hidrotérmicas, según lo determinado por el crecimiento observado de las partículas de rutenio en los catalizadores Ru/SBA-15 después de su uso en la hidrogenación de glucosa²⁰². Obviamente, esto conduce a la disminución de la dispersión del metal y, por lo tanto, a una pérdida parcial de la actividad catalítica de partida.

Para evaluar el comportamiento de la fase metálica después de un uso en reacción del catalizador y poder relacionar la actividad de ésta con su estabilidad y nivel de dispersión se ha sometido a los materiales a un análisis de difracción de rayos X de alto ángulo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 67. Todos los catalizadores frescos, como se indicó anteriormente (figura 50 y 58), no mostraron difracciones atribuibles a las especies de rutenio metálico o, al menos, no eran claramente distinguibles. Por el contrario, después de su uso en dos experimentos de reacción consecutivos, algunas de estas difracciones son más que evidentes en todos los catalizadores, lo que sugiere fenómenos similares a los observados previamente para el material Ru/SiO₂²⁰², se produce la sinterización y por lo tanto el crecimiento de las partículas de rutenio. Esto es más que evidente para el catalizador S2, cuyo soporte es SBA-15 puro, en el que, después de un segundo ciclo de reacción, se detectan varias difracciones intensas, que se atribuyen a la presencia de partículas de óxido de rutenio y rutenio metálico. En el caso de las muestras preparadas a partir de soportes mesoestructurados que contienen Zr, solo se detecta la difracción ubicada a $2\theta = 44^\circ$, con una intensidad bastante baja, que se atribuye al espaciado interplanar 101 de las partículas de rutenio metálicas. No se detectaron rastros de otras señales, lo que sugiere que las partículas de Ru soportadas sobre los soportes SBA-15 dopados con Zr y recubiertos con ZrO₂ mostraron una estabilidad mayor en comparación con la presente en el soporte silíceo puro.

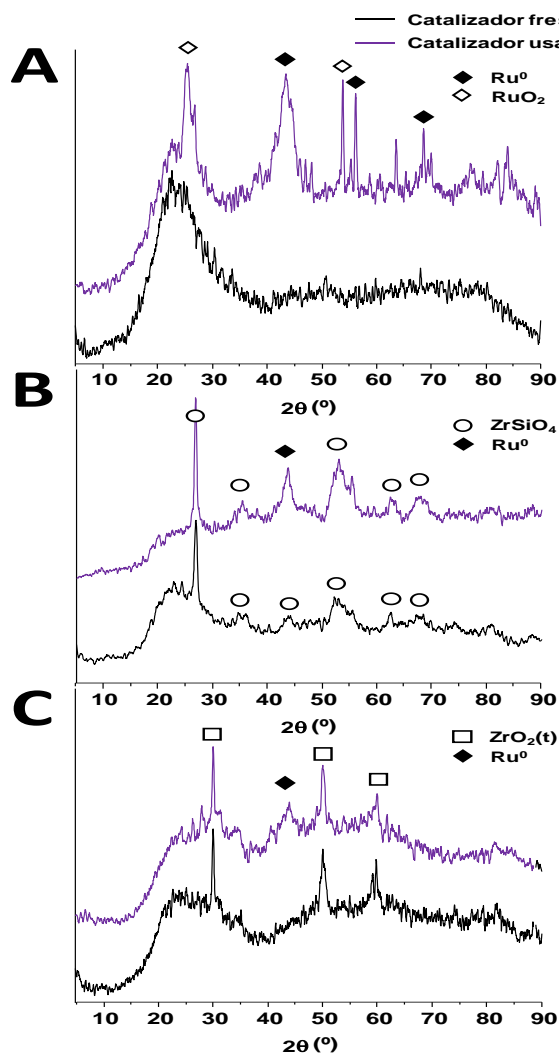


Figura 67. Patrones de DRX para los catalizadores frescos (negros) y después de un primer uso (morado) preparados con un 2,5% en peso de rutenio en A) sílice pura SBA-15, B) SBA-15 dopada con Zr y C) SBA-15 revestida con ZrO₂.

La mayor estabilidad de las partículas de rutenio soportadas sobre SBA-15 recubierto con zirconia podría ser la razón principal de la mayor actividad catalítica mostrada por estos catalizadores durante su primer uso, en comparación con las muestras preparadas de otros soportes de SBA-15. Por lo tanto, si se evita la aglomeración del metal, al menos parcialmente, como parece ocurrir en los catalizadores basados en ZrO₂-SBA-15, el rendimiento catalítico de las partículas metálicas soportadas también se conserva, lo que conduce a una mayor conversión de sustrato y rendimiento del producto también en ensayos de reutilización.

I.3 Conclusiones capítulo I

A la vista de los resultados obtenido en el capítulo dedicado al estudio de la hidrogenación de glucosa para obtener sorbitol se puede concluir:

- El primer catalizador utilizado ha sido el Ni-Raney. Éste se ha utilizado para poner a punto el reactor. Su capacidad catalítica para llevar a cabo esta reacción está más que demostrada, sin embargo presenta dos inconvenientes: presenta una elevada lixiviación metálica y requiere el empleo de una presión de H₂ alta.
- El siguiente paso lógico ha sido estudiar el comportamiento del catalizador sintetizado SBA-15 Ru en reacción. Los resultados obtenidos han sido muy positivos, evidenciando la elevada actividad del rutenio como especie activa en este tipo de transformación. Sin embargo, se ha observado una importante desactivación del catalizador debido a la aglomeración metálica que se produce a altas temperaturas, a través de un proceso de sinterización.
- Por último, se han realizado pruebas del efecto de la incorporación de zirconio en el soporte catalítico. El material Zr SBA-15 Ru ha demostrado tener unos buenos resultados de reacción. Sin embargo, también sufre un fenómeno de desactivación. Por otra parte, el material SBA-15 recubierto con ZrO₂ presenta una elevada dispersión de las partículas de rutenio que promueven una buena actividad catalítica, con el añadido de que la monocapa de ZrO₂ proporciona un cierto grado de resistencia a la desactivación. Por tanto, el material que mejor resultado ha proporcionado es el de Ru soportado sobre ZrO₂-SBA-15% con un contenido de rutenio del 5% en peso.

**CAPÍTULO II. DESHIDRATACIÓN DE SORBITOL PARA LA
OBTENCIÓN DE ISOSORBIDA**

Este segundo capítulo de resultados se dedica al estudio de la obtención de isosorbida a partir de sorbitol mediante un mecanismo de doble deshidratación consecutiva en presencia de un catalizador ácido heterogéneo. Esta reacción constituye la segunda etapa de la ruta sintética global diseñada para obtener isosorbida a partir de la glucosa. En este capítulo se presenta el estudio relacionado con el diseño del catalizador y la selección de las condiciones de reacción que permitan obtener mayores rendimientos hacia isosorbida, a la vez que se minimiza la formación de subproductos no deseables. Como en el capítulo anterior, se va a probar un amplio abanico de catalizadores, algunos comerciales y otros sintetizados en el laboratorio, lo que permitirá seleccionar el material idóneo. Además, cabe destacar que se ha evaluado el efecto que tiene sobre los materiales sintetizados la modificación de la hidrofobicidad superficial con la incorporación post síntesis de distintos reactivos que modificarán el comportamiento catalítico, buscando siempre la optimización del catalizador para el proceso de la síntesis de isosorbida.

II.1 Deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida con catalizadores ácidos con grupos sulfónicos

La isosorbida se obtiene mediante una ruta de deshidratación secuencial que permite obtener sorbitan en primer lugar a partir del sorbitol, y posteriormente la isosorbida. La figura 68 resume la reacción propuesta tradicionalmente para la transformación de sorbitol en isosorbida. La primera deshidratación del sorbitol da como resultado la formación de anhidrosorbitoles, que pueden adoptar la forma de diferentes isómeros: 1,4-sorbitan, 3,6-sorbitan, 2,5-sorbitan (2-5 anhidro-L-iditol y/o 2-5 anhidro-D-manitol), y 1,5-sorbitan. Como se ha comentado con anterioridad, entre ellos solo el 1,4-sorbitan y 3,6-sorbitan pueden sufrir una nueva etapa de deshidratación dando isosorbida, aunque la contribución del 3,6-sorbitan es casi insignificante^{110,215,216}. Por otro lado, el 1,5- y el 2,5-sorbitan no pueden reaccionar y convertirse en isosorbida y, por lo tanto, se consideran como una vía de reacción muerta^{134,217}. Por otra parte, debe considerarse la posible formación de compuestos no deseados, habitualmente denominados *humins*, por acción de procesos paralelos catalizados por centros ácidos y favorecidos a alta temperatura. Por lo tanto, en este apartado de la Tesis Doctoral se va a comparar el rendimiento de los diferentes catalizadores heterogéneos ácidos utilizados, analizando la reacción a través de los siguientes parámetros: conversión de sorbitol, rendimiento a isosorbida, rendimiento a 1,4-sorbitan, como el verdadero intermedio para obtener isosorbida, y el rendimiento combinado de los distintos isómeros de sorbitan no deseados (1,5-sorbitan, 2,5-sorbitan).

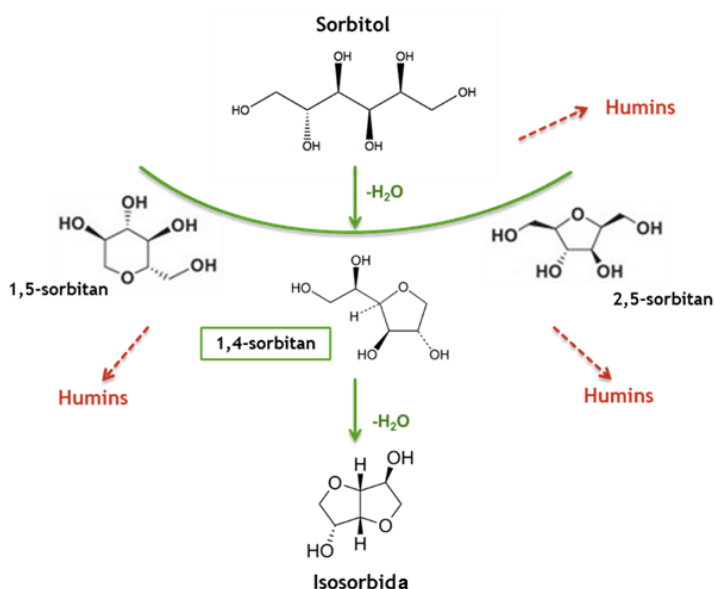


Figura 68. Esquema simplificado de reacción para la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol, con los posibles intermedios de reacción formados durante el proceso.

Esta transformación requiere la presencia de ácidos fuertes como catalizadores, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico^{218–220}, por ejemplo, pero el uso de tales ácidos minerales conlleva varios inconvenientes, como son una difícil separación de la isosorbida de la mezcla de reacción, o problemas de corrosión de los equipos, sin olvidar el importante impacto al medio ambiente y la seguridad necesaria para trabajar con este tipo de sustancias. Por lo tanto, hay un interés creciente en encontrar alternativas heterogéneas al uso de estos ácidos minerales, como son el empleo de materiales zeolíticos en forma ácida^{132,134,221}, resinas ácidas de intercambio catiónico^{217,222,223}, carbones sulfonados²²⁴ o los óxidos metálicos sulfatados^{144,145,225,226}, entre otros²²⁷. Todos estos trabajos se centran en desarrollar un sistema catalítico heterogéneo adecuado para la conversión de sorbitol, pero la mayoría de ellos requiere la aplicación de condiciones de reacción severas (altas temperaturas, bajas presiones y largos tiempos de reacción), compensando así la menor actividad catalítica de los catalizadores heterogéneos para proporcionar unos niveles de rendimiento hacia isosorbida satisfactorios (similares a los obtenidos con sus contrapartidas homogéneas). Por lo tanto, el desarrollo de un catalizador ácido sólido eficiente y capaz de operar en condiciones de reacción más suaves, pero que aun así proporcione rendimientos de producto adecuados, sigue siendo una tarea difícil.

Estudios recientes demuestran que la naturaleza y la fortaleza de los centros ácidos del catalizador desempeñan un papel importante, tanto en el grado de conversión del sorbitol como en su transformación selectiva a isosorbida. Entre los centros ácidos que pueden cumplir estas funciones destacan los grupos sulfónicos, con ejemplos concretos como el ácido metilsulfónico o el ácido *p*-toluensulfónico, ya que éstos proporcionan una fuerte acidez de Brønsted con una actividad catalítica que permite la transformación de sorbitol en isosorbida a temperaturas relativamente suaves y de forma satisfactoria²²⁸. Esto ha llevado a varios autores a estudiar la actividad catalítica de este tipo de centros ácidos sulfónicos cuando son inmovilizados en soportes sólidos, como la sílice^{125,229}, habiéndose demostrado que presentan una elevada actividad catalítica. A pesar de que la naturaleza de los centros ácidos es una de las principales variables que influyen en la actividad de los sistemas catalíticos, no es la única. Así, nuevos trabajos centran la atención en un efecto que no puede pasar desapercibido, ya que la reacción a estudio es una reacción de deshidratación en presencia de catalizadores heterogéneos: la hidrofobicidad de la superficie del catalizador. Obviamente, las reacciones de deshidratación implican necesariamente la formación de agua como subproducto y, por lo tanto, la hidrofiliidad/hidrofobicidad superficial de los catalizadores heterogéneos desempeña un efecto a tener en cuenta en este tipo de reacciones, ya que puede condicionar la retención o la repulsión no solo de las moléculas de agua que se forman durante el avance de la reacción, sino también de los reactivos y de los productos en función de su carácter polar o apolar. Este fenómeno se ha descrito, por ejemplo, en el caso de zeolitas ácidas (con aluminio) de alto contenido de

silíce^{134,221} y también en polímeros sulfonados^{230,231}, cuya estructura polimérica orgánica confiere un determinado grado de hidrofobicidad a la superficie del material.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento catalítico de los materiales sulfónicos evaluados en la presente Tesis Doctoral, basados en un soporte de sílice mesoestructurada, SBA-15, funcionalizada con grupos de ácido propilsulfónico, y modificando la hidrofobicidad superficial mediante procedimientos de silanización post síntesis. Además se compararán los resultados obtenidos para los materiales sintetizados con los valores obtenidos a partir de los ensayos catalíticos llevados a cabo con distintas resinas sulfónicas comerciales.

II.1.1 Caracterización

Se analiza ahora detalladamente el resultado de cada una de las técnicas de caracterización de materiales aplicadas en primer lugar a los materiales que incorporan solo grupos sulfónicos (sin silanización posterior), con diferentes contenidos molares, del 2,5% al 15% molar, referido a átomos de silicio totales en síntesis:

Los primeros análisis se han realizado para evaluar la estructura de los distintos materiales sintetizados mediante difracción de rayos X, como se puede apreciar en la figura 69 y más adelante de forma resumida en la tabla 37. En todas las muestras se puede apreciar sin lugar a duda el pico de difracción a bajo ángulo correspondiente al espaciado d_{100} , característico de la tipología de simetría hexagonal $p6mm$ propia de los materiales mesoporosos tipo SBA-15. Además, aparecen los picos de difracción correspondientes a los espaciados d_{110} y d_{200} , que reflejan el ordenamiento a larga distancia de los canales mesoporosos, cuya presencia es indicativa de un alto grado de ordenamiento hexagonal. Sin embargo, la intensidad de estos últimos picos es menor, o incluso indistinguible del ruido de fondo, en la muestra con un 15% de grupos propilsulfónicos. Como puede observarse, cuanto mayor es la carga orgánica del material peor es el ordenamiento mesoporoso que se alcanza en la estructura. Este comportamiento es habitual en materiales silíceos funcionalizados orgánicamente mediante metodologías de co-condensación, en las que los grupos orgánicos son incorporados mediante especies de tipo silano simultáneamente al proceso de formación de la estructura silícea. En conclusión, en este tipo de materiales parece que un 15% de grupos Pr-SO₃H en síntesis es demasiado elevado para mantener el orden mesoestructurado.

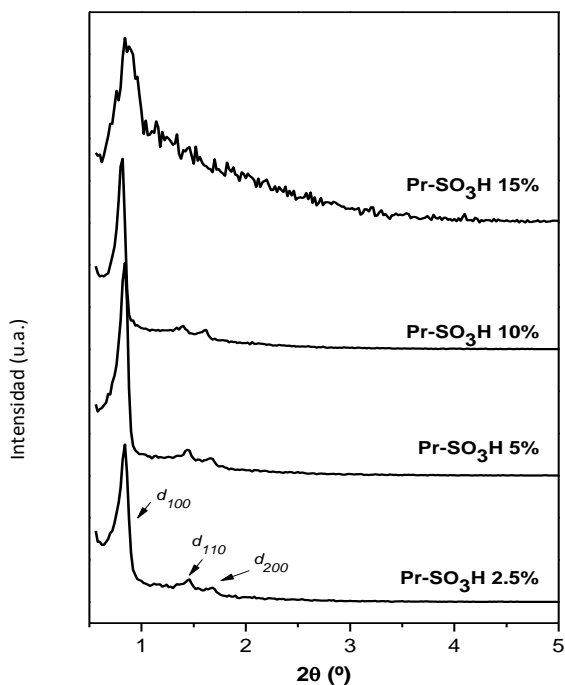


Figura 69. Difractogramas de rayos X registrados para los materiales SBA-15 funcionalizados con distintas proporciones de grupos Pr-SO₃H.

Una vez analizada la estructura de cada material se procede a realizar el estudio de las propiedades superficiales de las muestras a través de los resultados de adsorción-desorción de N₂. Todas ellas mostraron isothermas de tipo IV con ciclos de histéresis de tipo H1 (figura 70), típicos de materiales mesoporosos con unas distribuciones de tamaño de poro definidas, como las que normalmente están presentes en las sílices mesoestructuradas con topología SBA-15. Los resultados revelan que, aunque el tamaño promedio de los poros se mantuvo casi constante, el aumento de la carga de grupos sulfónicos en el medio de síntesis provocó un claro efecto en las propiedades superficiales de los materiales sintetizados, disminuyendo tanto el área superficial BET como el volumen total de poros. Sin embargo, se puede considerar que estas diferencias no son importantes, ya que si se analizan las isothermas en forma relativa (figura 70B), éstas presentan un elevado grado de coincidencia, por lo que la distribución de la porosidad de los diferentes sistemas porosos (micro, meso y macroporosidad), tiene que ser similar.

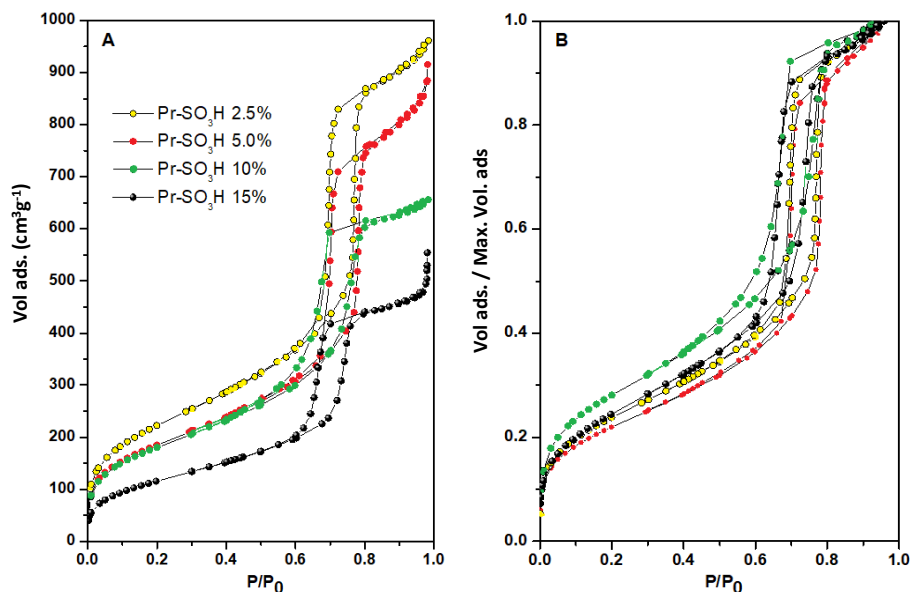


Figura 70. A) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y B) Isotermas relativas normalizadas de adsorción-desorción de nitrógeno; obtenidas para los materiales SBA-15-Pr-SO₃H con diferentes grados de funcionalización de grupos sulfónicos.

Como se ha descrito previamente en el apartado experimental, a partir de la muestra de SBA-15 funcionalizada con un 10% de grupos Pr-SO₃H se han preparado otras tres muestras modificadas mediante hidrofobización superficial con agentes silanizantes con grupos metilo (uno en el MMS, dos en el DMS y tres en el TMS). Al tratarse de un procedimiento de modificación post síntesis, la estructura silícea de dichas muestras refleja básicamente la observada para su material de partida, presentando difractogramas de rayos X prácticamente idénticos al mostrado en la figura 69 para la muestra del 10%. De igual forma, si se analizan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno mostradas en la figura 71 de los materiales hidrofobizados, se puede afirmar que todas ellas siguen mostrando las formas características de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15, aunque se observa una reducción del área superficial BET y del volumen de poros. Dicha reducción es mayor cuanto mayor es la incorporación de grupos orgánicos, por lo que se observa que el mayor grado de funcionalización orgánica durante la silanización se consigue con el agente de 1 solo grupo metilo (MMS), probablemente debido a la mayor reactividad de dicha molécula por la presencia de tres átomos de cloro que pueden reaccionar con los silanoles superficiales de la sílice. En este sentido, un análisis de las isotermas de adsorción de nitrógeno por medio del método t-plot permite atribuir dicha reducción de las propiedades texturales, principalmente a la eliminación de la microporosidad, posiblemente por un bloqueo de microporos por el agente silanizante añadido.

Por otra parte, como en el caso anterior, las isotermas relativas (figura 71B) coinciden, con lo que se puede afirmar que la distribución de la porosidad tiene

valores parecidos en todas las muestras que presentan un 10% de grupos propilsulfónicos. Por el contrario, la densidad superficial de los grupos propilsulfónicos, mostrada en la tabla 38, calculada utilizando el contenido de azufre y el área superficial, se mantiene aproximadamente constante, encontrando valores similares en las muestras hidrofobizadas y en el material de partida.

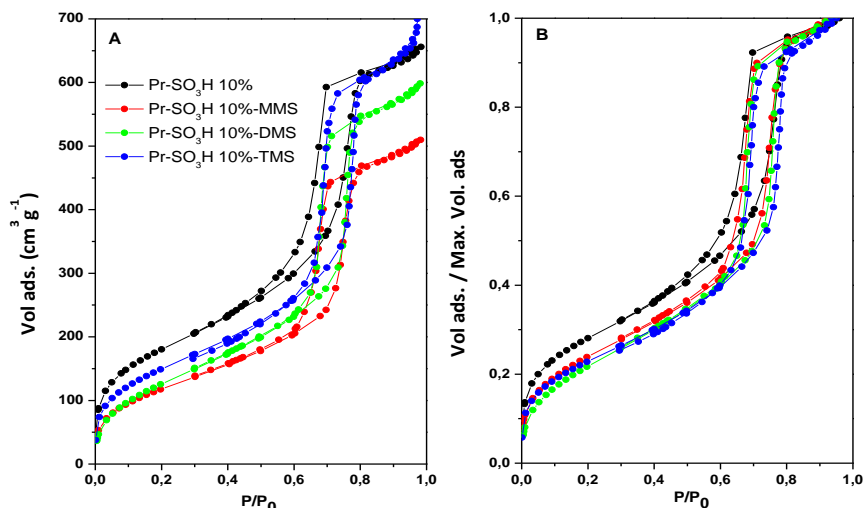


Figura 71. A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y B) Isothermas relativas normalizadas de adsorción-desorción; obtenidas para los materiales de SBA-15-Pr-SO₃H con un 10% de grupos propilsulfónicos y tratados con diferentes clorosilanos utilizados como agentes hidrofobizantes: metiltriclorosilano (MMS); dimetildiclorosilano (DMS) y trimetilclorosilano (TMS).

La tabla 37 resume las propiedades superficiales más relevantes de las distintas muestras sintetizadas. Los datos obtenidos mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y los difractogramas de DRX muestran tanto un área BET como un volumen de poros elevados, que junto con unas distribuciones de tamaño de poro reducidas y un alto ordenamiento mesoscópico, muestran los valores típicos de materiales mesoestructurados con topología SBA-15. Los resultados indican que las propiedades texturales empeoran a medida que aumenta la carga orgánica, como consecuencia del llenado de una mayor fracción de microporos y mesoporos con las funcionalidades orgánicas.

Tabla 37. Propiedades superficiales correspondientes a las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 modificadas con grupos propilsulfónicos.

Código	-Pr-SO ₃ H	Agente hidrofobizante	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	D _p ^c (Å)	d ₁₀₀ ^d (Å)	W _t ^e (Å)
P1	2,5 %	-	831	1,682	78	105	43
P2	5,0 %	-	820	1,486	71	105	50
P3	10 %	-	662	1,014	73	109	63
P4	10 %	Cl ₃ SiCH ₃	685	0,967	40	108	62
P5	10 %	Cl ₂ Si(CH ₃) ₂	564	0,770	64	108	61
P6	10 %	ClSi(CH ₃) ₃	485	0,903	76	111	53
P7	15 %	-	435	0,934	71	102	47

^a Superficie específica B.E.T.; ^b Volumen de poro total para P/P₀=0,975; ^c Tamaño de poro medio calculado mediante el método B.J.H.-K.J.S.; ^d Espaciado interplanar d(100) calculado a partir de los difractogramas de DRX, asumiendo que $d(100) \sim (d_{100} + \sqrt{3} \cdot d_{110} + \sqrt{4} \cdot d_{200})/3$; ^e Espesor medio de la pared del poro calculado como $a_0 - D_p$ ($a_0 = 2d(100)\sqrt{3}$).

En la tabla 38 se muestran las propiedades ácidas para los distintos materiales sintetizados basados en el soporte SBA-15. El análisis elemental permite comprobar cómo la cantidad de azufre aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de grupos sulfónicos, aumentando a su vez la capacidad ácida del material, comportamiento lógico, además de ser el deseado al realizar la síntesis de cada catalizador.

Tabla 38. Propiedades ácidas correspondientes a las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 modificadas con grupos propilsulfónicos.

Código	-Pr-SO ₃ H	Agente hidrofobizante	S ^a (m _{eq} /g)	H ^{+b} (m _{eq} /g)	S _{densidad} ^c (nm ⁻²)
P1	2,5 %	-	0,4	0,28	0,21
P2	5,0 %	-	0,7	0,50	0,37
P3	10 %	-	1,0	0,98	0,89
P4	10 %	Cl ₃ SiCH ₃	1,3	1,12	0,99
P5	10 %	Cl ₂ Si(CH ₃) ₂	1,0	0,84	1,17
P6	10 %	ClSi(CH ₃) ₃	0,9	0,94	1,16
P7	15 %	-	0,8	0,88	0,95

^a Cantidad de azufre obtenido mediante análisis elemental; ^b Capacidad ácida medida mediante valoración directa; ^c Densidad superficial de especies de azufre, expresada como moléculas por nm², calculada a partir de la carga de éste y del área superficial B.E.T.

Por otra parte, la correcta incorporación de los agentes silanizantes a la superficie de los catalizadores ácidos se ha evaluado mediante RMN de ²⁹Si en estado sólido. Se aplicó un método de pulso único para recopilar los espectros de RMN de los núcleos de ²⁹Si, lo que permitió la cuantificación directa de las diferentes poblaciones de especies de silicio. La figura 72 muestra los espectros de RMN de ²⁹Si obtenidos, que corresponden con la muestra de partida (SBA-15-Pr-SO₃H 10%), y los tres materiales hidrofobizados derivados.

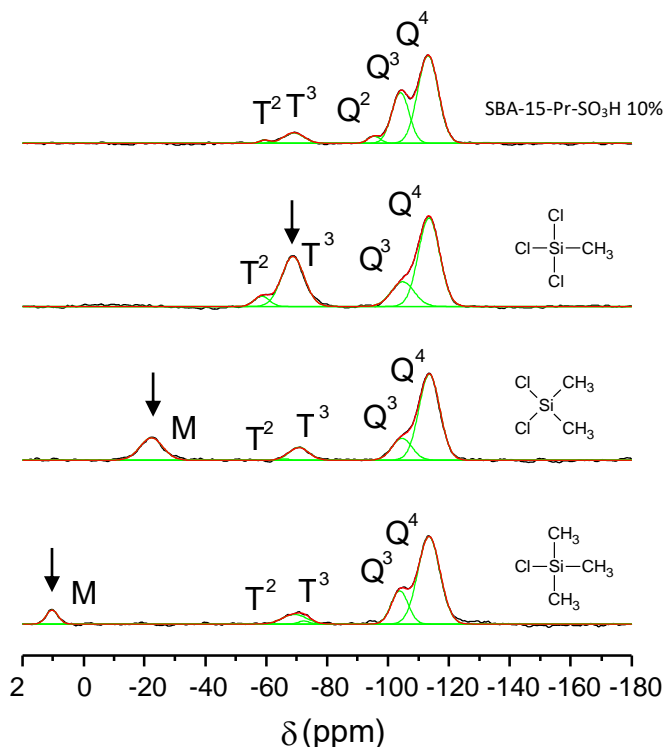


Figura 72. Espectros de RMN de ^{29}Si en estado sólido para la muestra SBA-15-Pr-SO₃H 10% y las muestras hidrofobizadas derivadas. Las flechas indican la señal atribuida a los agentes hidrofobizantes añadidos.

Se pueden distinguir hasta seis tipos diferentes de entornos de silicio: $\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OX})_{4-n}$, donde $n=2-4$ (Q^2 a -90 ppm, Q^3 a -100 ppm y Q^4 a -110 ppm), $\text{T}^m = \text{RSi}(\text{OSi})_m(\text{OX})_{3-m}$, en donde $m=2-3$ (T^3 a -65 ppm y T^2 a -57 ppm); y $\text{M} = \text{R}_1\text{-}_3\text{Si}(\text{OSi})_{1-3}$ (posición variable en función del número de grupos R presentes en el silano de partida).

La deconvolución de los espectros de RMN permitió calcular la población en la superficie del material de los diferentes tipos de especies de silicio, incluidos los organosilanos caracterizados por enlaces Si-C (T^m =sitios correspondientes a grupos propilsulfónicos; M=metilsilanos añadidos) y las especies de silanol caracterizadas por enlaces Si-OH (Q^2 y Q^3). Con respecto a la cantidad de sitios de ácido propilsulfónico, como se indicó anteriormente, éstos se conservaron después del tratamiento de silanización con clorosilanos. Por el contrario, tanto la carga de metil silanos como la cantidad de grupos silanoles restantes presentes en la superficie de los materiales que han sufrido el tratamiento de silanización dependen en gran medida de la reactividad del agente hidrofobizante de clorosilano. Se observó la siguiente tendencia para la reactividad de estos reactivos: $\text{Cl}_3\text{SiMe} > \text{Cl}_2\text{SiMe}_2 > \text{ClSiMe}_3$, encontrando mayores cargas de metilsilano, y por

consiguiente una menor población de grupos silanol disponibles en la superficie, a medida que aumenta el número de átomos de cloro.

En definitiva, la reacción de anclaje superficial de las especies de metilsilano está tanto más favorecida cuanto más reactivo es el clorosilano utilizado. Esto puede atribuirse a la facilidad con que reacciona la molécula hidrofobizante con los grupos hidroxilo superficiales del material de partida, siendo este proceso más fácil a medida que aumenta el número de puntos de reacción (átomos de cloro) en la molécula. Por otra parte, debe considerarse también un potencial efecto estérico derivado del incremento de volumen molecular al aumentar el número de grupos metilo en el silano, si bien en este caso no parece el factor determinante.

Sin embargo, la hidrofobicidad de los materiales finales no solo dependerá de la cantidad de grupos de silanol superficiales restantes, sino también del número de funcionalidades orgánicas añadidas y del área molecular ocupada por dichos grupos, los cuales proporcionarían diferentes grados de cobertura de la superficie (mayor en el caso de los grupos trimetilsilano, con tres metilos anclados al mismo átomo de silicio).

La figura 73 muestra los espectros FTIR registrados para las muestras preparadas por hidrofobización a partir del material SBA-15-Pr-SO₃H 10%. La señal ubicada a 960 cm⁻¹ se atribuye a la presencia de grupos silanol, ya que su aparición está asociada al modo normal de vibración de tensión (*stretching*) del enlace Si-OH. Como puede observarse, su eliminación mediante procedimientos post-sintéticos, que utilizan metilsilanos como agentes de hidrofobización, provoca una disminución bastante notable en la intensidad de esta señal. Por lo tanto, el triclorometil silano, con una relación Cl/Si más alta y tres puntos de anclaje disponibles para la reacción superficial con grupos Si-OH, es capaz de eliminar una mayor proporción de grupos silanol presentes en la superficie del material de partida.

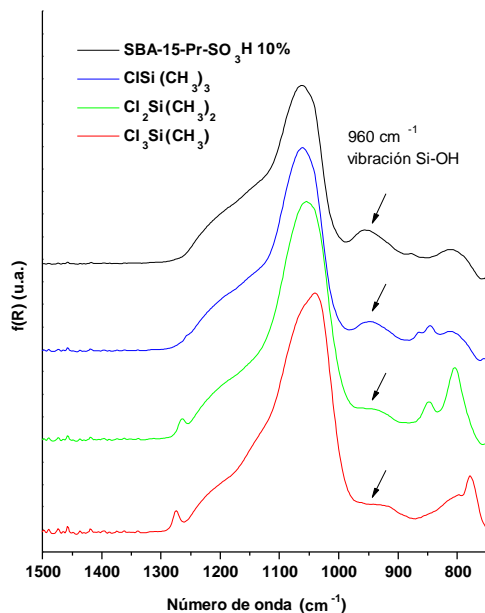


Figura 73. Espectros FTIR registrados para la muestra SBA-15-Pr-SO₃H 10% y los materiales hidrofobizados derivados.

Para continuar con el estudio del efecto de la incorporación de los agentes hidrofobizantes sobre el material de partida, se ha llevado a cabo también un análisis termogravimétrico de las muestras previamente hidratadas en condiciones de humedad controlada. El objetivo de estos experimentos es determinar la capacidad de adsorción de agua de cada material, que se correlaciona directamente con la hidrofobicidad superficial de las muestras. La hidratación se realizó poniendo en contacto las muestras hidrofobizadas con una atmósfera con un 50% de humedad relativa a 75°C, durante no menos de 100 horas antes de realizar el análisis termogravimétrico (TG). Los termogramas obtenidos, junto con las curvas derivadas de los mismos, se muestran en la figura 74.

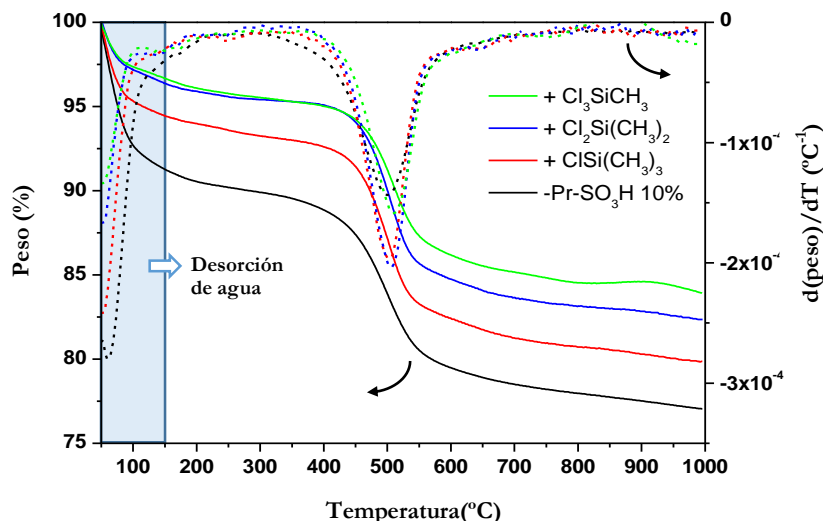


Figura 74. Resultados del análisis termogravimétrico (curvas de pérdida de peso y las correspondientes derivadas) para la muestra SBA-15-Pr-SO₃H 10% y los materiales hidrofobizados derivados, realizadas después del tratamiento de hidratación. Condiciones de hidratación: temperatura=75°C; humedad relativa=50%; tiempo de contacto=100 h.

La deconvolución de las derivadas de los termogramas (curvas DTG) en curvas gaussianas permite determinar las diferentes zonas de pérdidas de peso, la temperatura a la que tienen lugar (centro del pico), y su contribución a la pérdida de peso general (cuantificación del área de la gaussiana). Se pueden observar varias regiones de pérdida de peso distintas en cada análisis de TG (figura 74): eliminación de moléculas fisisorbidas de agua (<100°C), eliminación de moléculas fisisorbidas de disolvente del proceso de hidrofobización (<200°C), y la degradación de los compuestos orgánicos, incluidas las posibles moléculas de surfactante utilizadas durante el proceso de síntesis (200-230°C), los grupos metilo añadidos por silanización post síntesis (325-350°C) y la degradación de los propios grupos propil-sulfónicos (450-500°C).

Tabla 39. Contribuciones de pérdida de peso en el análisis TG de agua y grupos sulfónicos.

Código	Agente hidrofobizante	Agua fisisorbida (% peso)	Grupos sulfónicos (% peso)	Peso total perdido (% peso)
P3	Ninguno	9,58	10,4	23,0
P4	Cl ₃ Si(CH ₃)	3,55	10,4	16,1
P5	Cl ₂ Si(CH ₃) ₂	6,18	9,5	17,6
P6	ClSi(CH ₃) ₃	9,03	9,4	20,1

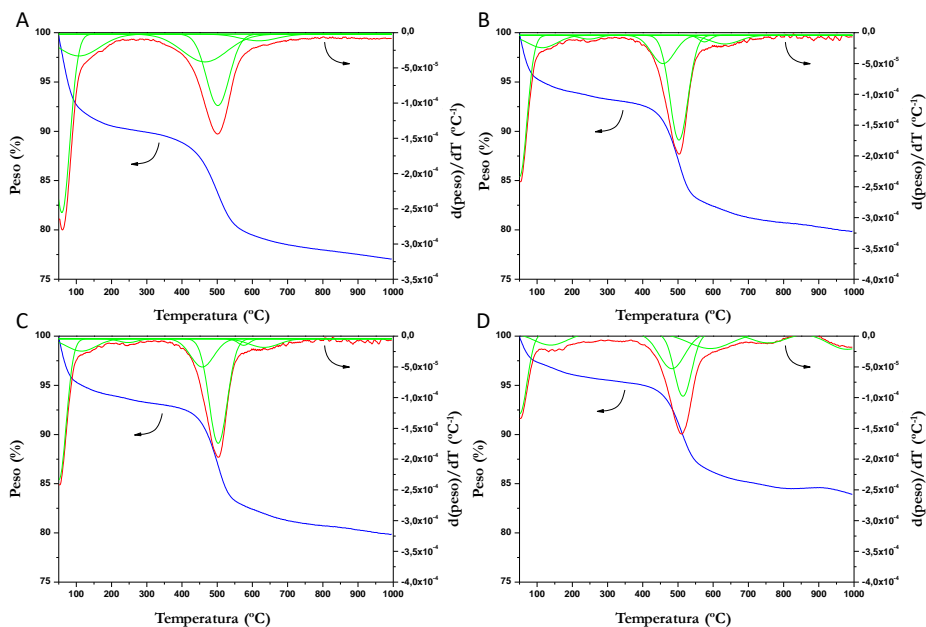


Figura 75. Termogramas (líneas azules, ejes izquierdos), DTG (líneas rojas, ejes derechos) y las curvas de deconvolución obtenidas para A) material de partida, B) hidrofobizado con $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, C) hidrofobizado con $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, y D) hidrofobizado con $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$.

El análisis de los termogramas para las diferentes muestras indica que existe una correlación inversa entre la captación de agua y el número de grupos metilo presentes en el agente de silanización. De esta manera, la muestra funcionalizada con restos metilsililo (muestra 5), muestra la menor adsorción de agua, por lo que puede considerarse como la muestra más hidrófoba entre las preparadas en este trabajo. Estos resultados evidencian que la hidrofobicidad de las muestras sintetizadas está vinculada más a la cantidad de grupos de silanol remanentes en la superficie (figura 75), que al tipo y tamaño del agente de silanización. Así, las muestras 6 y 7, preparadas mediante el tratamiento del material de partida con diclorodimetilsilano y clorotrimetilsilano mostraron una mayor captación de agua y, por lo tanto, un menor grado de hidrofobización de la superficie, un comportamiento detectado para diferentes sílices porosas²³².

II.1.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados

Como en los apartados anteriores, una vez realizada la caracterización de los materiales sintetizados, se detalla cómo afectan las distintas variables de síntesis del catalizador, como son la carga de grupos sulfónicos presente en el catalizador, el efecto que tiene el tratamiento superficial de éste mediante la incorporación de distintos agentes silanizantes y el efecto de la reutilización de los materiales en los ensayos catalíticos que buscan la síntesis de isosorbida a partir del sorbitol mediante un doble mecanismo de deshidratación.

II.1.2.1 Estudio de la influencia de la carga de grupos sulfónicos

El primer factor bajo estudio es el efecto que tiene la carga de especies de ácido sulfónico en la actividad catalítica que presentan las diferentes muestras sintetizadas. En la tabla 40 se muestran los valores obtenidos para los catalizadores con distinto porcentaje de grupos sulfónicos, los valores obtenidos de conversión de glucosa y de rendimiento hacia 1,4-sorbitan e isosorbida.

Tabla 40. Valores de conversión de glucosa y rendimiento obtenido de 1,4-sorbitan e isosorbida para los catalizadores con distinta proporción de grupos sulfónicos para un tiempo de reacción de 24 horas y a una temperatura de 150°C.

Código	Pr-SO ₃ H	Conversión glucosa (%)	Rendimiento (%)	
			1,4-sorbitan	Isosorbida
P1	2,5%	98,7	70,5	27,1
P2	5%	98,5	63,2	29,5
P3	10%	99,9	38,9	43,5
P7	15%	99,8	18,7	71,1

A raíz de los resultados obtenidos podemos afirmar que no se aprecian grandes diferencias entre los materiales probados en términos de conversión de sustrato, para el tiempo máximo de reacción, que ha sido de 24 horas. Sin embargo, sí que existen diferencias significativas cuando se compara la distribución de productos en términos de rendimientos.

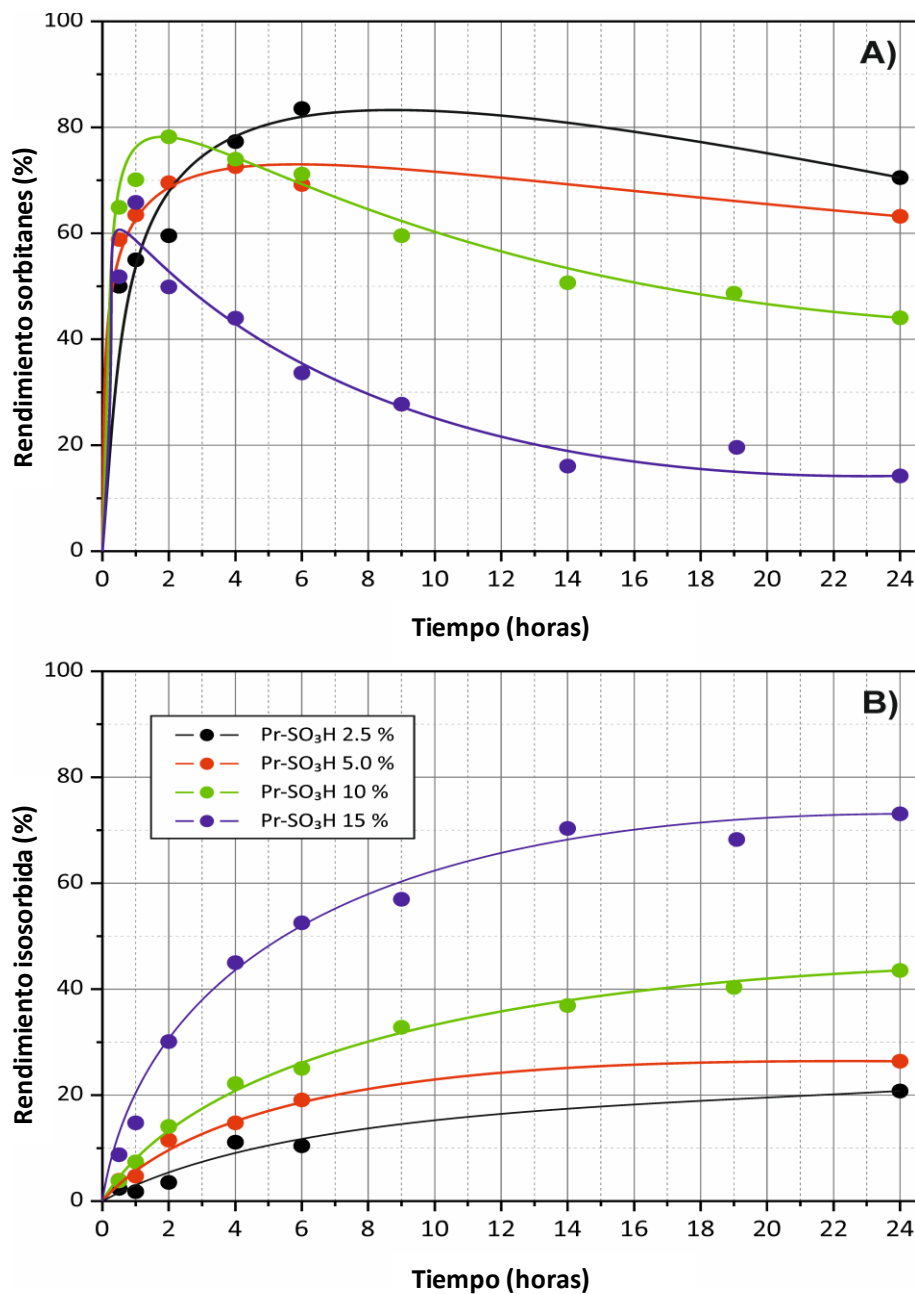


Figura 76. Influencia de la carga de grupos Pr-SO₃H presente en los materiales tipo SBA-15 en la reacción de deshidratación del sorbitol: A) rendimiento de sorbitanes y B) rendimiento de isosorbida. Condiciones de reacción: temperatura = 150°C; carga inicial del sustrato = 3,0 g; relación masa de sustrato:catalizador = 20:1 (peso:peso); tiempo de reacción = 24 horas.

La figura 76 muestra los resultados obtenidos en la síntesis de isosorbida obteniendo como producto intermedio sorbitan para las muestras de catalizador con diferentes cargas de grupos propilsulfónicos. La deshidratación del sorbitol

implica la formación de sorbitanes (englobados en el término “anhidrosorbitol”), productos químicos intermedios en el mecanismo de formación de la isosorbida. Como se ha descrito anteriormente, estos intermedios se pueden producir como una mezcla de diferentes isómeros, incluidos 1,4-sorbitan, 1,5-sorbitan, 2,5-sorbitan y 3,6-sorbitan. El 1,4-sorbitan y el 3,6-sorbitan se pueden deshidratar dando lugar a la formación de isosorbida, mientras que la formación de 1,5 y 2,5-sorbitan es una vía de reacción muerta ya que no permite continuar el proceso de deshidratación^{134,217,221,222}. Aunque esto es una limitación importante para la producción de isosorbida, la formación del isómero 1,4-sorbitan está favorecida sobre la formación de cualquier otro isómero, y así, el proceso de deshidratación puede continuar, dando lugar a la isosorbida²²⁰. Si volvemos al estudio de la influencia de la carga de grupos sulfónicos en la formación de sorbitanes, esta reacción ocurre de forma muy rápida a bajos tiempos de reacción, independientemente de la carga de grupos de ácido soportados en el catalizador. Esto evidencia la facilidad de este primer paso de deshidratación en las condiciones de reacción estudiadas.

Para comprobar que es necesario la presencia de un catalizador ácido en esta primera etapa de reacción se llevó a cabo una prueba en ausencia de catalizador, es decir, un blanco de reacción, no observándose la formación de producto (ni sorbitanes ni isosorbida), incluso para tiempos de reacción prolongados. Esto evidencia la necesidad de utilizar un catalizador para promover incluso esta primera etapa sencilla de deshidratación. Así, a tiempos cortos de reacción se obtienen unos rendimientos a sorbitanes en torno al 80%, incluso en presencia del material que presenta la carga más baja de grupos ácidos (Pr-SO₃H ~2,5%). Con el avance de la reacción, la concentración de sorbitanes en el medio de reacción disminuye, a diferentes velocidades, dependiendo de la capacidad ácida del catalizador usado (a mayor carga de grupos propilsulfónicos, la conversión de sorbitanes en isosorbida es más rápida), lo que es un comportamiento típico de los productos intermedios en las reacciones en serie.

A diferencia de la primera etapa de reacción, la transformación de sorbitanes en isosorbida resulta mucho más complicada, ya que para llevar a cabo esta segunda etapa de deshidratación, la energía de activación necesaria es más elevada^{220,233}. Sin embargo, la tendencia observada indica que la cantidad de centros ácidos activos (carga de grupos sulfónicos) en la superficie del catalizador influye fuertemente en la actividad catalítica del material, produciendo rendimientos de isosorbida más altos a medida que aumenta la carga de grupos sulfónicos. De este modo, el material sintetizado con una carga de grupos Pr-SO₃H ~15% permite obtener unos rendimientos de isosorbida cercanos al 72% a partir de la concentración inicial de sorbitol para un tiempo de reacción de 24 horas, que es el valor más alto obtenido entre todos los catalizadores sulfónicos evaluados.

Los resultados de reacción obtenidos para tiempos de reacción elevados sugieren que existe un equilibrio entre la concentración existente del reactivo de partida, el sorbitol, y de la formada para los dos productos de deshidratación obtenidos, sorbitanes e isosorbida. Esta consideración se basa en el hecho de que estos estudios se han realizado sin retirar del medio de reacción las moléculas de agua formadas durante la doble deshidratación y, por lo tanto, las reacciones inversas son posibles. La reversibilidad de la deshidratación del sorbitan se ha confirmado mediante el tratamiento de mezclas de isosorbida/agua (relación molar 1:2) en presencia del catalizador con una carga de grupos ácidos del 15% en las mismas condiciones en las que tiene lugar la reacción de deshidratación del sorbitol. Así, pudo observarse que después de un tiempo de reacción de 24 horas se produjo la formación de sorbitanes en el medio de reacción por rehidratación de la isosorbida, aunque en valores bajos (rendimiento del producto por debajo del 12%), lo que evidencia la dificultad de esta reacción reversible.

Si se analizan detalladamente los resultados obtenidos para los dos procesos de deshidratación presentes en la transformación global, se obtienen diferencias significativas en función de la carga de grupos sulfónicos del material empleado. En la figura 77 se representan los valores de frecuencia de recambio, que indica el número de transformaciones por centro catalítico y por unidad de tiempo (TOF) para los diferentes materiales sintetizados, para ambas transformaciones, en función de la densidad de grupos sulfónicos presentes en la superficie (calculada a partir de la carga de grupos propilsulfónicos y el área específica BET).

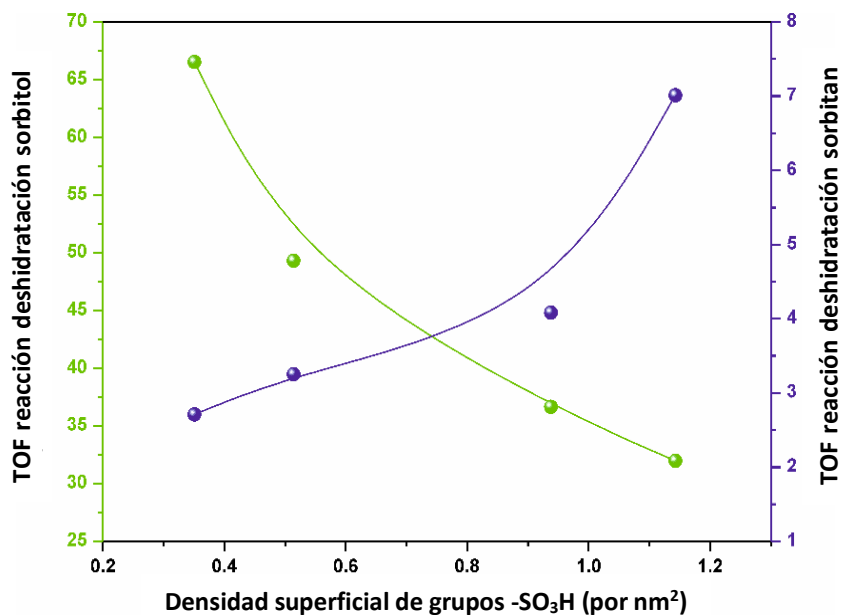


Figura 77. Frecuencia de conversión (TOF) para los materiales funcionalizados con diferentes cargas de ácido propilsulfónico en la reacción de deshidratación de sorbitol (eje izquierdo) y de sorbitanes (eje derecho). Condiciones de reacción: temperatura: 150°C; Carga inicial de sustrato: 3,0 g; relación de masa sustrato:catalizador: 20:1 (peso:peso); tiempo de reacción: 24 horas.

Los valores de TOF, que representan el número de transformaciones químicas individuales que tienen lugar por centro catalítico en el tiempo considerado (una hora en este caso), son una medida de la actividad intrínseca de cada grupo propilsulfónico del catalizador. Estos valores se calcularon a partir de los datos cinéticos de conversión de sorbitol en el caso de la deshidratación de sorbitol a sorbitanes, y de los de formación de isosorbida para el proceso de deshidratación de sorbitanes a isosorbida, a tiempos cortos de reacción para cada proceso concreto, evitando la influencia de otros factores no cinéticos (equilibrio químico, desactivación, etc.).

Como puede observarse, los resultados obtenidos son contrapuestos para las dos reacciones consideradas. A partir de los valores obtenidos podemos sugerir que, para una mayor densidad de grupos sulfónicos, la actividad catalítica medida a través del TOF es menor en la reacción de deshidratación de sorbitol, mientras que la tendencia observada es la opuesta en la segunda transformación de deshidratación: los grupos sulfónicos se vuelven más activos en la formación de isosorbida a medida que aumenta la densidad superficial de los mismos. Esta última tendencia está de acuerdo con algunos resultados mostrados por otros autores sobre el comportamiento de la sílice mesoestructurada funcionalizada con ácido sulfónico²³⁴. La fuerza ácida de los grupos propilsulfónicos soportados en la sílice aumenta con la carga de ácido, debido a la interacción entre grupos ácidos adyacentes y, por lo tanto, la actividad catalítica intrínseca de cada centro ácido debe aumentar en la misma dirección en aquellas transformaciones que se benefician de un incremento de la fortaleza ácida.

Si tenemos en cuenta que para las dos reacciones de deshidratación se dan tendencias opuestas de actividad catalítica, debe de existir una interacción diferente entre el sustrato de reacción y los centros catalíticos. Por lo tanto, para la primera etapa de deshidratación (de sorbitol a sorbitanes), la estructura molecular extendida del sorbitol, más estable que la conformación doblada²³⁵, podría permitir que el sustrato interactúe con más de un centro ácido al mismo tiempo, especialmente si la densidad superficial de los grupos ácidos es alta. La interacción múltiple implica necesariamente la protonación de la molécula de sorbitol en diferentes ubicaciones, preferiblemente en los hidroxilos terminales. Es comúnmente aceptado que la deshidratación del sorbitol ocurre a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica que implica la protonación de un grupo hidroxilo terminal (en C1) seguido por el ataque del grupo hidroxilo secundario en C4. Si la protonación de la molécula ocurre en ambos hidroxilos terminales al mismo tiempo, la flexión requerida de la molécula de sorbitol para la ciclación hacia sorbitan está más desfavorecida, y la competencia entre los sitios catalíticos ácidos conduce a una disminución general de la velocidad de deshidratación del sorbitol.

En cuanto a la segunda etapa de deshidratación (de sorbitanes a isosorbida), hay trabajos que demuestran que la interacción entre el ácido sulfúrico y el sorbitan

es menos favorable que en el caso del sorbitol²²⁰, por lo que se puede suponer que se puede esperar un comportamiento similar para los ácidos sulfónicos. El aumento de la población de grupos propilsulfónicos presentes, y por lo tanto de su fortaleza ácida debido al efecto de una mayor densidad superficial²³⁴, promueve la interacción requerida entre las moléculas de sorbitan y ácido propilsulfónico anclado. Dado que en el sorbitan solo hay una funcionalidad hidroxilo terminal, la protonación de este sustrato solo puede darse a través de este grupo hidroxilo. De esta manera, favorecer la interacción entre los sitios ácidos y el sorbitan conduce a mayores velocidades de reacción a medida que aumenta la concentración de grupos propilsulfónicos en el catalizador.

Dado que la influencia de la densidad de ácido en la superficie es opuesta a la promoción de la deshidratación de sorbitol y de sorbitan, se necesita un compromiso al tratar de acelerar ambas transformaciones para la transformación global de glucosa en isosorbida. Sin embargo, como se ha comentado antes, la deshidratación del sorbitol es más favorable que la deshidratación del sorbitan a isosorbida, etapa controlante por tanto de la transformación global. De esta manera, la promoción de la segunda etapa de deshidratación, aunque vaya ligeramente en detrimento de la primera, podría proporcionar mayores rendimientos de isosorbida. Esto queda patente en el hecho de que el catalizador que mayor rendimiento a isosorbida permite alcanzar (por encima del 70%), con bastante diferencia, es del de mayor carga de grupos sulfónicos (SBA-15-Pr-SO₃H-15%).

II.1.2.2 Estudio de la influencia de la modificación superficial del catalizador

Aunque la capacidad ácida de los catalizadores sólidos es una variable crucial que determina su actividad catalítica en las reacciones de deshidratación, la afinidad entre la superficie del catalizador y los diferentes productos químicos de reacción también puede ejercer un papel importante, ya que condiciona el transporte de reactivos y productos por el interior de la estructura porosa. Con el objetivo de determinar la influencia de la hidrofobicidad de la superficie en la reacción estudiada, se ha sometido al material SBA-15-Pr-SO₃H 10% a un tratamiento de modificación de la superficie con distintos agentes hidrofobizantes. Como se ha comentado con anterioridad, esta muestra proporciona una conversión moderada de sorbitol y rendimientos de productos, facilitando el análisis del efecto de la modificación del carácter hidrófobo de la superficie. Se han utilizado clorosilanos funcionalizados con distinto número de grupos metilo como agentes de tratamiento de superficie. El procedimiento de funcionalización consistió en un anclaje post síntesis en el que los clorosilanos reaccionan con los grupos hidroxilo superficiales (Si-OH). De esta manera, la naturaleza hidrófila de partida de los grupos hidroxilo es modificada debido a su sustitución por grupos metilo, de naturaleza apolar. En las tablas 37 y 38 (muestras 5-7) se encuentran las propiedades fisicoquímicas obtenidas para los materiales preparados a partir de la muestra P3.

Una vez caracterizados los materiales hidrofobizados, se realizaron los correspondientes ensayos catalíticos para estudiar su efecto en la deshidratación del sorbitol a isosorbida. Los valores obtenidos de conversión de glucosa y de rendimiento hacia 1,4-sorbitan e isosorbida para un tiempo de reacción de 24 horas a una temperatura de 150°C se muestran en la tabla 41.

Tabla 41. Valores de conversión de glucosa y rendimiento obtenido de 1,4-sorbitan e isosorbida para los catalizadores con grupos sulfónicos sometidos a un proceso de hidrofobización con distintos reactivos para un tiempo de reacción de 24 horas y a una temperatura de 150°C.

Código	Pr-SO ₃ H	Agente hidrofobizante	Conversión sorbitol (%)	Rendimiento (%)	
				1,4-sorbitan	Isosorbida
P3	10%	-	99,9	38,9	43,5
P4		Cl ₃ Si(CH ₃)	99,7	51,0	51,5
P5		Cl ₂ Si(CH ₃) ₂	99,8	22,6	61,9
P6		ClSi(CH ₃) ₃	99,8	20,2	73,9

En la figura 78 se muestran las curvas cinéticas que muestran el rendimiento hacia isosorbida y 1,4-sorbitan para los distintos materiales sulfónicos a los que se ha sometido a un tratamiento de hidrofobización mediante la incorporación superficial de distintos reactivos.

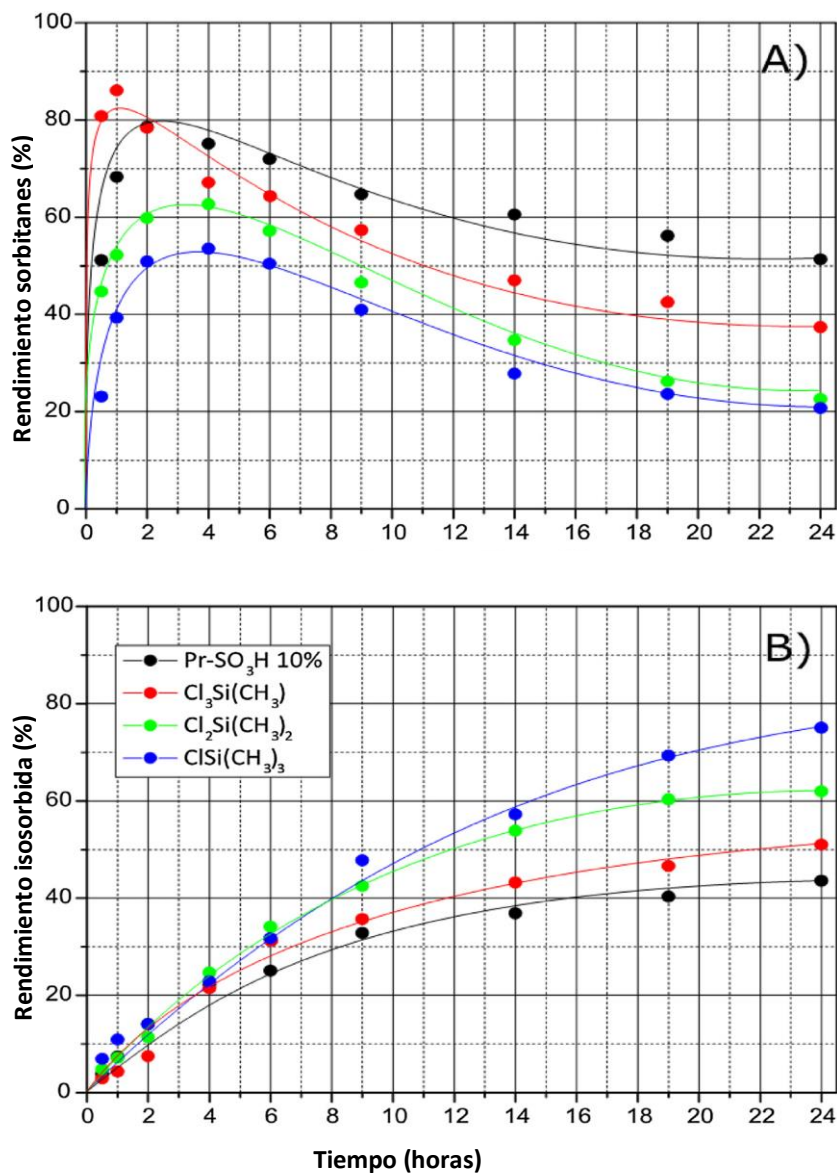


Figura 78. Influencia de la hidrofobización de la superficie del catalizador sobre los rendimientos de productos obtenidos en la deshidratación de sorbitol: A) rendimiento de sorbitanes y B) rendimiento de isosorbida. Condiciones de reacción: temperatura: 150°C; carga inicial del sustrato: 3,0 g; relación sustrato:catalizador: 20:1 (peso:peso); tiempo de reacción: 24 horas.

Para todas las muestras se obtiene una rápida transformación del sorbitol durante las etapas iniciales de la reacción, seguida de una rápida producción de sorbitanes. Debido a que los sorbitanes son intermedios de reacción, siempre se observa un máximo en su rendimiento, independientemente del catalizador utilizado. Sin embargo, el valor alcanzado para dicho máximo, el tiempo al que se obtiene y la velocidad de desaparición de los sorbitanes, son diferentes según el

catalizador utilizado. Se ha determinado que, con el material de partida SBA-15-Pr-SO₃H 10%, se obtiene un rendimiento de sorbitanes muy alto a tiempos de reacción muy cortos. Por el contrario, dicho catalizador muestra el rendimiento de isosorbida más bajo entre los materiales probados. En cuanto a las muestras funcionalizadas con metilsilanos, se observa una correlación directa entre el reactivo hidrofobizante utilizado y la distribución de productos obtenida. Así, un aumento del número de grupos metilo en el agente silanzante parece conducir a rendimientos más bajos de sorbitanes y a una mayor producción de isosorbida, lo que sugiere una desaceleración de la velocidad de reacción de la primera etapa de deshidratación, pero, lo más importante, se produce un aumento de la extensión en la segunda etapa, la de deshidratación de sorbitanes a isosorbida.

Por otro lado, se ha realizado un estudio de la actividad catalítica intrínseca de los grupos propilsulfónicos soportados en cada material (figura 79). Dicha actividad intrínseca se ha calculado a través del TOF, siguiendo el mismo procedimiento ya descrito en la sección anterior.

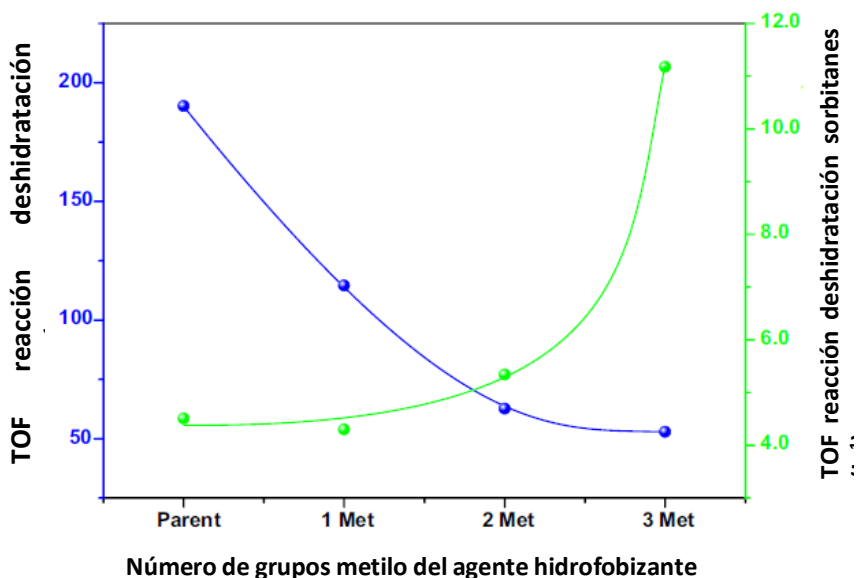


Figura 79. Frecuencias de conversión (TOF) obtenidas para el material de partida SBA-15-Pr-SO₃H 10% y los materiales derivados funcionalizados con diferentes agentes hidrofobizantes en la reacción de deshidratación del sorbitol (eje izquierdo) y de deshidratación de sorbitanes (eje derecho).

Los resultados confirman las conclusiones sobre la influencia del agente hidrofobizante con el que se realiza el tratamiento superficial del material de partida, ya que se cumple lo anteriormente predicho en ambos procesos de deshidratación: al aumentar el número de metilos en el agente silanzante disminuye la actividad catalítica de las muestras hidrofobizadas en la reacción de deshidratación del sorbitol, pero aumenta la velocidad de reacción de la deshidratación de sorbitanes para obtener isosorbida. El resultado neto de reacción, es decir, de rendimiento final a isosorbida, es positivo, ya que aunque la

modificación de la superficie ralentiza la primera etapa de deshidratación, aumenta la velocidad de la segunda, teniendo más peso este efecto. Este resultado se debe al hecho de que la deshidratación del sorbitan es la etapa limitante en la conversión de sorbitol en isosorbida y, por lo tanto, aumentar su velocidad tiene un impacto mayor que la correspondiente ralentización de la primera deshidratación.

Estos resultados evidencian la importante influencia que ejerce la hidrofobización superficial sobre la actividad catalítica del material de partida en la doble deshidratación que sufre el sorbitol durante el mecanismo de la síntesis de la isosorbida. Sin embargo, esta influencia podría estar relacionada con diferentes causas. Una de estas causas podría ser que la eliminación de grupos hidroxilo de la superficie del catalizador hace que se produzca la inhibición de la interacción entre la cabeza polar de los grupos de ácido propilsulfónico y los grupos silanol del soporte, lo que contribuiría a que adoptasen una posición más vertical y una mayor accesibilidad para actuar como centros catalíticos de las moléculas de reactivos²³⁴. Esto puede explicar la mayor actividad catalítica presente en las muestras que han sufrido un tratamiento de hidrofobización superficial en comparación con el material original, y apuntaría a una mayor actividad catalítica en muestras que muestran una menor población de grupos hidroxilo.

Sin embargo, dicho comportamiento es el opuesto al observado para la serie de materiales con diferentes grados de hidrofobización, por lo que debe existir un segundo efecto. Este efecto podría ser la diferente afinidad que presenta la superficie del catalizador y los reactivos involucrados en el mecanismo estudiado en función del agente silanizante utilizado. La modificación de la superficie no solo cambia la naturaleza hidrófoba/hidrófila de las muestras, sino que también puede variar su afinidad por los otros productos químicos involucrados en la reacción. De esta manera, para determinar la afinidad de los diferentes reactivos con la superficie de los catalizadores, se han realizado experimentos de adsorción en fase líquida, poniendo en contacto los diferentes materiales tratados con los distintos agentes hidrofobizantes con disoluciones metanólicas de sorbitol e isosorbida. Se determinó la afinidad entre los catalizadores heterogéneos y sorbitol/isosorbida comparando el efecto del tiempo de contacto con la adsorción del producto presente en disolución, a una temperatura controlada, registrando los datos en forma de cinética de adsorción. De esta manera, se asumió que una tasa de adsorción más rápida se debe a una mayor afinidad entre sorbitol/isosorbida y la superficie del catalizador analizado, ya que las diferencias entre las propiedades texturales de los materiales analizados se pueden considerar como no significativas para este análisis.

Los resultados mostrados en la figura 80A evidencian una velocidad de adsorción de sorbitol más rápida en la superficie del catalizador de partida (muestra P3) que en los materiales hidrofobizados derivados. Además, al comparar las muestras que han sido sometidas al tratamiento superficial, con el aumento del

número de grupos metilo se obtienen unos valores de adsorción más bajos y, por lo tanto, se asume una menor afinidad por el sorbitol para estos materiales.

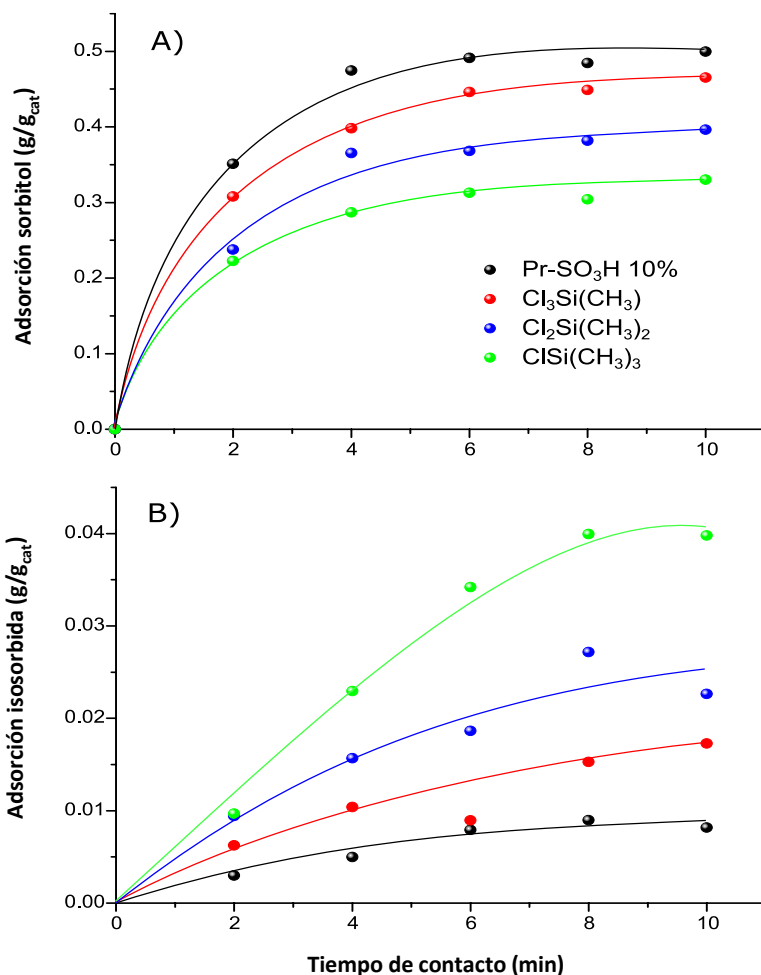


Figura 80. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de A) sorbitol y B) isosorbida, en disolución metanólica con una concentración inicial de sorbitol/isosorbida de 50 mg/mL. Carga de catalizador=0,5 g; temperatura=25°C.

Al realizar los mismos experimentos en presencia de isosorbida (figura 80B), se observa una tendencia opuesta, siendo la muestra que presenta una afinidad más baja por este producto el material original de partida. Sin embargo, la captación de isosorbida es de un orden de magnitud menor que la observada para el sorbitol en todos los materiales ensayados, lo que sugiere que la isosorbida presenta una afinidad mucho menor para la superficie del catalizador que el sorbitol, algo positivo para la finalidad de este estudio.

Estos resultados apoyan la idea de que la actividad catalítica de estos materiales en la deshidratación de sorbitol a isosorbida está fuertemente influenciada por la afinidad entre la superficie del catalizador y los diferentes reactivos. Así, el sorbitol

de partida, una sustancia notablemente polar, es altamente afín a la superficie del material original, y por lo tanto su conversión es más fácil con el catalizador de partida (SBA-15-Pr-SO₃H-10%) porque se favorece el acceso del sustrato a los sitios catalíticos. La hidrofobización de la superficie de dicho material conduce a una menor afinidad del sorbitol por la superficie del catalizador, como sucede con el agua (experimentos de TG, figura 75), disminuyendo así su factor de conversión a sorbitanes (lo que se manifiesta en una misma tendencia para los valores de TOF). Esta reducción de la afinidad del sorbitol es mayor cuando se usa el trimetilsililo, ya que, a pesar de que da lugar a una superficie menos hidrófoba (mayor absorción de agua) por quedar más grupos Si-OH sin convertir, al tratarse de un compuesto muy voluminoso, es ésta la característica principal que parece mantener al sorbitol lejos de los sitios catalíticos, lo que dificulta su conversión. En cuanto a la influencia de la funcionalización orgánica en la segunda etapa de deshidratación, se sabe que la modificación de la superficie con especies de organosilicio promueve colateralmente la fortaleza ácida de los grupos sulfónicos anclados²³⁴, ya que se inhibe la interacción de dichos grupos sulfónicos con los silanoles de la superficie. Esto también conduce a una posición de mayor verticalidad de los grupos propilsulfónicos (adoptando una conformación normal referida a la superficie del catalizador). El efecto global es que los grupos propilsulfónicos muestran una mayor fortaleza ácida y una mayor accesibilidad a los reactivos, lo que proporciona una actividad adicional a estos materiales durante la segunda etapa de la doble deshidratación de sorbitol a isosorbida (que, por otra parte, requiere de una mayor fortaleza ácida, como se ha indicado en el estudio de la carga de grupos sulfónicos en los materiales SBA-15).

II.1.2.3 Estudio de la estabilidad del catalizador

Tras la determinación de la actividad catalítica de materiales SBA-15 funcionalizados con grupos propilsulfónico, se han realizado ensayos catalíticos para estudiar la estabilidad que presentan los catalizadores sintetizados con el objetivo de verificar su reutilización. Las muestras que se han seleccionado para este estudio han sido: muestra P3 (SBA-15-Pr-SO₃H 10%) y muestra P6 (SBA-15-Pr-SO₃H 10% tratado con el agente hidrofobizante ClSi(CH₃)₃). Esta última se ha seleccionado para determinar la influencia del proceso de sililación de la superficie en la reciclabilidad de estos materiales catalíticos. Las pruebas de reutilización se llevaron a cabo utilizando como catalizador el propio material usado en una reacción previa y recuperado del medio de reacción por simple filtración, sin ser sometido éste a ningún tipo de tratamiento posterior. Por otra parte, también se estudió un proceso de regeneración sometiendo al catalizador usado a un lavado en caliente (a reflujo) en una disolución etanólica de HCl. El objetivo de este tipo de tratamiento es, por un lado, extraer y eliminar de la superficie los depósitos orgánicos formados sobre el catalizador durante el proceso de reacción y, por otro lado, regenerar los centros ácidos mediante intercambio con HCl. La figura 81 muestra los resultados de reacción obtenidos en los distintos ensayos catalíticos de reutilización realizados.

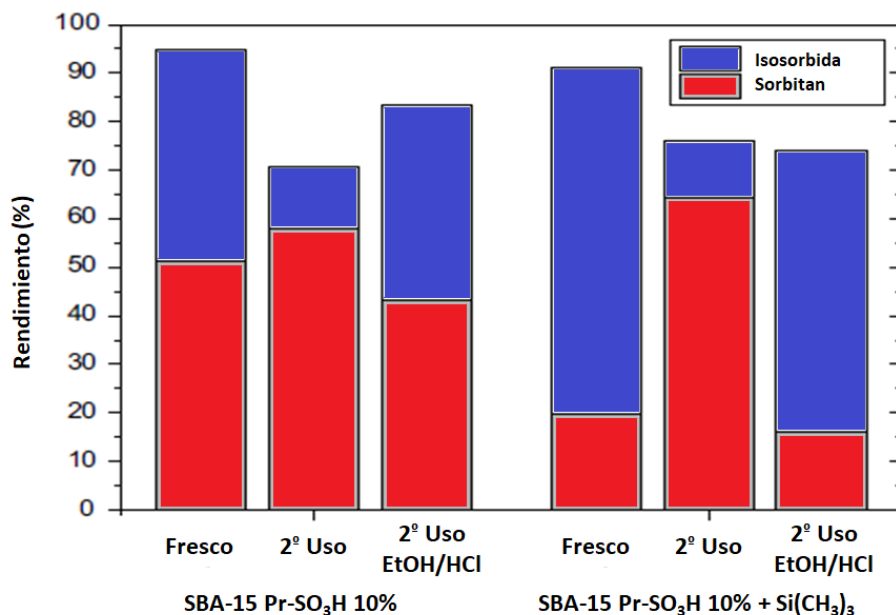


Figura 81. Resultados obtenidos para los ensayos catalíticos de reutilización realizados con las muestras SBA-15 Pr-SO₃H 10% y SBA-15 Pr-SO₃H 10% + Si(CH₃)₃, con y sin tratamiento de regeneración. Condiciones de reacción: temperatura=150°C; carga inicial de sustrato=3,0 g; relación sustrato:catalizador=20:1 (peso:peso); tiempo de reacción= 24h.

La reutilización directa de los catalizadores sin tratamiento intermedio de regeneración (simplemente con un lavado del material en etanol a temperatura ambiente), confirmó la desactivación tanto del material de partida SBA-15-Pr-SO₃H (muestra P3) como del material hidrofobizado con ClSi(CH₃)₃ (muestra P6). Ambos materiales mostraron una actividad catalítica menor en comparación con la mostrada por los catalizadores frescos, tanto en términos de conversión de sorbitol como de producción de isosorbida. Además, en ambos casos, el producto de reacción principal fueron los sorbitanes, lo que sugiere que la primera etapa de deshidratación, que como se ha indicado anteriormente también es la más fácil, fue la transformación predominante. Sin embargo, la segunda etapa de deshidratación, desde sorbitanes a isosorbida, se vio claramente impedida, reduciéndose notablemente el rendimiento final a isosorbida con respecto al catalizador fresco. Este comportamiento evidencia la pérdida de actividad catalítica.

Para determinar los motivos de dicha desactivación, se llevó a cabo la caracterización de las muestras de los catalizadores utilizados, mediante una valoración ácido-base, un análisis elemental (tabla 42) y un análisis termogravimétrico (figura 82). La medida de la capacidad ácida de los materiales, después de haber sido sometidos al tratamiento de regeneración, confirmó el fuerte descenso en la carga ácida tanto para el material de partida como para su derivado hidrofobizado.

Tabla 42. Resultados de valoración ácido-base y de análisis elemental para las muestras reutilizadas.

Código	Muestra	Tratamiento	Contenido de S ($\text{m}_{\text{eq}} \cdot \text{g}^{-1}$)	Acidez, H^+ ($\text{m}_{\text{eq}} \cdot \text{g}^{-1}$)
P3	SBA-15-Pr-SO ₃ H 10%	Cat. fresco	1,00	0,98
		Reutilizado	0,88	0,19
		Regenerado	0,86	0,63
P6	SBA-15-Pr-SO ₃ H 10% + -Si(CH ₃) ₃	Cat. fresco	0,90	0,88
		Reutilizado	0,79	0,24
		Regenerado	0,78	0,62

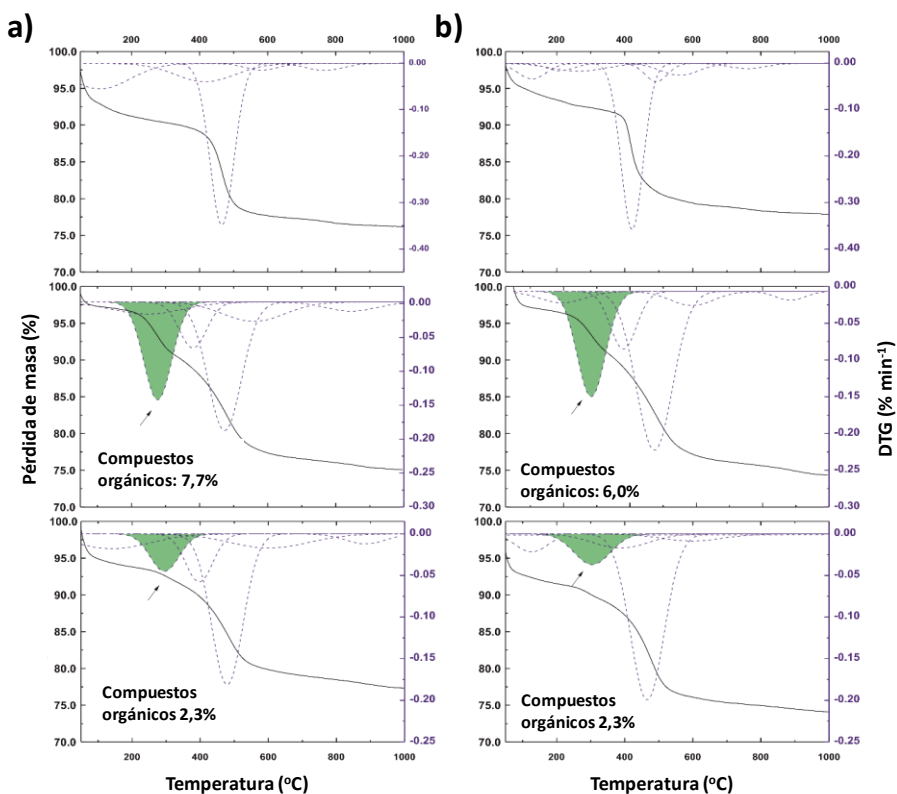


Figura 82. Termogramas (negro) y curvas resultado de la deconvolución de DTG (azul) registradas para las muestras: a) SBA-15-Pr-SO₃H 10% y b) SBA-15-Pr-SO₃H 10% + -Si(CH₃)₃ antes (arriba) y después del uso del material en reacciones de deshidratación de sorbitol (medio), y después de la regeneración con la disolución de HCl/EtOH (abajo). Se resalta en verde la región correspondiente a depósitos orgánicos residuales generados tras el ensayo catalítico.

El contenido de azufre, determinado mediante análisis elemental, se mantuvo constante en los materiales que habían sido utilizados en ensayos catalíticos previos, lo que demuestra que los grupos propilsulfónicos permanecen unidos a la superficie del catalizador. Los resultados de TG confirmaron la estabilidad de los

grupos propilsulfónicos (pérdida de peso en la región de 375-475°C), los cuales permanecieron unidos a la superficie del catalizador después de su uso en reacción. Sin embargo, se detectó una diferencia interesante entre las muestras frescas y las usadas, que es una nueva contribución a la pérdida de peso encontrada en torno a los 275°C. Ésta puede atribuirse a sustancias de naturaleza orgánica retenidas en la superficie de los materiales, formadas por reacciones secundarias durante la reacción. Este tipo de depósitos se forma sobre los propios centros catalíticos, siendo la causa más probable de la desactivación del catalizador. Dado que la reutilización directa (sin regeneración) evidenció la desactivación de los materiales funcionalizados con ácido sulfónico, se propuso el tratamiento de regeneración mencionado (lavado a reflujo en disolución alcohólica ácida, HCl 0,1 M). Las muestras de catalizador regenerado se separaron por filtración, se lavaron con etanol fresco para eliminar las posibles trazas de HCl absorbidas y finalmente se secaron al aire durante la noche antes de realizar su caracterización y utilizarlas en nuevos ensayos catalíticos de reutilización.

La caracterización de las muestras regeneradas confirmó la recuperación parcial de la capacidad ácida inicial, así como la eliminación de una fracción importante de los compuestos orgánicos retenidos, como se observa del análisis de TG registrado para estos materiales. Estas diferencias conducen a una recuperación parcial, aunque importante, de la actividad inicial en ambos materiales, como se deduce del mayor rendimiento de isosorbida alcanzado cuando se usan catalizadores regenerados. Sin embargo, la actividad inicial no se recupera completamente, probablemente porque los depósitos orgánicos remanentes, retenidos aún en las muestras regeneradas, dificultan parcialmente el acceso de las moléculas de reactivo a los centros sulfónicos presentes en los catalizadores. Por otro lado, estos resultados evidencian que no se logran ventajas relacionadas con la reutilización del catalizador cuando éste ha sido hidrofobizado previamente, ya que se produce un proceso de desactivación similar.

II.1.2.4 Estudio comparativo de distintos catalizadores sulfónicos

En este apartado se van a comparar los resultados obtenidos para el material sintetizado en el laboratorio SBA-15-Pr-SO₃H-10% con los obtenidos para las resinas comerciales Amberlyst-70 y Nafion SAC-13, en los cuales la naturaleza de la especie catalíticamente activa es similar: grupos de ácido sulfónico. Esta comparación permitirá además verificar el potencial de aplicabilidad industrial real del catalizador sintetizado, al compararlo con dos catalizadores ya contrastados y utilizados en procesos industriales. En la figura 83 se comparan los resultados obtenidos para los tres catalizadores.

Como puede observarse, el catalizador SBA-15-Pr-SO₃H presenta, en términos generales y como se ha visto anteriormente, altas conversiones de sorbitol, incluso a las 6 horas, alcanzando valores superiores al 90%. Por otra parte, en la figura se aprecia que los tres materiales sulfónicos comparados, el sintetizado

y los dos comerciales (Amberlyst-70 y Nafion SAC-13), dieron rendimientos similares de intermedios de deshidratación no deseados (denotado en la figura como sorbitan-otros), cuyos valores no variaron significativamente de 6 a 24 horas. Esto es una prueba que verifica la naturaleza de productos finales de reacción (que no dan lugar a isosorbida) de dichos compuestos, ya que se mantienen constantes al final de la reacción. Además, también se ha detectado la presencia en bajas cantidades de productos no identificados (desconocido-humins en la figura) para cada uno de los materiales sulfónicos utilizados. Para su cuantificación se ha utilizado el cierre de balance de masa teniendo en cuenta la conversión de sorbitol. De esta manera, a excepción del material Amberlyst-70, después de 24 horas, el rendimiento obtenido en humins se mantuvo por debajo del 10%. Los centros ácidos de estos materiales, grupos sulfónicos, son ácidos Brønsted de elevada fortaleza, y suelen ser propensos a promover reacciones secundarias no deseadas a una temperatura relativamente elevada de 170°C. Por otra parte, el uso del sorbitol puro en el medio de reacción (sin la adición de disolvente, especialmente disolventes acuosos) parece moderar la formación de humins. Con respecto a la producción de 1,4-sorbitan e isosorbida, se aprecian importantes diferencias. Mientras que la reacción con el material Nafion SAC-13 promovió la formación principalmente del 1,4-sorbitan (45% de rendimiento), el material SBA-15-PrSO₃H-10% y especialmente el Amberlyst-70 dieron unos valores elevados de rendimiento hacia isosorbida (hasta 70%).

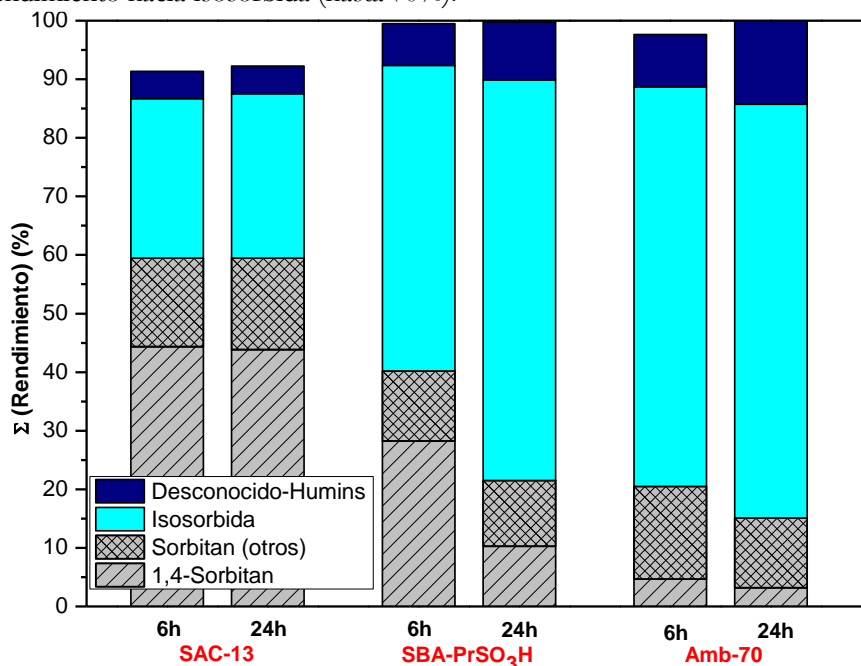


Figura 83. Rendimientos de los productos obtenidos a partir de la deshidratación de sorbitol utilizando distintos catalizadores heterogéneos ácidos. Sorbitan (otros) incluye 1,5 y 2,5 sorbitan. Condiciones de reacción: 170°C, masa inicial sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.

La resina sulfonada compuesta por estireno-divinilbenceno, Amberlyst-70, presenta unas propiedades superficiales pobres comparada con el resto de materiales probados (tabla 43). Sin embargo, se mostró como el catalizador más activo entre los catalizadores basados en grupos sulfónicos. La combinación de una elevada concentración de centros ácidos (2,55 meq. H⁺/g) y de la fortaleza ácida relativamente alta que presentan los grupos SO₃H como consecuencia de estar unidos a un anillo aromático²³⁶ pueden considerarse las principales razones de la elevada actividad catalítica observada. Además, la naturaleza orgánica del esqueleto de la resina introduciría un cierto grado de hidrofobicidad en la superficie en el entorno de los grupos de ácido sulfónico, lo que también podría facilitar las reacciones de deshidratación²³⁰, como se ha demostrado en el apartado anterior con los materiales SBA-15 hidrofobizados. Dado que la degradación térmica suele ser uno de los principales inconvenientes para este tipo de resinas, debe tenerse en cuenta que la temperatura máxima de funcionamiento para el material Amberlyst-70, según el fabricante, es de 190°C. El material SBA-15 modificado con ácido propilsulfónico tiene un comportamiento catalítico similar al del material Amberlyst-70 pero presentando una cinética algo más lenta. Este material mesoestructurado, sin embargo, presenta una carga menor de centros ácidos (0,98 meq. H⁺/g), lo que indica una mayor actividad por centro ácido (TOF). Teniendo en cuenta que la fortaleza de los centros ácidos (de naturaleza alquilsulfónica) es menor que en el caso de la resina (de naturaleza arilsulfónica), el buen rendimiento catalítico puede atribuirse a una mayor accesibilidad de los sitios activos debido al soporte de sílice porosa ordenada que presenta un material de tipo SBA-15 (valores elevados de área superficial y volumen de poros, tabla 37). Otra diferencia significativa entre el catalizador con soporte SBA-15 y el material comercial Amberlyst-70 es una reducción en la formación de productos no deseados, ya sea sorbitan-otros o humins-desconocidos.

Tabla 43. Propiedades fisicoquímicas y superficiales de los catalizadores sulfónicos evaluados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida.

Catalizador	Propiedades superficiales			Propiedades ácidas
	S _{BET} ^[a] (m ² ·g ⁻¹)	Tamaño poro (Å)	Volumen poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Capacidad ácida (meq H ⁺ ·g ⁻¹)
Amberlyst®-70	36	220	-	2,55 ^[c]
SBA-15-Pr-SO₃H-10%	662	73 ^[b]	1,01	0,98 ^[c]
Nafion® SAC-13	>200	>100	>0,6	0,13 ^[c]

[a] Calculada mediante la ecuación BET a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno en el rango P/P₀ 0,05-0,20; [b] Calculado mediante el método BJH-KJS; [c] Capacidad ácida obtenida mediante intercambio catiónico y valoración ácido-base.

Por otro lado, el uso del catalizador comercial Nafion SAC-13, que consiste en resina de ácido perfluorosulfónico Nafion® dispersada en sílice amorfa,

condujo a una alta conversión de sorbitol pero también a un bajo rendimiento de isosorbida, con diferencias mínimas en las distribuciones de productos entre 6 y 24 horas de reacción. Si tenemos en cuenta la fortaleza ácida, los grupos de ácido perfluorosulfónico son los ácidos de Brønsted más fuertes entre los distintos grupos sulfónicos probados, debido al potente efecto de atracción de electrones de los átomos de flúor cerca de los grupos SO_3H . Además, el soporte de sílice a priori proporciona unas propiedades superficiales aceptables. Por lo tanto, la explicación de los malos resultados catalíticos puede estar relacionada con la baja capacidad ácida ($0,13 \text{ meq. H}^+/\text{g}$) que presenta el material. Adicionalmente, los efectos de desactivación por la deposición de humins en la superficie del catalizador pueden ser más significativos cuando el número de centros ácidos disponibles es tan bajo. De esta manera, puede proponerse que el caso del material SAC-13 se está produciendo un fenómeno de desactivación, que limita la extensión de la segunda deshidratación del 1,4-sorbitan a isosorbida y finalmente detiene la reacción.

En conclusión, esta comparación demuestra el alto potencial que presentan los catalizadores basados en material mesoestructurado tipo SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos para llevar a cabo este tipo de transformación.

II.2 Deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida con catalizadores ácidos zeolíticos

En el apartado anterior se ha estudiado el comportamiento que presentan los catalizadores basados en sílice mesoestructurada tipo SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos en la reacción de deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida, quedando demostrado cómo tanto la fortaleza y naturaleza de los centros ácidos como la hidrofobicidad que presenta el catalizador son parámetros críticos que afectan a la conversión del sorbitol y el rendimiento a isosorbida. De este modo, se ha demostrado que los centros ácidos de Brønsted de elevada fortaleza, como los presentes en los grupos propilsulfónicos, promueven una elevada actividad catalítica a una temperatura relativamente baja²²⁸. Por otro lado, también se ha demostrado que el equilibrio hidrofóbico/hidrofílico en la superficie sólida del catalizador condiciona significativamente los fenómenos de transferencia de masa que tienen lugar en el entorno de los centros catalíticos, desempeñando un papel importante en las reacciones de deshidratación que involucran la presencia de moléculas de agua y de diferente polaridad (p.ej., sorbitol e isosorbida). Además de los resultados del apartado anterior con materiales SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos, este fenómeno del efecto de la hidrofobicidad superficial ha sido analizado también por otros autores para catalizadores heterogéneos de tipo zeolita, en los que un valor elevado de la relación Si/Al (que supone un incremento de la hidrofobicidad superficial del material) mejoró considerablemente la selectividad hacia la isosorbida^{134,221}, así como en polímeros sulfonados²³⁰.

Por otra parte, en el apartado anterior se ha constatado que, a pesar de su elevada actividad y buen comportamiento en reacción, los catalizadores basados en centros ácido de tipo sulfónico presentan problemas de estabilidad en reacción y dificultades para lograr una correcta regeneración de los mismos. La formación de depósitos orgánicos sobre los centros catalíticos es difícilmente reversible sin aplicar un tratamiento térmico que los elimine completamente, tratamiento que lógicamente no puede aplicarse a las muestras funcionalizadas con grupos organosulfónicos sin deteriorarlos. Por esta razón, se ha planteado aquí el estudio de catalizadores sólidos ácidos de naturaleza inorgánica, cuya regeneración por vía térmica sí sería viable.

Por tanto, en este apartado se incluye un estudio comparativo para el análisis sistemático de la conversión de sorbitol en isosorbida utilizando otros catalizadores ácidos heterogéneos, principalmente zeolitas, dada su naturaleza inorgánica y sus buenas propiedades en este tipo de transformaciones. Así, se han evaluado varios tipos de zeolitas con diferentes topologías, además de distinta carga y fortaleza de centros ácidos (a través de la relación Si/Al). Para contrastar los resultados obtenidos, se ha incluido también en el estudio la evaluación de catalizadores ácidos basados en grupos sulfónico (una sílice SBA-15 de las estudiadas en el apartado anterior, y catalizadores basados en resinas poliméricas). Adicionalmente, se ha desarrollado y discutido un modelo cinético para explicar el comportamiento de cada catalizador, estableciendo una relación entre las propiedades fisicoquímicas, es decir, la carga, fortaleza y accesibilidad de los sitios ácidos, y el rendimiento catalítico en la deshidratación del sorbitol.

II.2.1 Caracterización

En este apartado se va a llevar a cabo la caracterización de los distintos catalizadores utilizados. Como se ha comentado con anterioridad, se han seleccionado una serie de distintos materiales zeolíticos con diferentes topologías, además de distinta carga y fortaleza de centros ácidos (a través de la relación Si/Al). Estos catalizadores comerciales seleccionados han sido: H-ZSM-5, H-Beta 12,5, H-Beta 19 y H-USY. Para comparar los resultados experimentales obtenidos se han utilizado materiales ácidos sulfónicos, como la SBA-15-Pr-SO₃H-10% utilizada en el apartado anterior o las resinas comerciales Amberlyst-70 y Nafion-SAC-13.

Como se ha descrito en el apartado anterior, el catalizador Amberlyst-70 es una resina de intercambio iónico formada por poliestireno modificado con grupos sulfónicos. Sus principales características estructurales son: material macroporoso, baja superficie específica y ausencia de estructura ordenada. Presenta una alta capacidad ácida y estabilidad térmica hasta temperaturas aproximadas de 190°C. El Nafion SAC-13 es una resina perfluorosulfónica tipo Nafion, con elevada fortaleza ácida gracias a los átomos de flúor adyacentes al grupo SO₃H, sin

embargo presenta una capacidad ácida baja. El material orgánico se encuentra soportado sobre sílice amorfa no ordenada con un área BET moderada.

Las propiedades texturales, la fortaleza y la carga de los centros ácidos son los principales aspectos que pueden afectar al comportamiento catalítico de los distintos catalizadores heterogéneos utilizados. En la tabla 44 se incluye un resumen de tales propiedades.

Tabla 44. Propiedades fisicoquímicas y superficiales de las zeolitas ácidas y los catalizadores sulfónicos de comparación evaluados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida.

Tipo	Catalizador	Propiedades superficiales			Propiedades ácidas		Composición Si/Al [f]
		S _{BET} [a] (m ² ·g ⁻¹)	Tamaño poro (Å)	Volumen poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Capacidad ácida (meq H ⁺ ·g ⁻¹)	T _{max} [e] (°C)	
Materiales sulfónicos	Amberlyst®-70	36	220	-	2,55 [c]	-	-
	SBA-15-Pr-SO ₃ H-10%	662	73[b]	1,01	0,98 [c]	-	-
	Nafion® SAC-13	>200	>100	>0,6	0,13 [c]	-	-
Zeolitas	H-ZSM-5	420	5,1-5,6	0,27	0,34 [d]	368	36,4
	H-Beta 12.5	598	5,6-7,7	0,58	0,55 [d]	330	12,5
	H-Beta 19	623	5,6-7,7	0,36	0,41 [d]	328	19,0
	H-USY	725	7,4	0,46	0,65 [d]	367	8,4

[a] Calculada mediante la ecuación BET a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno en el rango P/P₀ 0,05-0,20; [b] Calculado mediante el método BJH-KJS; [c] Capacidad ácida obtenida mediante intercambio catiónico y valoración ácido-base; [d] Capacidad ácida medida mediante NH₃-TPD; [e] Temperatura del pico máximo de desorción medido mediante NH₃-TPD; [f] Proporcionado por el proveedor comercial.

A continuación pasamos a evaluar las propiedades texturales de los materiales zeolíticos obtenidos mediante la técnica de adsorción-desorción de Ar a 87 K, que se muestran en la figura 84. Para todas las muestras se ha obtenido una isoterma tipo I que indica la presencia de microporos. La elevada adsorción a presiones relativas bajas (P/P₀ < 0,2) se explica por la presencia de microporos. El mayor volumen adsorbido lo muestra la zeolita USY, el resto de materiales presentan unos valores similares. A presiones relativas intermedias (P/P₀ = 0,2-0,9) la adsorción es moderada, lo que cabe esperar para materiales sin mesoporos. Las zeolitas USY y Beta 12,5, presentan un comportamiento aislado ya que el ciclo de histéresis es más pronunciado, esto puede ser debido a la existencia de partículas agregadas formando intersticios de un menor tamaño que los macroporos. Este comportamiento se vuelve a observar a presiones relativas elevadas, debido a la presencia de espacios interparticulares y macroporos. Las zeolitas USY y Beta 12, 5 presentan una importante modificación en la forma de la isoterma, precisamente debido a este comportamiento.

Para las zeolitas Beta, se observan importantes diferencias entre ambas. Para el material Beta 19 no se observa la adsorción, lo que puede indicar un menor grado de agregación de partículas. La explicación puede hallarse en el proceso de síntesis sin embargo al ser ambos productos comerciales es algo que no nos permite afirmar con rotundidad.

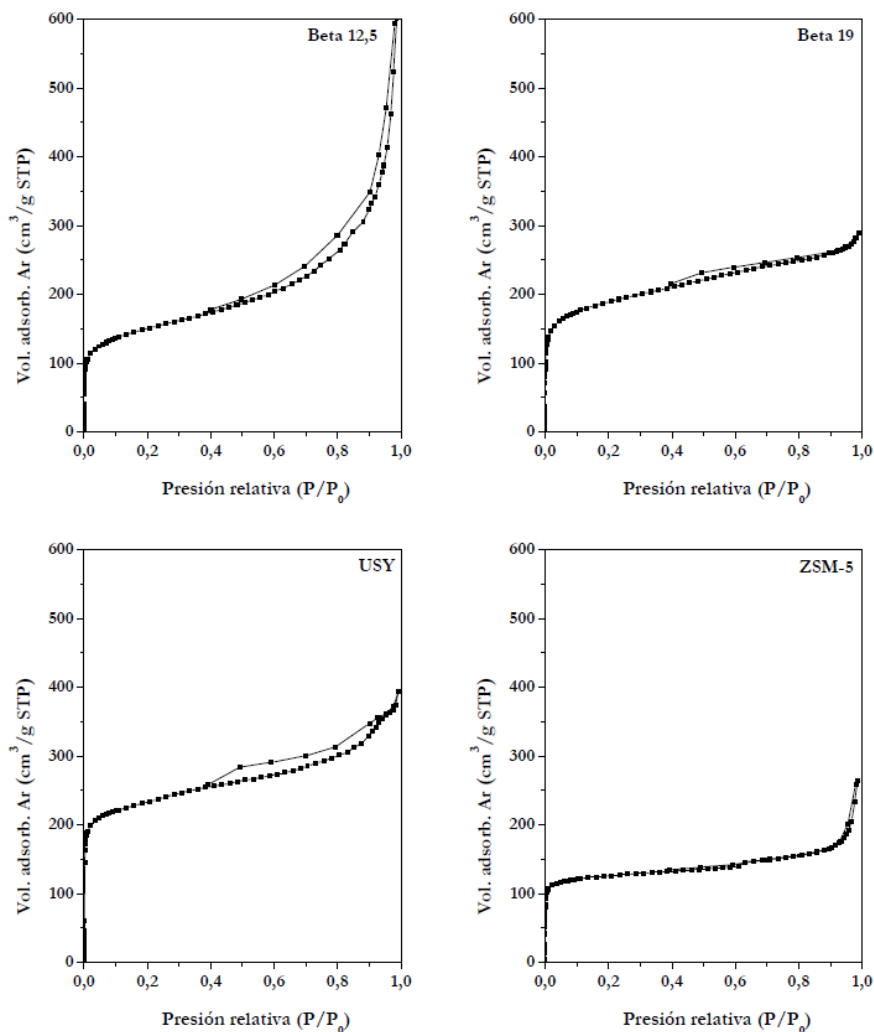


Figura 84. Isothermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K de los materiales zeolíticos.

Como se puede observar, los materiales presentan una elevada superficie específica, especialmente en el caso de la zeolita USY, teniendo unos valores cercanos al material SBA-15 Pr-SO₃H-10% sintetizado.

Desde un punto de vista estructural, los difractogramas de rayos X de las zeolitas comerciales mostraron las reflexiones típicas correspondientes a cada tipo de zeolita, es decir, las estructuras BEA, MFI y FAU para las zeolitas Beta, ZSM-

5 y USY, respectivamente (figura 85). Como ha quedado remarcado los materiales tipo Beta muestran el patrón de difracción característico de la topología BEA en función de la clasificación de la *International Zeolite Association* (IZA), ya que la disposición tridimensional de los canales es $[6,6 \times 6,7 \text{ \AA}]$ $[5,6 \times 5,6 \text{ \AA}]$, característicos de su estructura microporosa²³⁷. Debido a que ambos materiales solo se diferencian en el contenido de aluminio los dos presentan los picos de difracción característicos. Al estudiar el material zeolítico USY encontramos la estructura tridimensional FAU con un tamaño de canales $[7,5 \times 7,5 \text{ \AA}]$ que convergen en las características cavidades de simetría tetraédrica²³⁸. Por último la zeolita ZSM-5 muestra la estructura correspondiente MFI, algo evidente al analizar el difractograma, muestra una red de canales cuyas dimensiones son: $[5,1 \times 5,5 \text{ \AA}]$ $[5,3 \times 5,6 \text{ \AA}]$ en configuración tridimensional²³⁹. La presencia de señales bien definidas es claro ejemplo de un alto grado de cristalinidad, algo que sucede en todos los materiales. En los difractogramas de las zeolitas Beta las señales son más anchas, esto puede indicar un menor tamaño de cristal.

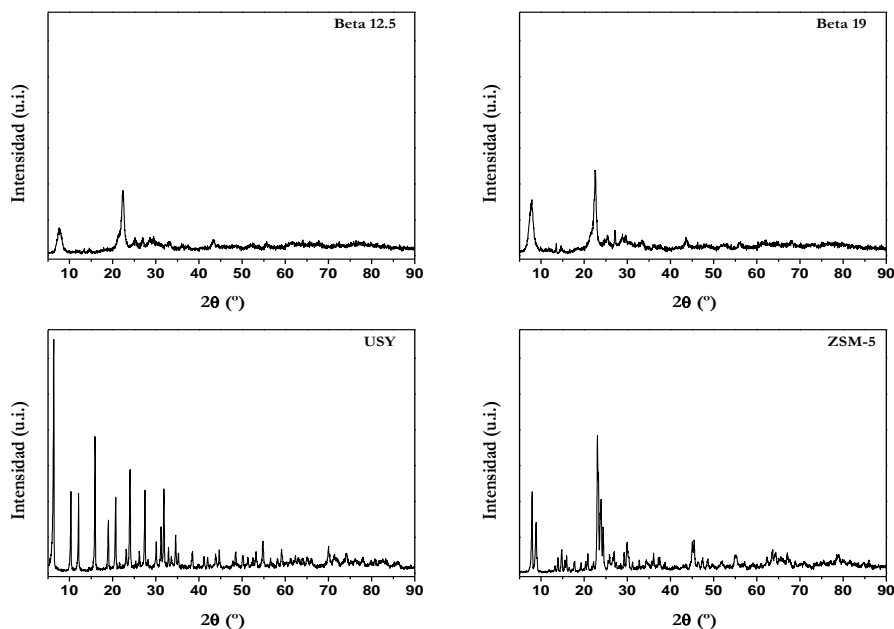


Figura 85. Difractogramas de rayos X de las distintas zeolitas comerciales.

El material mesoestructurado tipo SBA-15 con grupos sulfónicos, se ha analizado en profundidad en el apartado anterior. Se remarca de nuevo la presencia de las tres difracciones características de este tipo de estructura, (100), (110) y (200) para el difractograma de bajo ángulo ($2\theta = 0,5-4^\circ$) característico de una estructura bidimensional hexagonal que pertenece al grupo espacial $p6mm$, esto indica una mesoestructura SBA-15 tipo panal de abeja bien ordenada (Figura 86).

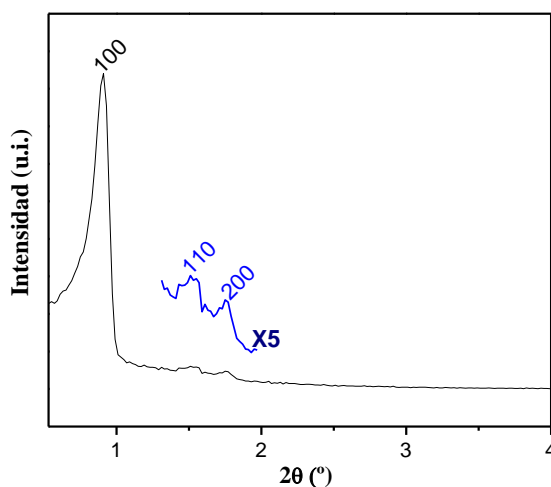


Figura 86. Patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo para el material SBA-15-Pr-SO₃H.

La presencia de átomos de aluminio en la estructura de las distintas zeolitas tiene una influencia directa en la acidez del material, esto es debido a que cada átomo de aluminio presente genera un defecto de carga compensado mediante la inclusión de un protón. Se han utilizado los valores de las distintas relaciones Si/Al indicadas por el fabricante. La medida del número de centros ácidos presentes se ha determinado mediante desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃). El efecto que relaciona el contenido de aluminio con la acidez queda confirma, como por ejemplo en el caso del material USY, éste presenta una mayor carga ácida debido a que es el que mayor densidad de aluminio presenta en la estructura. Este comportamiento se mantiene las distintas zeolitas, siendo la ZSM-5 la que contiene un menor número de centros ácidos. Los valores de acidez que presentan todas las zeolitas utilizadas son moderados.

El siguiente aspecto que se determinó fue la carga ácida de los materiales, para ello se utilizó la valoración ácido-base para los materiales funcionalizados con grupos sulfónicos y la desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃) para las zeolitas. Con esta técnica podemos evaluar el número de centros ácidos, además de conocer la fortaleza de los mismos. En la figura 87 se muestran los termogramas correspondientes a los materiales inorgánicos, existe una influencia directa entre el tamaño de la señal y la acidez de los materiales. El material USY tiene el número más elevado de centros ácidos, seguido de los materiales tipo Beta y ZSM-5. Hay que tener en cuenta que la posición de la señal no coincide entre los distintos materiales: esto se debe a que la temperatura media de desorción del amoníaco varía en función de la fortaleza ácida. A mayor fortaleza de un centro ácido, mayor temperatura de desorción de amoníaco, esto se debe al carácter básico del amónico, unido con el centro ácido del material analizado²⁴⁰. Si tenemos en cuenta este comportamiento el material ZSM-5 posee una fortaleza ácida elevada, aun presentando un reducido número de centros ácidos.

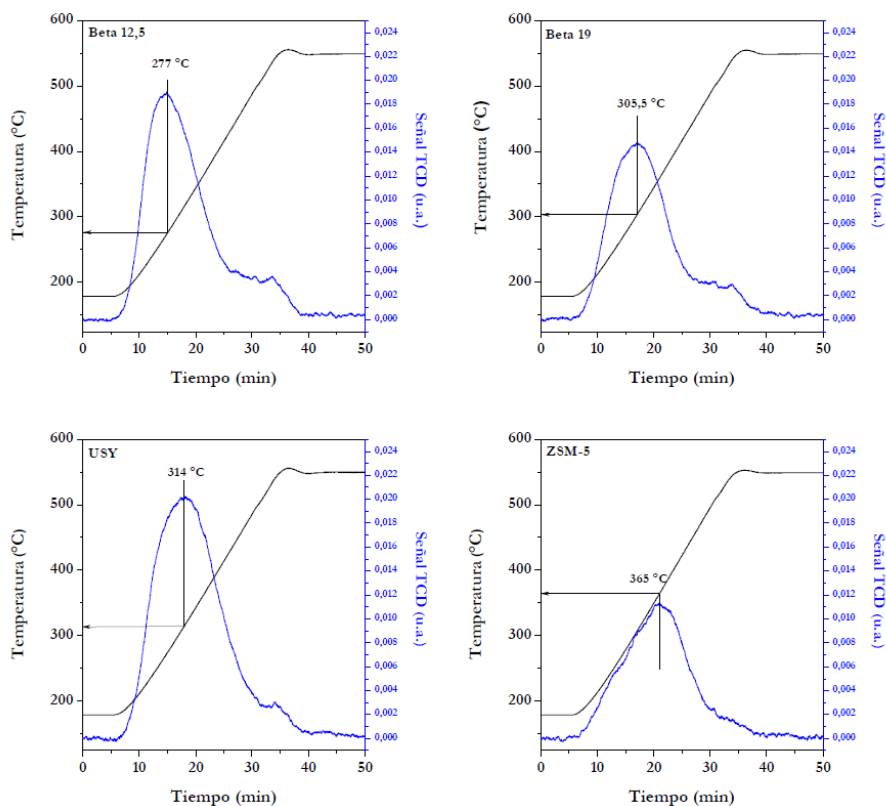


Figura 87. Termogramas obtenidos mediante análisis TPA para los materiales zeolíticos comerciales.

En la figura 88 se muestran los resultados ya discutidos pero además se muestra la deconvolución de la curva de desorción la cual proporciona una distribución estimada de los centros ácidos en función a su fortaleza relativa, esta fortaleza viene dada por los máximos de temperatura. Podemos observar como para las zeolitas con una temperatura media de desorción moderada, materiales Beta y USY, encontramos un número elevado de centros ácidos de fortaleza elevada, temperatura elevada correspondiente al valor máximo, esto tiene especial importancia para la Beta 19, con una proporción aproximada del 70%. El material ZSM-5, presenta centros de fortaleza uniforme, coinciden la temperatura media y máxima además de mantener una proporción cercana al total de centros ácidos.

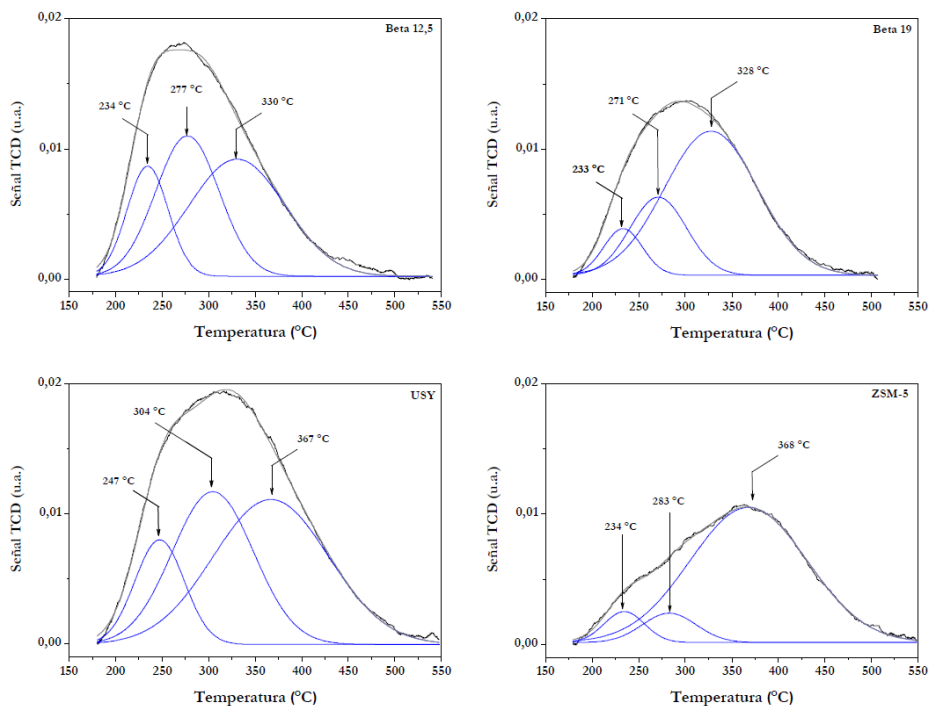


Figura 88. Desorción térmica programada de amoniaco de los materiales zeolíticos comerciales.

Como se ha comentado con anterioridad la naturaleza de los centros ácidos puede variar en función del material, por lo tanto habrá que conocer la proporción de centros de tipo Brønsted, ya que estos serán los encargados de llevar a cabo las reacciones a estudio. Los materiales zeolíticos cuentan con este tipo de centros ácidos, sin embargo, estos materiales pueden presentar en su estructura centros ácidos de Lewis. Para los materiales funcionalizados con grupos sulfónicos, la acidez es debida a centros ácidos tipo Brønsted. Sin embargo, las zeolitas pueden contener en su estructura centros ácidos de ambos tipos: esto es debido a que en la estructura de silicio se sustituyen átomos de este elemento para introducir átomos de aluminio que generan una carga negativa neutralizada con un protón hidroxílico formando un centro tipo Brønsted, encontrándose en posiciones puente entre el silicio y el aluminio tetraédricos. La existencia de estos centros ácidos viene dada por la presencia de átomos metálicos capaces de intercambiar electrones con una base. Para los materiales zeolíticos estudiados la acidez Lewis viene dada por los átomos de Al encontrados en los defectos de la red tridimensional o en posiciones extra-red.

II.2.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados

Una vez completada la caracterización de los materiales a usar en este capítulo se va a proceder a mostrar los resultados obtenidos. Se tendrá en cuenta el efecto que tiene en la reacción el tipo de catalizador utilizado, así como su reutilización y el efecto de la temperatura en el desarrollo de la reacción de deshidratación.

II.2.2.1 Comportamiento catalítico de los catalizadores utilizados

El primer análisis abordado es la comparación de la actividad catalítica entre los distintos catalizadores ácidos heterogéneos evaluados en este apartado, en unas condiciones de reacción similares a las utilizadas en el estudio anterior: temperatura de 170°C, ausencia de disolvente y sin aplicación de vacío.

Los resultados de los distintos rendimientos obtenidos para los productos de reacción para un tiempo de 6 y 24 horas para cada uno de los catalizadores utilizados se muestran en la figura 89. Además se ha incluido en la figura el apartado correspondiente a los materiales sulfónicos, ya discutido (ver apartado anterior), para poder comparar los resultados obtenidos.

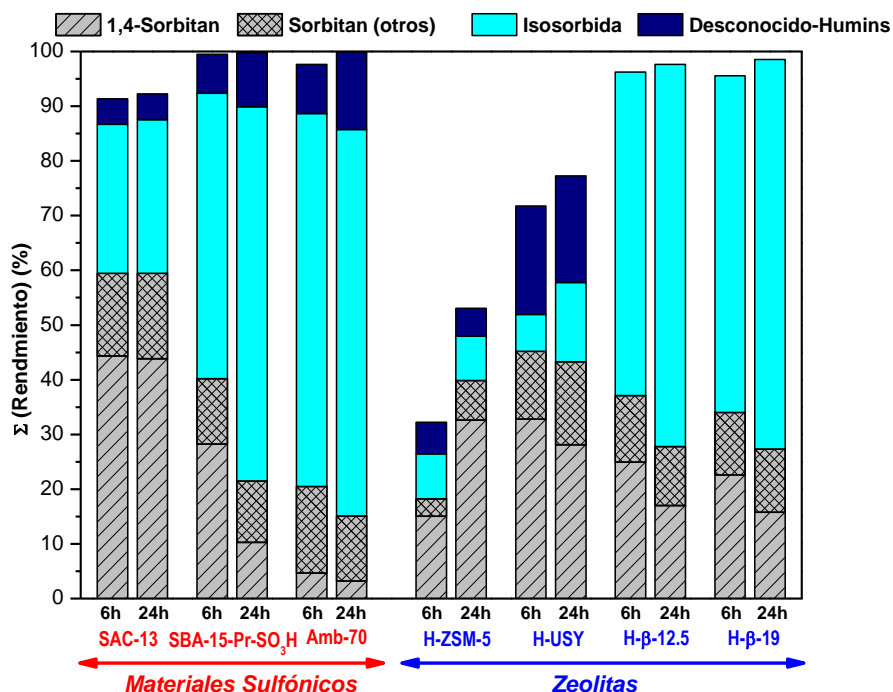


Figura 89. Rendimientos de los productos obtenidos a partir de la deshidratación de sorbitol utilizando distintos catalizadores heterogéneos ácidos. Sorbitan (otros) incluye 1,5 y 2,5 sorbitan. Condiciones de reacción: 170°C, masa inicial sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.

Si pasamos a analizar el comportamiento en reacción de los catalizadores zeolíticos utilizados hay que tener en cuenta que son materiales microporosos con valores elevados de superficie BET y con una red cristalina de canales ordenados, por lo tanto, el tamaño de los reactivos y de los productos involucrados en la reacción, así como el tamaño de poro, son aspectos críticos que hay que tener en cuenta. Para estudiar el efecto de estas propiedades en la actividad catalítica de los

materiales se han utilizado distintas zeolitas ácidas comerciales con diferente tamaño de poro y estructura microporosa, así como distinta presencia de centros ácidos (relación Si/Al) y la fortaleza que presentan éstos, para lo que se ha estudiado el comportamiento de los materiales comerciales H-Beta, H-ZSM-5 y H-USY.

Teniendo en cuenta que, de acuerdo a trabajos previamente publicados,^{134,221} existe una relación directa entre la relación Si/Al que de una zeolita ácida con la selectividad de ésta hacia la formación de isosorbida, atribuida ésta a la variación de la hidrofobicidad superficial, se han incluido dos zeolitas beta con una relación Si/Al diferente (12,5 y 19,0). Los resultados, que se muestran en la figura 89, evidencian una gran diferencia entre las diferentes zeolitas. Mientras que las zeolitas beta mostraron una mayor conversión de sorbitol y rendimiento hacia isosorbida, en valores similares a los obtenidos con la resina Amberlyst-70, las zeolitas ZSM-5 y USY presentaron un rendimiento hacia isosorbida muy bajo, sin ni siquiera alcanzar una conversión de sustrato elevada. Asimismo, la formación de especies no deseadas fue completamente diferente para cada material comercial. En el caso de las zeolitas beta no se obtuvieron cantidades detectables de productos tipo *humins* (siendo los únicos catalizadores utilizados que presentan esta característica dentro de todo el abanico de catalizadores probados). Por el contrario, los catalizadores ZSM-5 y, especialmente, USY dieron lugar a unos rendimientos significativos en la formación de humins. Esto puede relacionarse con la mayor fortaleza ácida de los centros de aluminio en los catalizadores USY y ZMS-5 (según lo que se deduce de la temperatura de desorción máxima medida a partir del análisis de NH₃-TPD, tabla 44) en comparación con las zeolitas beta. Además, en el caso de la zeolita USY, la presencia de una cavidad de tamaño relativamente grande dentro de la estructura de tipo faujasita, de tamaño notablemente mayor al de los poros de las otras zeolitas, permitiría la aparición de reacciones secundarias que facilitan la formación de subproductos no deseados de tipo oligomérico o incluso polimérico. Sin embargo, este tipo de reacciones encuentran limitaciones en estructuras zeolíticas debido a que la difusión por los canales de los poros se encuentra dificultada por impedimentos estéricos, como sucede en la estructura tipo BEA de las zeolitas beta (5,6 x 7,7Å) o la estructura tipo MFI de la zeolita ZSM-5 (5,1 x 5,6Å). Por lo tanto, la alta fortaleza ácida del material USY (T_{max}-NH₃-TPD, 359°C, tabla 44) combinada con una estructura porosa abierta parece favorecer las reacciones secundarias no deseadas que conducen a la formación de *humins* contribuyendo a la desactivación del catalizador, y evitando por tanto la transformación eficiente del 1,4-sorbitan en isosorbida, de una manera similar a la discutida anteriormente para el compuesto SAC-13.

Por otro lado, el rendimiento catalítico marcadamente bajo de la zeolita ZSM-5 se puede atribuir a que su tamaño de poro es el más pequeño, inferior al de la zeolita beta, estando en un rango que prácticamente impide que la reacción de

deshidratación del sorbitol ocurra dentro de la estructura. En este caso, la reacción de deshidratación tendrá lugar preferentemente en la superficie externa del catalizador, lo que conlleva una conversión de sorbitol y un rendimiento de isosorbida que dependen de la superficie externa, esto es, bajos, cuanto mayor es el tamaño del cristal de zeolita, puesto que la superficie externa de estas muestras será también menor.

Cuando se comparan las zeolitas tipo beta con una relación Si/Al diferente, la de menor contenido de aluminio (beta-19) proporcionó unos rendimientos hacia isosorbida ligeramente mejores (aproximadamente un 2% más, alcanzando un valor máximo del 71%). Se debe tener en cuenta que este mayor rendimiento hacia isosorbida se alcanza con una menor presencia de centros ácidos, lo que significa que los sitios Al más aislados en la zeolita beta-19 son intrínsecamente más activos que los de la zeolita beta-12,5. Este resultado es consistente con lo expuesto en trabajos anteriores^{134,221}, que identificaron que los centros ácidos en la superficie interna hidrofóbica de las zeolitas beta con una relación Si/Al menor presentan una mayor actividad para esta reacción. Así, la zeolita con la fuerza ácida más baja ($T_{\max}\text{-NH}_3\text{-TPD}$, 304°C, tabla 44) proporciona los mejores resultados en términos de deshidratación de sorbitol a 1,4-sorbitan y la posterior deshidratación hacia isosorbida. En consecuencia, la fortaleza ácida, como se ha mostrado anteriormente²²¹, parece ser un factor de menor relevancia en el rendimiento catalítico, pero ejerce un impacto importante en el desarrollo de las reacciones secundarias. Por lo tanto, la elevada actividad catalítica y la selectividad que presentan las zeolitas beta se debe probablemente a su estructura cristalina característica, con el adecuado tamaño de poro y las propiedades superficiales que favorecen el desarrollo de la reacción de formación de la isosorbida.

II.2.2.2 Estudio de la estabilidad del catalizador

Un aspecto importante a la hora de seleccionar el catalizador que más se adecúa a un proceso catalítico en concreto es evaluar cómo se comporta dicho material después de haber sido sometido a ensayos catalíticos sucesivos. Para ello se han realizado distintas pruebas para verificar la correcta reutilización de los tres materiales representativos, el material mesoestructurado SBA-15-Pr-SO₃H-10%, la resina ácida Amberlyst-70 y la zeolita Beta-19. Los ensayos se realizaron después de someter los catalizadores usados a diferentes tratamientos intermedios, entre los que se incluye la filtración de los catalizadores después de su uso en reacción y un lavado suave con etanol a temperatura ambiente; así como un tratamiento de regeneración más profundo que consiste en lavado en caliente en disolución de etanol-HCl (para materiales sulfonados) o la calcinación en aire (para la zeolita). La figura 90 muestra los resultados de reacción obtenidos para los tres catalizadores seleccionados.

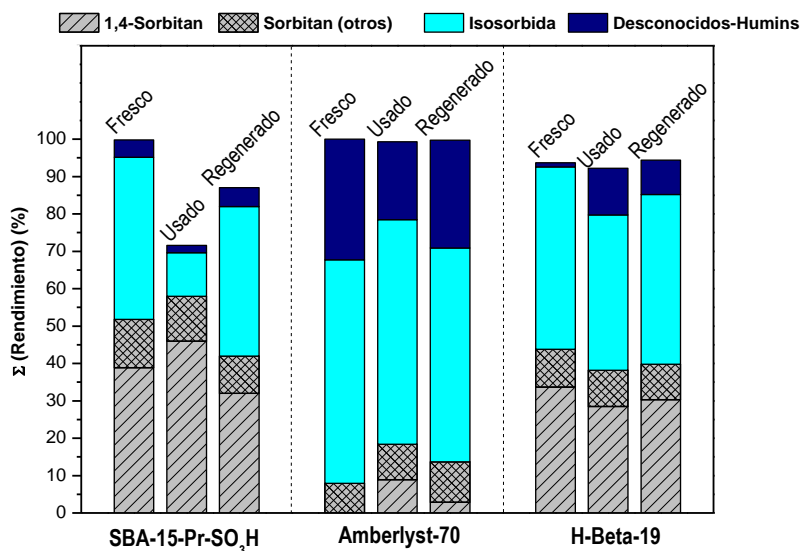


Figura 90. Ensayos catalíticos realizados con los catalizadores SBA-15-Pr-SO₃H-10%, Amberlyst-70 y zeolita Beta-19 con y sin tratamiento de regeneración, que consiste en un lavado con EtOH/HCl para los materiales sulfónicos y la calcinación en aire a 400°C para la zeolita. Condiciones de reacción: temperatura = 150°C, tiempo de reacción = 24h, masa inicial sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.

Como se muestra en la figura 90, la reutilización de los catalizadores usados, después de filtrar y lavar los materiales en etanol a temperatura ambiente, confirma la desactivación parcial del material SBA-15-Pr-SO₃H. Este catalizador usado muestra una actividad catalítica menor si lo comparamos con la mostrada por el inicial, tanto en términos de conversión de sorbitol como de producción de isosorbida. Además, el rendimiento del intermedio 1,4-sorbitan se incrementa, lo que sugiere que la segunda etapa de deshidratación, obtención de la isosorbida a partir del sorbitan, se produjo en menor medida. Por el contrario, no se observa una disminución importante de la actividad en los catalizadores Amberlyst-70 y Beta-19. Si analizamos los resultados de la reutilización del material Amberlyst-70 se obtiene un rendimiento de isosorbida muy similar al obtenido con el catalizador fresco, aunque la distribución de los productos se ve ligeramente alterada (se obtiene una mayor producción de 1,4-sorbitan). Una tendencia similar se observa con el catalizador Beta-19, donde la diferencia más significativa entre la muestra fresca y usada del catalizador es el aumento de la formación de humins en esta última. Los resultados de esta reacción, especialmente para el material mesoporoso SBA-15, indican que el acceso de las moléculas de reactivos a los centros catalíticos ácidos está impedido, probablemente debido a la formación de depósitos orgánicos en la superficie del catalizador. A fin de confirmar este supuesto, se ha realizado un análisis termogravimétrico de las diferentes muestras de los catalizadores utilizados en reacción (figura 91).

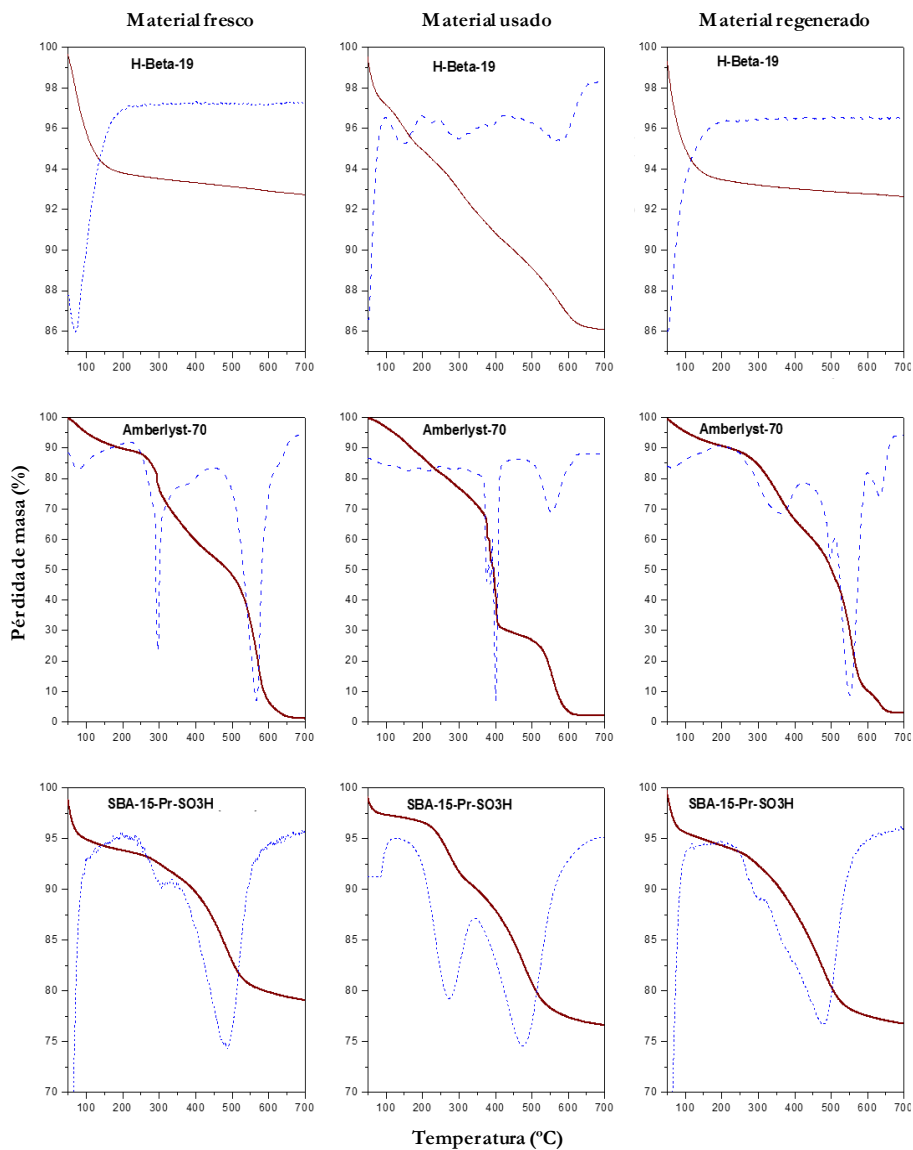


Figura 91. Curvas TG (rojo) y DTG (azul) obtenidas mediante análisis termogravimétrico para los catalizadores SBA-15-Pr-SO₃H, Amberlyst-70 y zeolita Beta-19, que incluyen muestras frescas (izquierda); muestras usadas (medio) y muestras regeneradas (derecha). El tratamiento de regeneración consistió en un lavado con disolución HCl/EtOH para los catalizadores sulfónicos y calcinación a 400°C para la zeolita. Condiciones de reacción: temperatura = 150°C, tiempo de reacción = 24 horas, carga de sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.

Comparando las curvas termogravimétricas de los catalizadores frescos y usados, se observa una incorporación de materia orgánica en los materiales usados, cuya degradación se da a temperaturas superiores a 200°C (zeolita y SBA) o la modificación de la tendencia de la curva (Amberlyst-70). En particular, para el material SBA-15-Pr-SO₃H-10%, se observa una nueva contribución significativa a

la pérdida de masa centrada en 275°C, que se asocia a sustancias orgánicas retenidas en la superficie del catalizador mesoporoso, siendo la causa más probable de la desactivación del catalizador. Para la zeolita Beta-19, la acumulación o el tipo de sustancias orgánicas depositadas no es tan homogénea, lo que provoca una pérdida de peso continua hasta los 600°C. La resina ácida Amberlyst-70 presenta una fuerte pérdida de peso en torno a los 450°C, pero en este caso la descomposición térmica del propio catalizador se puede superponer con los posibles depósitos orgánicos formados durante el proceso catalítico. Los análisis termogravimétricos de las muestras regeneradas confirmaron la recuperación casi total de los perfiles iniciales, lo que se supone debería dar lugar a la recuperación de la actividad catalítica de los catalizadores regenerados. Sin embargo, como se comentó anteriormente para el material SBA-15-Pr-SO₃H-10%, la actividad inicial no se recupera completamente, probablemente porque la pequeña cantidad de compuestos orgánicos remanentes en la muestra regenerada aún dificulta el acceso del reactivo a una fracción relevante de los ácidos sulfónicos presentes en el catalizador.

II.2.2.3 Estudio del uso de una zeolita beta de porosidad jerarquizada

A raíz de los resultados obtenidos en los apartados previos, se puede considerar las zeolitas beta como catalizadores con un alto potencial para llevar a cabo la deshidratación del sorbitol en isosorbida, por lo tanto el siguiente paso ha sido evaluar el comportamiento en reacción de una zeolita beta con porosidad jerarquizada con un contenido de aluminio similar (Si/Al=15) al del catalizador comercial. La síntesis y aplicación de zeolitas jerarquizadas ha sido muy fructífera en la última década, y el número de aplicaciones potenciales crece cada año, principalmente como catalizadores en una gran variedad de reacciones. La presencia de una estructura bimodal micro/mesoporosa proporciona a las zeolitas jerarquizadas un amplio abanico de propiedades singulares: aumento de la superficie total disponible, aumento de la transferencia de materia, robustez contra la desactivación por bloqueo de poros y mejor dispersión de las fases activas²⁴¹. El objetivo, por tanto, de este estudio es buscar un material mejorado, en términos de actividad catalítica en la deshidratación de sorbitol, de zeolita beta, respecto de catalizadores comerciales. La tabla 45 incorpora los principales parámetros de caracterización de la zeolita beta jerarquizada sintetizada (*b*-Beta) comparados con los mostrados por la zeolita comercial de una relación Si/Al equivalente.

Tabla 45. Comparación de resultados de composición, propiedades superficiales y capacidad ácida para la zeolita comercial Beta-19 y la zeolita Beta jerarquizada sintetizada.

Muestra	Propiedades superficiales ^a			Propiedades ácidas		ICP-AES Si/Al	
	S _{BET} (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)		Capacidad ácida (meq·H ⁺ ·g ⁻¹)	T _{max} (°C)		
		Total	μp ^b	mp ^c			
Beta-19 (comercial)	715	0,53	0,32	0,21	0,41	304	19
<i>h</i>-Beta (jerarquizada)	745	0,55	0,24	0,31	0,46	297	15

^a Calculado a partir de las isotermas de adsorción de argón a 87 K, aplicando los modelos B.E.T. (S_{BET}) y NLDFT (volumen poro); ^b Volumen de poro atribuido a microporos; ^c Volumen de poro atribuido a meso- y macroporos.

Los resultados de los test catalíticos realizados con la zeolita *h*-Beta jerarquizada, en función del rendimiento después de 6 y 24 horas de reacción, así como en términos de valores cinéticos a 170°C, quedan reflejados en la figura 92, mostrando un comportamiento catalítico similar pero ligeramente mejorado al de la zeolita comercial. Así, el rendimiento hacia isosorbida después de 24 horas alcanza el 75% frente al 71% obtenido con la muestra comercial, esto puede ser consecuencia de que se obtienen unos rendimientos más bajos a 1,4-sorbitan (13% frente al 15%) y a sus isómeros (9% frente al 11%). Como se ha comentado, después de 24 horas de reacción, el sistema de reacción está cerca del equilibrio, de modo que se puede hacer una mejor comparación a partir de un modelo cinético y los valores de sus correspondientes constantes cinéticas (ver detalles del modelado cinético en el siguiente apartado). Si bien el valor de k_1 (primera deshidratación) es notablemente más bajo para *h*-Beta (55,15 frente a 133,2 kg⁻¹·min⁻¹), el valor de k_2 (segunda deshidratación) es un 45% mayor (47,07 frente a 32,6 kg⁻¹·min⁻¹). Esta segunda deshidratación, que se considera el paso limitante de la velocidad, parece beneficiarse de la mejora de la porosidad presente en la zeolita jerarquizada. Por otro lado, la formación del resto de isómeros del sorbitan a partir de sorbitol se reduce claramente, como lo demuestra el valor k_3 de 7,02 frente a 19,9 kg⁻¹·min⁻¹. Al analizar la selectividad entre el sorbitan capaz de originar isosorbida y los isómeros que no, a partir de la relación k_1/k_3 , también se observa un aumento significativo para *h*-Beta, 7,8 frente a 6,7. En conclusión, aunque las diferencias entre la zeolita comercial y la jerarquizada no son grandes, se puede afirmar que el incremento de porosidad mejora la selectividad del sistema de reacción hacia la producción de isosorbida, lo cual queda demostrado además mediante el análisis cinético realizado.

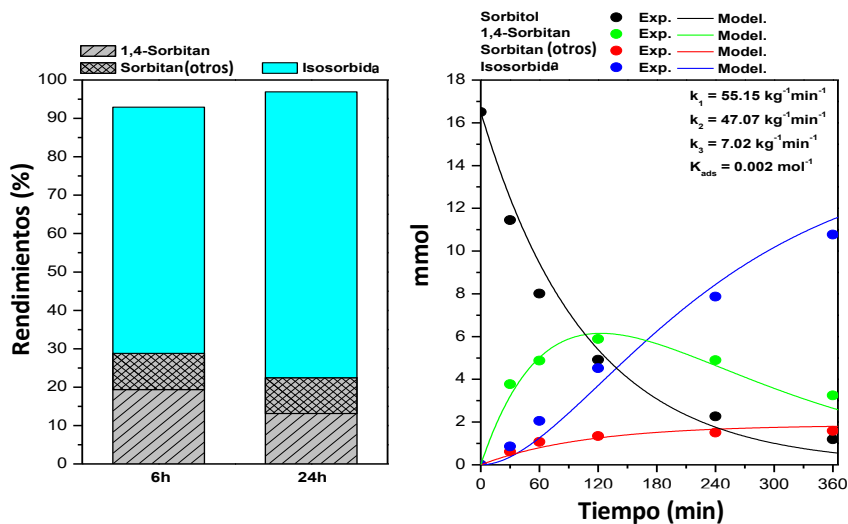


Figura 92. Resultados catalíticos obtenidos para la zeolita beta jerarquizada (*b*-Beta). Condiciones de reacción: temperatura = 170°C; carga inicial de sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.

Estos resultados catalíticos se han correlacionado con las propiedades físico-químicas de ambos catalizadores. Como se muestra en la tabla 45, tanto las muestras comerciales de la zeolita H-Beta-19 como la zeolita *b*-Beta muestran unas propiedades ácidas similares, mostrando una temperatura máxima de desorción de amoníaco cercana a los 300°C. También se observa una escasa diferencia en la capacidad ácida entre ambos materiales. De esta manera, la muestra jerarquizada posee una capacidad ácida un 12% más alta que la zeolita Beta comercial, pero este hecho puede atribuirse al contenido de aluminio presente en la zeolita jerarquizada, ya que es superior, según lo medido mediante ICP-AES (Si/Al=15). Por lo tanto, el número y la naturaleza de los centros ácidos es similar en ambas zeolitas y las diferencias en el rendimiento catalítico pueden atribuirse a sus propiedades texturales. En este sentido, se obtienen valores superiores de área B.E.T. y volumen de poro para la zeolita *b*-Beta. Esta muestra tiene un volumen meso/macroporo un 40% más alto que la zeolita comercial, el área B.E.T. también es un 5% superior. Estas diferencias de las propiedades superficiales quedan reflejadas en las microfotografías TEM obtenidas para cada material y que se muestran en la figura 93.

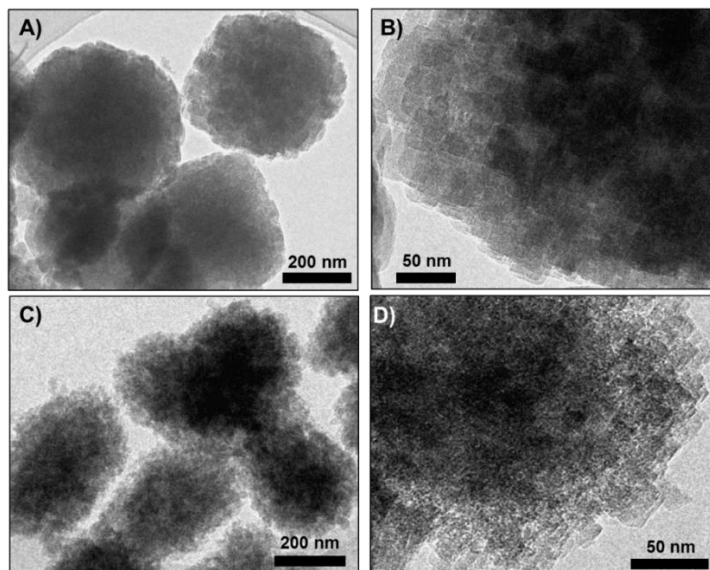


Figura 93. Micrografías TEM obtenidas para la zeolita comercial Beta-19 (A y B) y para la zeolita *h*-Beta (C y D).

La zeolita comercial (figura 93A-B) consiste aparentemente en partículas de tamaño inferior a 1 micrómetro (400-800 nm). Sin embargo, estas partículas exhiben una naturaleza policristalina, y se pueden observar claramente dominios cristalinos más pequeños, de 40-80 nm de tamaño. Por otro lado, la zeolita jerarquizada (figura 93C-D) también está compuesta por partículas policristalinas, pero en este caso las partículas son más pequeñas (200-400 nm) y muestran una menor densidad de empaquetamiento que las partículas comerciales de Beta-19. Además, las unidades que constituyen los agregados de la zeolita *h*-Beta son más pequeños que los observados en la zeolita comercial (20-40 frente a 40-80 nm). Un tamaño más pequeño de estas unidades genera una mayor proporción de defectos y vacíos en la estructura y, en consecuencia, el material resultante muestra propiedades superficiales superiores a las Beta comerciales. Esto se evidencia cuando se compara el volumen de poro asignado a los diferentes sistemas porosos presentes en estas zeolitas, microporos y macroporos (ver tabla 45). Por lo tanto, aunque la zeolita beta comercial muestra una alta proporción de volumen de poro externo, este valor es aún mayor en el caso de la zeolita jerarquizada. De esta manera, la mejora de rendimiento catalítico de la zeolita *h*-Beta puede atribuirse a la presencia de unas propiedades superficiales superiores. En cualquier caso, se puede destacar que, en vista de la caracterización realizada, la zeolita Beta-19 comercial puede considerarse casi una nanozeolita, debido al pequeño tamaño de partícula que presenta y, por lo tanto, estando bastante limitado el margen de mejora que puede introducirse utilizando una zeolita de porosidad jerarquizada.

II.3 Modelo cinético. Influencia de la temperatura

Con el fin de obtener un conocimiento más profundo del comportamiento de los catalizadores ácidos heterogéneos utilizados en la reacción de deshidratación del sorbitol, se ha propuesto un modelo cinético a partir de los resultados obtenidos para los distintos ensayos catalíticos realizados, teniendo en cuenta un tiempo de reacción de 24 horas a tres temperaturas distintas (150, 170 y 190°C). En trabajos previos se ha llevado a cabo el estudio cinético de esta reacción^{220,222,233} determinando que los modelos cinéticos adecuados para predecir el comportamiento del sistema de reacción con catalizadores ácidos heterogéneos es un modelo pseudo-homogéneo de primer orden o un modelo de adsorción de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Además, se ha descrito que la cinética del proceso de deshidratación del sorbitol en presencia del catalizador Amberlyst-15 sigue una función hiperbólica en la que la adsorción del sorbitol de partida sobre la superficie del catalizador tiene una influencia directa en los fenómenos catalíticos²²². Sobre la base de estos trabajos, se ha propuesto un modelo cinético pseudo-homogéneo de tipo LHHW para la reacción a estudio (figura 94), suponiendo que el reactor utilizado en los ensayos catalíticos se comporta como un reactor ideal. El modelo cinético propuesto es:

$$\frac{dn_{Stol}}{dt} = - \frac{(k_1 \cdot n_{Stol} + k_3 \cdot n_{Stol} + k_4 \cdot n_{Stol})}{1 + K_{ADS} \cdot C_{Stol}} \quad (1)$$

$$\frac{dn_{1,4-Stan}}{dt} = \frac{k_1 \cdot n_{Stol}}{1 + K_{ADS} \cdot n_{Stol}} - k_2 \cdot n_{1,4-Stan} \quad (2)$$

$$\frac{dn_{1,5-Stan}}{dt} = \frac{k_3 \cdot n_{Stol}}{1 + K_{ADS} \cdot n_{Stol}} \quad (3)$$

$$\frac{dn_{Iso}}{dt} = k_2 \cdot n_{1,4-Stan} \quad (4)$$

$$\frac{dn_{Ots}}{dt} = \frac{k_4 \cdot n_{Stol}}{1 + K_{ADS} \cdot n_{Stol}} \quad (5)$$

donde n es el número de moles de cada componente, k_i es la constante cinética "aparente" de cada transformación, k_{ADS} es la constante de adsorción para el sorbitol y los subíndices *Stol*, *1,4-Stan*, *1,5-Stan*, *Iso* y *Ots* indican sorbitol, 1,4-sorbitan, otros isómeros de sorbitan (1,5- y 2,5-sorbitan), isosorbida y otros compuestos (*humins*), respectivamente. El ajuste se ha llevado a cabo utilizando el algoritmo de Nelder Mead para minimizar la función objetivo definida como la suma de los cuadrados de los residuos, donde los residuos son las diferencias entre los valores de la concentración experimental y la calculada para cada reactivo/producto. La correlación entre los datos experimentales y el modelo cinético propuesto para el esquema de reacción verifica la validez del modelo matemático utilizado para predecir el comportamiento de los diferentes catalizadores en las condiciones experimentales probadas.

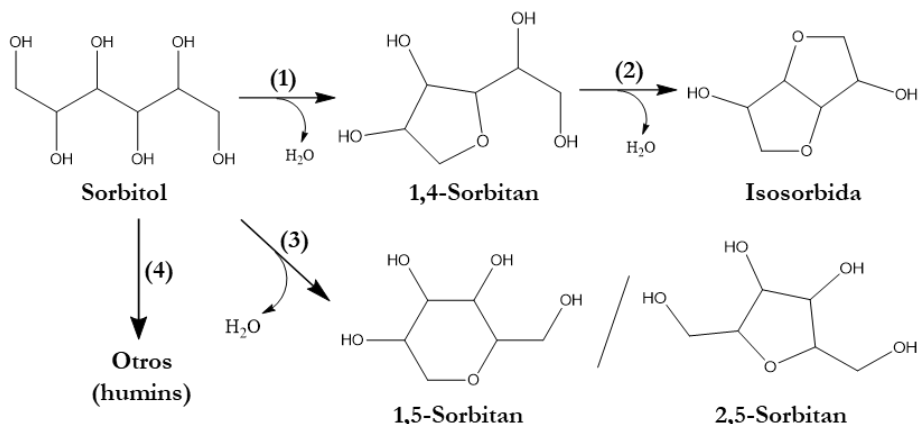


Figura 94. Esquema de reacción propuesto para el modelo cinético que describe la transformación de sorbitol en isosorbida.

La figura 95 incluye los resultados experimentales (puntos) junto con las predicciones obtenidas a partir del modelo cinético (líneas continuas) para los catalizadores con los que se ha obtenido un mejor rendimiento catalítico a partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior: H-Beta-19, como zeolita representativa, el material mesoestructurado SBA-15-Pr-SO₃H-10% y la resina ácida Amberlyst-70, los tres ejemplos de catalizadores ácidos heterogéneos tipo Brønsted. Los parámetros cinéticos del resto de materiales también se han calculado, aunque no han sido incluidos, debido a que sus resultados catalíticos son claramente peores que los de los tres materiales seleccionados (con la excepción del catalizador comercial H-ZSM-5 cuyos resultados no se ajustan adecuadamente al esquema de reacción propuesto, muy probablemente debido a la existencia de fuertes fenómenos de desactivación y la dificultad de difusión que tienen las moléculas durante el proceso, factores que controlan el velocidad de reacción global).

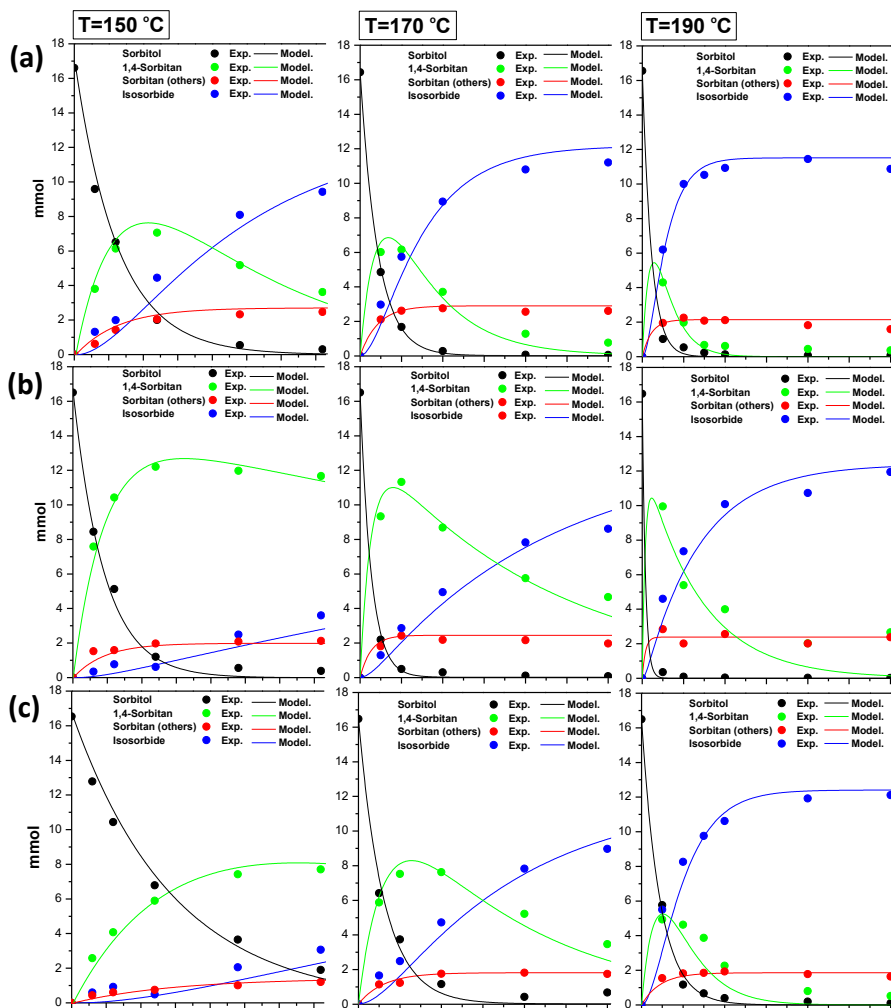
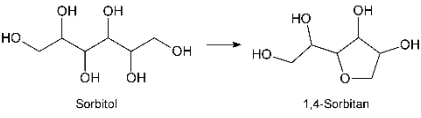
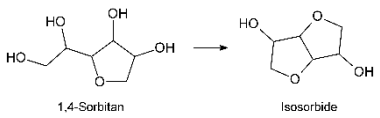
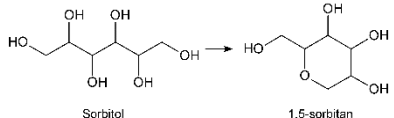
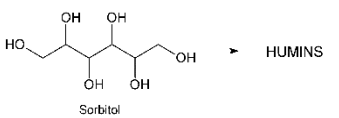


Figura 95. Datos cinéticos (experimentales y según el modelo matemático empleado) obtenidos para los catalizadores: (a) Amberlyst-70, (b) SBA-15-Pr-SO₃H-10% y (c) H-Beta-19; a 150, 170 y 190°C. Sorbitan (otros) incluye 1,5-sorbitan y 2,5-sorbitan (2-5 anhidro-L-iditol y 2-5 anhidro-D-manitol). Condiciones de reacción: carga inicial de sorbitol=3,0 g; relación de masa sorbitol/catalizador=20/1.

Los parámetros cinéticos obtenidos para el esquema de reacción propuesto, es decir, las constantes cinéticas de primer orden para cada transformación, la constante de adsorción del sorbitol y los parámetros de Arrhenius (energía de activación y factor pre-exponencial), correspondientes a los tres catalizadores seleccionados, se incluyen en la tabla 46.

Tabla 46. Constantes cinéticas aparentes de primer orden Langmuir-Hinshelwood (k_i) para una temperatura de 170°C, energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (k_0) obtenidos para cada uno de los catalizadores sólidos ácidos seleccionados en la reacción a estudio.

Reacción	Parámetro cinético	Amberlyst-70	SBA-15-Pr-SO ₃ H-10%	H-Beta-19
 <p>Sorbitol → 1,4-Sorbitan</p>	$k_1-170^\circ\text{C}$ ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	192,3	332,3	133,2
	E_a (KJ/mol)	58,3	87,3	73,1
	k_0 ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$1,36 \cdot 10^9$	$7,29 \cdot 10^{12}$	$3,91 \cdot 10^{10}$
 <p>1,4-Sorbitan → Isosorbide</p>	$k_2-170^\circ\text{C}$ ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	94,1	25,3	32,6
	E_a (KJ/mol)	87,6	117,0	132,8
	k_0 ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$2,17 \cdot 10^{12}$	$1,41 \cdot 10^{15}$	$1,69 \cdot 10^{17}$
 <p>Sorbitol → 1,5-sorbitan</p>	$k_3-170^\circ\text{C}$ ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	45,6	61,3	19,9
	E_a (KJ/mol)	52,1	100,2	80,2
	k_0 ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$5,36 \cdot 10^7$	$4,23 \cdot 10^{13}$	$3,76 \cdot 10^{10}$
 <p>Sorbitol → HUMINS</p>	$k_4-170^\circ\text{C}$ ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	22,1	23,0	---
	E_a (KJ/mol)	103,6	162,4	---
	k_0 ($\text{kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$4,06 \cdot 10^{13}$	$3,24 \cdot 10^{20}$	---
Constante adsorción sorbitol modelo LHHW	K_{ADS} (mol^{-1})	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$0,78 \cdot 10^{-3}$

Como se muestra en la figura 95, la conversión del sorbitol obtenida con catalizadores sulfónicos tipo Brønsted es muy rápida (Amberlyst-70 y SBA-15-Pr-SO₃H-10%), incluso a la temperatura más baja, 150°C. Por el contrario, la zeolita H-beta-19 requiere temperaturas medias o altas para alcanzar tasas similares. Al analizar los valores de k_1 a 170°C (tabla 46), el valor más alto se obtiene para el material mesoporoso SBA-15, que es 2,5 veces mayor que el correspondiente a la zeolita beta-19. Por otro lado, al analizar los valores de k_2 a 170°C, relacionados con la deshidratación de 1,4-sorbitan a isosorbida, la resina ácida Amberlyst-70 muestra claramente el valor más alto, aproximadamente 3 veces mayor que el valor de k_2 para los otros dos catalizadores. Esta constante está relacionada con la capacidad del catalizador para llevar a cabo la segunda deshidratación, que generalmente se considera el paso limitante en la reacción del sorbitol a la isosorbida, como se vio en apartado anterior. Esta tendencia se confirma visualmente en la figura 95 debido a la rápida desaparición del 1,4-sorbitan cuando se utiliza como catalizador la resina Amberlyst-70 para cada una de las temperaturas probadas, mientras que el catalizador sulfónico (SBA-15-Pr-SO₃H-10%) presenta una k_2 mucho menor, por lo que se puede asegurar que no se muestra tan eficiente en este proceso concreto. De hecho, para encontrar una

actividad similar en esta etapa, tenemos que seleccionar la zeolita beta-19 a la temperatura más alta (190°C).

Un aspecto importante que hay que remarcar está relacionado con la formación de los isómeros no deseados del sorbitan, ya que gracias a los datos cinéticos obtenidos se puede confirmar que se forman directamente a partir del sorbitol y no por isomerización de otros sorbitanes. Una vez que se agota el sorbitol, la concentración de estos compuestos permanece estable con el tiempo de reacción, independientemente del catalizador o las condiciones de temperatura. Esto también apoya la idea de que la formación de los compuestos desconocidos, humins, no proviene de los anhidrosorbitoles, lo que valida el modelo cinético propuesto ya que en éste se considera que los humins solo provienen de la degradación del sorbitol (figura 94).

Las reacciones que conducen a compuestos no deseados, es decir, isómeros del sorbitan que no pueden deshidratarse a isosorbida y/o degradarse en humins, han sido evaluados en el modelo cinético propuesto mediante los distintos valores de k_3 y k_4 , respectivamente. Con la zeolita H-beta-19 se obtienen unos valores bajos de k_3 , lo que indica una baja selectividad hacia la síntesis de 1,5 y 2,5-sorbitan si lo comparamos con los catalizadores basados en grupos sulfónicos, cuyos valores de k_3 son superiores. Esto puede atribuirse a que la red de microporos presente en la estructura de la zeolita ejerce un claro efecto de selectividad de forma, ya que la formación del 1,5 y 2,5-sorbitan es más probable que ocurra a través de un intermedio de reacción más voluminoso que la del 1,4-sorbitan, impidiendo su formación. Por otro lado, los valores de k_4 , nulos en la zeolita beta-19, ya que no se detectaron humins, son comparativamente pequeños y similares para los materiales Amberlyst-70 y SBA-15-Pr-SO₃H-10%, lo que concuerda con la escasa formación de humins discutida previamente. Las energías de activación correspondientes para ambos catalizadores en esta etapa del mecanismo de reacción son relativamente altas (103,6 y 162,4 kJ/mol, respectivamente), lo que indica que la reacción está favorecida a temperaturas elevadas.

Con el fin de comparar la selectividad de la etapa inicial de deshidratación del sorbitol (formación de los diferentes isómeros de sorbitan), se van a analizar los resultados obtenidos de la relación de constantes k_1/k_3 . Un valor alto de la relación k_1/k_3 indicará la formación preferencial del 1,4-sorbitan sobre el resto de isómeros, 1,5 y 2,5-sorbitan. Los valores de esta ratio obtenidos para cada material, ordenados de mayor a menor, a partir de los datos mostrados en la tabla 46 (170°C), han sido los siguientes: H-beta-19 (6,7) > SBA-15-Pr-SO₃H-10% (5,4) > Amberlyst-70 (4,2). Esta tendencia también se observa para las otras dos temperaturas estudiadas.

En consecuencia, se puede afirmar que la zeolita H-beta-19 es el catalizador más selectivo hacia la producción de isosorbida, aunque sigue una cinética más lenta que los materiales sulfónicos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que con

el avance de la reacción se suceden las reacciones de deshidratación por lo que la cantidad de agua formada aumenta y además ésta se mantiene en el medio de reacción, y si se observan los resultados obtenidos para los tres catalizadores se observa que los rendimientos máximos obtenidos en isosorbida son muy parecidos, por lo que podemos afirmar que existe un equilibrio de reacción que imposibilita, en estas condiciones de reacción, obtener unos rendimientos mayores.

II.4 Conclusiones capítulo II

A continuación se resumen las conclusiones más destacadas obtenidas en el capítulo dedicado al estudio de la doble deshidratación del sorbitol y del intermedio 1,4-sorbitan para obtener isosorbida:

- Para los materiales con grupos sulfónicos ha quedado demostrado que la fortaleza y naturaleza de los centros ácidos que presenta el catalizador son parámetros críticos que afectan a la conversión del sorbitol y el rendimiento a isosorbida. Los centros ácidos de Brønsted de elevada fortaleza promueven una elevada actividad catalítica a bajas temperaturas.
- Para los materiales con grupos sulfónicos se ha demostrado que el equilibrio hidrofóbico/hidrofílico en la superficie del catalizador tiene una especial importancia en los fenómenos de transferencia de masa que tienen lugar en el entorno de los centros catalíticos, algo fundamental en la reacción de deshidratación del sorbitol y del 1,4-sorbitan.
- Los materiales con grupos sulfónicos presentan problemas de estabilidad en reacción y dificultades para lograr una correcta regeneración de los mismos.
- Los materiales zeolíticos, en concreto los de tipo Beta, muestran unos elevados valores de conversión sorbitol y de rendimiento hacia isosorbida, presentando además dos claras ventajas: la primera es que muestran una elevada selectividad, reduciendo con esto la formación de productos secundarios no deseados y la segunda es que pueden ser sometidos a procesos de regeneración que hace que la actividad catalítica no se vea afectada de forma considerable en usos consecutivos.

**CAPÍTULO III. REACCIÓN EN CASCADA PARA LA
OBTENCIÓN DE ISOSORBIDA A PARTIR DE GLUCOSA
MEDIANTE EL EMPLEO DE CATALIZADORES
BIFUNCIONALIZADOS**

Este último apartado del capítulo de resultados se ha dedicado al diseño y la síntesis de un catalizador heterogéneo bifuncional portador de funcionalidad ácida y de hidrogenación, para llevar a cabo la obtención de isosorbida a partir de glucosa en una única etapa de reacción, utilizando los conocimientos adquiridos en los dos capítulos anteriores. Para ello, se ha considerado que el catalizador bifuncional debe cumplir dos funciones básicas: ser capaz de promover la reacción de hidrogenación de la glucosa para formar sorbitol, para lo que es necesario la presencia de centros activos metálicos que permitan realizar esta transformación química, para posteriormente, mediante la presencia de centros ácidos, fomentar la doble deshidratación a isosorbida. Se ha seleccionado la zeolita Beta-19 como soporte catalítico ácido, la cual se somete a un tratamiento de impregnación con el precursor de rutenio para dotarle de la funcionalidad hidrogenante aportada por la incorporación de centros activos metálicos dados por las partículas superficiales de rutenio. La incorporación de rutenio se ha realizado sobre un material comercial Beta-19 y otro funcionalizado con zirconio, previa desaluminización y metalación postsintética, dados los excelentes resultados obtenidos con los materiales silíceos (SBA-15), funcionalizados superficialmente con zirconio y que se presentaron en el capítulo I.

III.1 Diseño del catalizador bifuncional heterogéneo

Después de estudiar de forma individual las dos etapas que tienen lugar en el proceso de transformación de la glucosa para obtener isosorbida, el siguiente paso abordado ha sido el diseño de un catalizador heterogéneo bifuncional capaz de realizar este proceso en una etapa de reacción. Para ello, mediante un análisis exhaustivo de los resultados obtenidos en los capítulos previos, se ha seleccionado el material comercial zeolita Beta-19 como soporte catalítico. Este soporte presenta las propiedades necesarias para poder realizar la segunda etapa del proceso, ya que al tratarse de un catalizador con centros ácidos activos facilitará que tenga lugar la doble deshidratación del sorbitol obteniendo como producto la isosorbida. Por otro lado, este soporte se impregnará con el correspondiente precursor de rutenio, para acometerse posteriormente una reducción que genere partículas metálicas, que son realmente la especie activa en la primera etapa de la reacción global.

III.1.1 Incorporación de rutenio: Beta(19) Ru

Al igual que en el caso de los distintos soportes utilizados en la hidrogenación de la glucosa, el material Beta-19 se sometió a una impregnación de rutenio y su reducción en una corriente de hidrógeno, para dotarle de la capacidad hidrogenante. El proceso de impregnación ha sido análogo al realizado en los anteriores soportes y queda reflejado en el apartado del procedimiento experimental. Los resultados obtenidos en este proceso de impregnación (tabla 47) muestran unos valores de incorporación de las partículas metálicas adecuados, obtenidos mediante análisis ICP-OES, ya que, en las tres muestras preparadas los valores de porcentaje de rutenio presente se aproximan al valor teórico deseado, esto es, se da una incorporación cuantitativa de metal.

Tabla 47. Propiedades metálicas resultado del proceso de impregnación con distintas proporciones de rutenio para el material Beta-19.

Soporte/Muestra	%Ru ^a (%m)	Ru (%m)	S _{Ru} ^b (m ² /g)	D _{Ru} ^c (%)
Beta-19	-	-	-	-
R1	1,0	0,9	0,05	1,4
R2	2,5	2,3	0,2	2,0
R3	5,0	4,9	0,9	4,5

^aContenido teórico de rutenio; ^b Superficie media de rutenio por gramo de muestra; ^c Dispersión del rutenio.

Otro análisis que permite, de forma cualitativa, analizar si el proceso de impregnación se ha desarrollado de forma adecuada es la microscopía TEM. Las micrografías obtenidas muestran las partículas de rutenio incorporadas en el material, en forma de pequeños puntos negros, debido a la mayor densidad de este material en relación a la matriz silíceas, que evita el paso del haz de electrones. Cabe destacar que la dispersión de las partículas de rutenio parece mayor a medida que

se incrementa la carga de metal, ya que para el porcentaje del 1% en masa se aprecia una gran acumulación de material metálico.

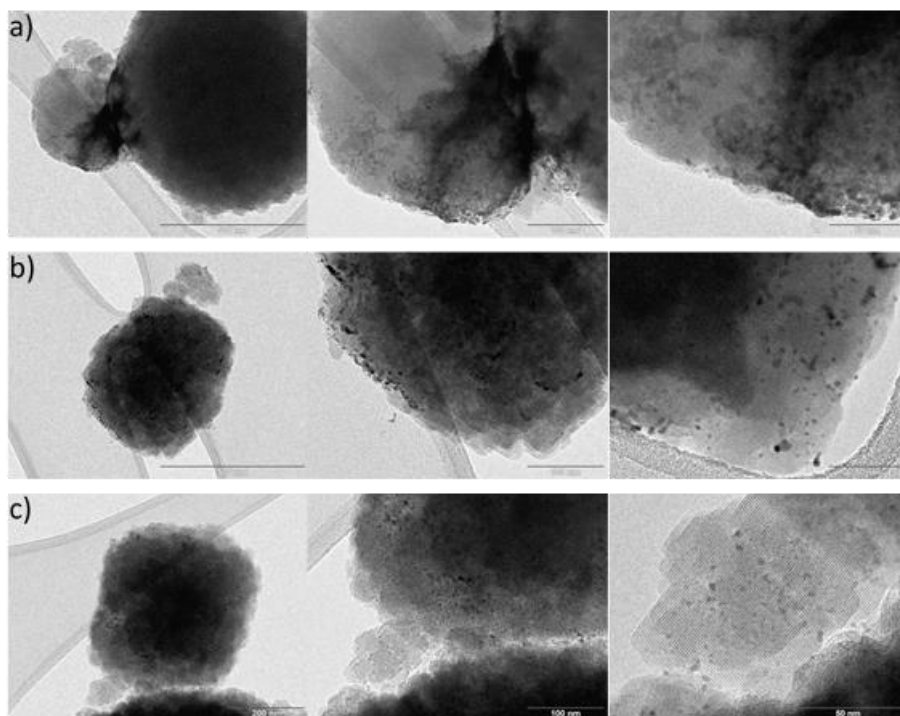


Figura 96. Micrografías obtenidas mediante microscopía TEM para el material zeolítico Beta-19 impregnado con una proporción en masa de: a) 1; b) 2,5 y c) 5% de rutenio.

III.1.2 Análisis de los ensayos catalíticos realizados

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los distintos ensayos catalíticos realizados. Se ha tenido en cuenta la influencia de la distinta carga de rutenio presente en el material, así como la influencia de la temperatura y la estabilidad del catalizador en usos sucesivos.

III.1.2.1 Estudio de la influencia de la carga de rutenio incorporado

Como se ha visto en el capítulo dedicado al estudio de la hidrogenación de la glucosa, la carga metálica presente en el soporte tiene una influencia directa sobre el rendimiento de sorbitol obtenido. Aquí, de nuevo, se evalúa su influencia en la transformación catalítica de glucosa en sorbitol. En la figura 97 se muestran los resultados obtenidos para las siguientes condiciones de reacción: concentración de glucosa 215 mg/mL con 150 mg de catalizador con una presión de 40 bar de H₂ a una temperatura de 150°C durante un tiempo de reacción de 6 horas.

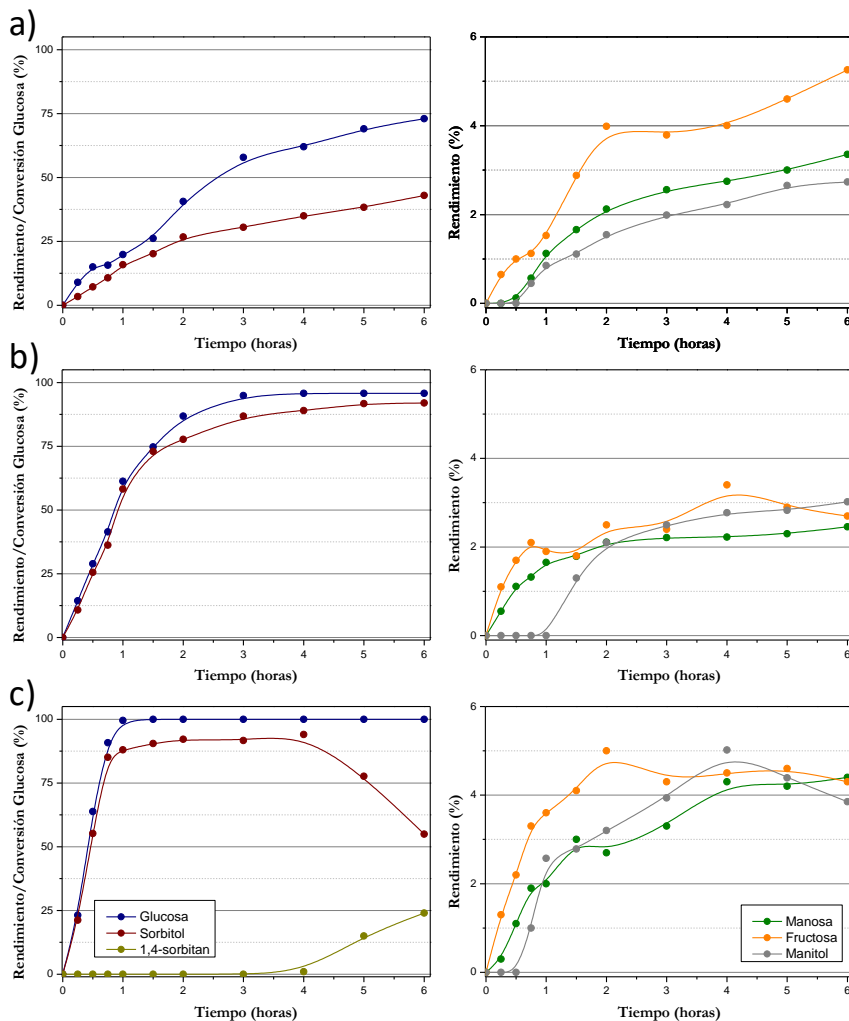


Figura 97. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa, manitol y 1,4-sorbitan y conversión de glucosa para una concentración de glucosa (215 mg/ml) con Beta(19) Ru: a) 1, b) 2,5 y c) 5% a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.

A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que los materiales presentan un comportamiento cercano al esperado, ya que a medida que aumenta la carga metálica del catalizador la conversión de glucosa y el rendimiento hacia sorbitol adquieren unos valores máximos. Como ocurría con anteriores catalizadores utilizados, con el porcentaje en masa del 1% en rutenio no se consigue la conversión total de la glucosa en el tiempo de reacción, 6 horas, por lo que el rendimiento de sorbitol alcanza unos valores bajos. Sin embargo, para los materiales que presentan una mayor carga metálica, se alcanza la total conversión de la glucosa y además de obtener unos rendimientos hacia sorbitol cercanos al 100%, diferenciándose ambos materiales en que el del 5% en masa de rutenio alcanza dichos valores a menores tiempos de reacción.

Cabe resaltar que para el catalizador Beta(19) Ru 5% se obtienen concentraciones apreciables de 1,4-sorbitan a partir de las 5 horas de reacción, este compuesto, como ya se ha comentado es el intermedio necesario para obtener la isosorbida. Estos resultados confirman que el catalizador híbrido de rutenio sobre Beta-19 permiten desarrollar en una única etapa de reacción la hidrogenación de la glucosa y la deshidratación del sorbitol aunque no se ha encontrado la presencia de la isosorbida. Es importante recordar que la síntesis de esta molécula requiere que tenga lugar una segunda deshidratación, en este caso del 1,4-sorbitan, y este proceso se ve favorecido por unas condiciones de reacción más extremas, como temperaturas más elevadas y mayores tiempos de reacción.

Por último, se puede destacar que en el medio de reacción se encuentran centros ácidos presentes, teniendo estos un efecto no estudiado anteriormente en la etapa de la hidrogenación inicial de la glucosa. En efecto, en la figura 98 se muestra el esquema de reacción donde se aprecia que los centros ácidos pueden actuar sobre la glucosa generando fructosa y esta posteriormente puede generar, después de ser sometida a un proceso de hidrogenación, tanto sorbitol como manitol. Si el desarrollo de la reacción sigue la vía del manitol se generan compuestos secundarios no deseados que disminuirán el rendimiento obtenido de sorbitol y por lo tanto la capacidad de obtener de forma secuencial isosorbida, por lo tanto nos encontramos con un camino de reacción no deseado. Si analizamos los resultados de reacción obtenidos para estos compuestos no deseados puede afirmarse, en los tres casos estudiados, que la extensión de estas reacciones es reducida, ya que el rendimiento obtenido para la fructosa, el manitol y la manosa se sitúan en valores por debajo del 5% en tiempo de reacción de 6 horas. Como hecho remarcable cabe destacar que en los materiales con una carga metálica mayor, el rendimiento hacia estos compuestos se estabiliza en torno al 3-4%, sin embargo en el material se alcanzan los valores más elevados hacia la formación de estos compuestos sin que se haya estabilizado dicha formación, se obtiene una pendiente positiva para los productos secundarios, lo que indica que su formación no ha llegado a estabilizarse.

Otra forma de evaluar la extensión de estas reacciones secundarias que son el origen de compuestos no deseados es mediante un balance de carbono (figura 99). Analizando los resultados mostrados puede afirmarse que el material Beta(19) Ru 1% presenta unos valores elevados y positivos, en torno al 20%, lo que demuestra la formación de sustancias no deseadas. Esto podría indicar un déficit en la capacidad hidrogenante del material ensayado, que no suficiente para convertir la glucosa en sorbitol lo suficientemente rápido, con lo que favorece la generación de reacciones secundarias, fundamentalmente derivadas de la acción de los centros ácidos sobre la hexosa.

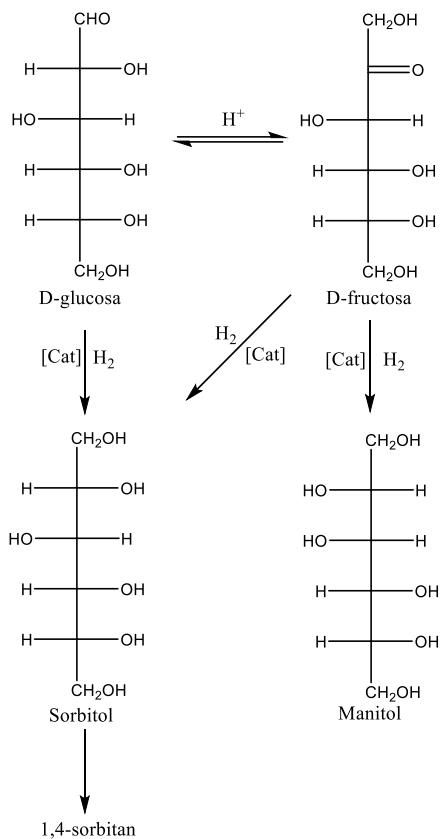


Figura 98. Esquema de reacción que muestra el efecto de la presencia de centros catalíticos ácidos y con capacidad hidrogenante utilizando como reactivo la glucosa.

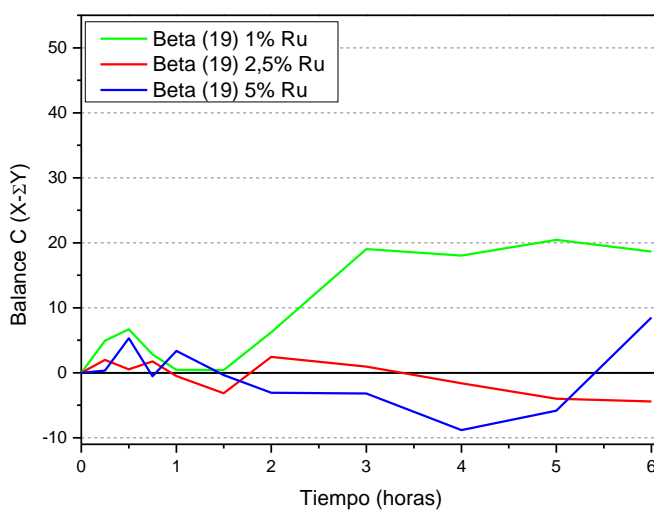


Figura 99. Balance de carbono para el material Beta(19) Ru (1, 2,5 y 5%) para unas condiciones de reacción: concentración de glucosa (215 mg/ml) a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.

III.1.2.2 Estudio de la influencia de la temperatura

La temperatura es otra variable determinante en el desarrollo de la reacción a estudio y que permite incrementar la extensión de las transformaciones de hidrogenación y deshidratación, deficitarias como se ha visto en el apartado anterior. La primera etapa de reacción requiere unas temperaturas moderadas, 150°C, ya que a medida que se aumenta la temperatura se favorecen el desarrollo de reacciones secundarias con la consecuente generación de productos indeseados, humins. Sin embargo, la reacción de doble deshidratación del sorbitol experimenta una importante mejoría en cuanto al rendimiento hacia isosorbida a medida que se aumenta la temperatura, obteniendo los mejores resultados para temperaturas de 190°C. A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior se hace necesario realizar ensayos incrementando la temperatura para evaluar el efecto, ya que, teóricamente, el aumento de la temperatura favorecerá el desarrollo de la segunda deshidratación necesaria para la formación de la isosorbida. En este contexto se ensayaron ensayos a 150, 170 y 190°C para evaluar el efecto de la temperatura con el presente catalizador. En la figura 100 se muestran los resultados obtenidos para una concentración de glucosa 215 mg/ml con 150 mg de catalizador con una presión de 40 bar de H₂ durante un tiempo de reacción de 6 horas con el material Beta(19) Ru 5%.

Los resultados obtenidos muestran una importante disminución de los valores de conversión de glucosa y de rendimiento de sorbitol a medida que se aumenta la temperatura. Es importante resaltar que el material Beta(19) Ru presenta una doble funcionalidad, ácida e hidrogenante, por lo que si la reacción de hidrogenación no se produce a la suficiente velocidad pueden darse de forma procesos de deshidratación sobre la glucosa que generen compuestos como HMF, ácido levulínico y *humins*. El balance de carbono indica que esto es una posibilidad con elevada probabilidad, ya que a mayor temperatura, peor es el balance de carbono.

Otro efecto reseñable es que las reacciones de formación de fructosa, manosa y manitol se ven favorecidas a mayores temperaturas obteniendo unos rendimientos mayores para cada uno de estos compuestos. De nuevo este efecto provoca que disminuya el rendimiento obtenido de sorbitol ya que la formación de estos productos secundarios no solo lo disminuyen por su mera presencia si no que pueden generar nuevas vías de reacción con la formación de nuevos compuestos no deseados. Este efecto puede comprobarse realizando un balance de carbono (figura 101). Resulta más que evidente que en las reacciones a elevadas temperaturas se tienen que formar una serie de subproductos desconocidos en elevadas concentraciones ya que el balance muestra unos valores positivos entre un 40-50%. Por lo tanto, una elevada temperatura, que en principio pudiera parecer un efecto positivo en el transcurso de la reacción muestra unos rendimientos catalíticos inferiores debido a la formación de un elevado número de subproductos.

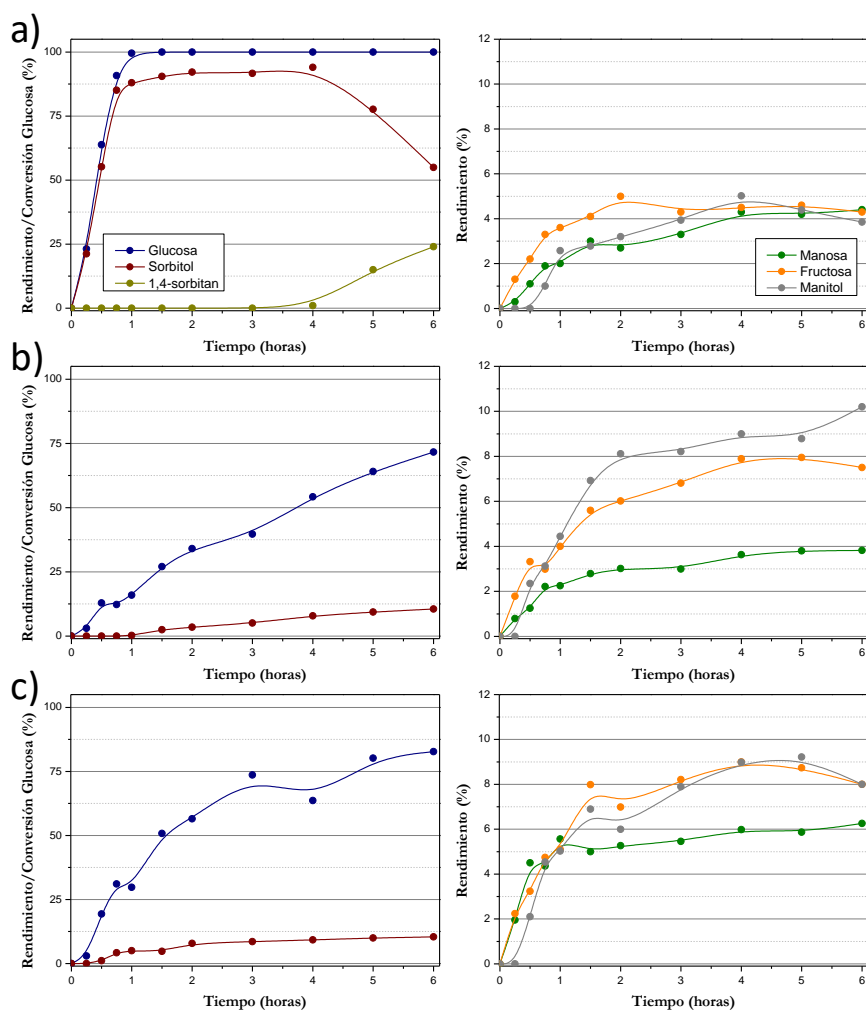


Figura 100. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa, manitol y conversión de glucosa para una concentración de glucosa (215 mg/ml) con el material Beta(19) Ru 5% para una temperatura de: a) 150, b) 170 y c) 190°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.

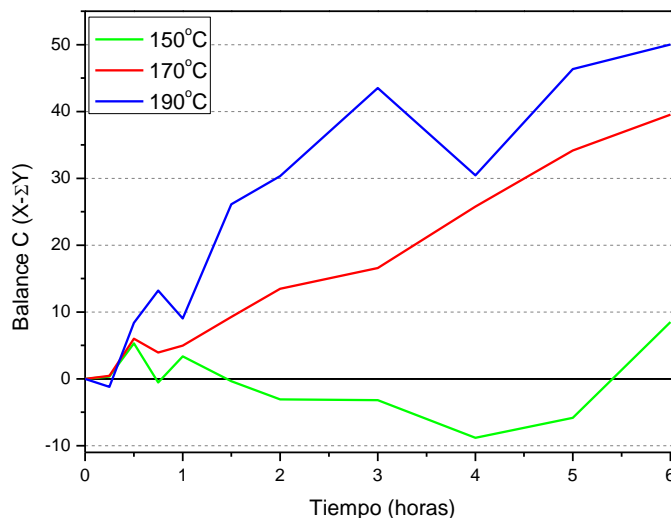


Figura 101. Balance de carbono para el material Beta(19) Ru 5% para unas condiciones de reacción: concentración de glucosa (215 mg/ml) a 150, 170 y 190°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.

III.1.3 Incorporación de zirconio: Zr-Al-Beta(19) Ru

Una vez evaluado el comportamiento que presenta el material Beta (19) Ru en reacción se ha estudiado el efecto que tiene la incorporación de partículas de zirconio en la estructura del material Beta (19), para ello se someterá el producto comercial a un proceso de desaluminización con la posterior incorporación de las partículas de zirconio^{175,242,243}. El motivo de realizar esta modificación es que se ha comprobado en anteriores apartados que la incorporación de partículas de zirconio en el material aumenta la dispersión del rutenio posteriormente impregnado además de dificultar el proceso de sinterización que sufren las partículas de rutenio que usos catalíticos sucesivos.

El procedimiento experimental llevado a cabo para realizar la modificación del material comercial ha sido detallado con anterioridad habiendo obtenido una composición del material tratado que se muestra en la tabla 48.

Tabla 48. Composición del material Zr-Al-Beta (19) determinada mediante análisis ICP-OES.

Material	%masa Al	%masa Zr	Si/Al	Si/Zr	Zr/Al
Comercial	2,0	0,0	22	-	-
Zr-Al-Beta(19)	0,8	1,9	57	76	0,8

El siguiente paso es la impregnación del rutenio mediante el método utilizado a lo largo de todo el trabajo experimental. Únicamente se ha sintetizado el material con un 5% de rutenio habiendo obtenido un valor experimental de incorporación metálica obtenido mediante la técnica ICP-OES de 4,7%.

III.1.3.1 Resultados ensayo catalítico

Una vez sintetizado el material Zr-Al-Beta(19) Ru 5% se procede a evaluar su comportamiento en reacción. Las condiciones de reacción seleccionadas son: concentración de glucosa 215 mg/ml con 150 mg de catalizador con una presión de 40 bar de H₂ a una temperatura de 150°C durante un tiempo de reacción de 6 horas. Las curvas cinéticas obtenidas se muestran en la figura 102 y se comparan con las del material Beta(19) Ru 5%.

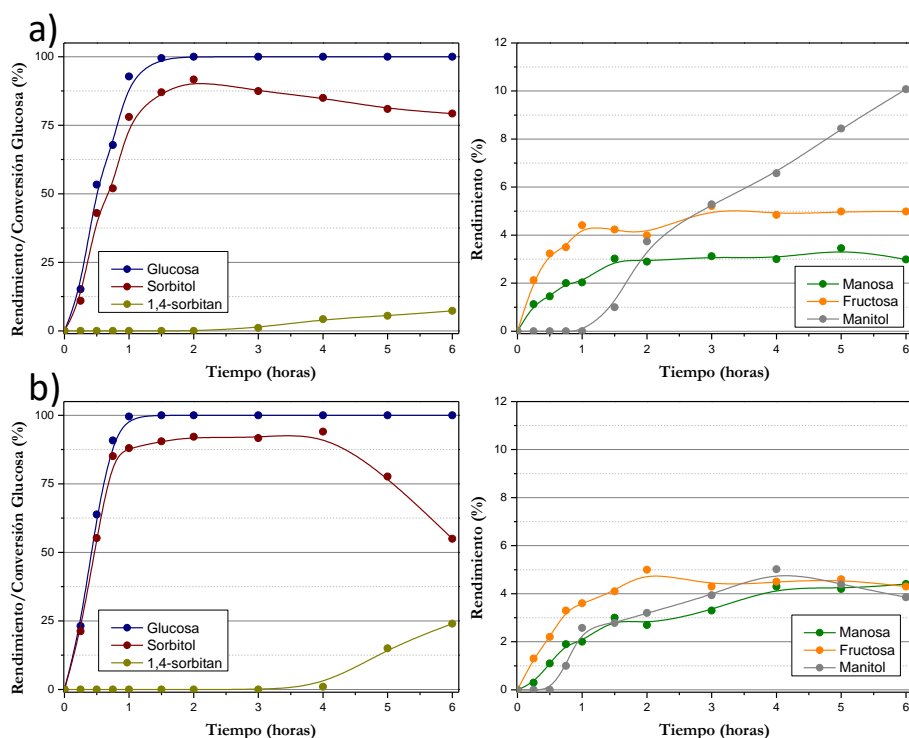


Figura 102. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa, manitol y 1,4-sorbitan y conversión de glucosa para una concentración de glucosa (215 mg/ml) con el material: a) Zr-Al-Beta(19) Ru 5% y b) Beta(19) Ru 5% a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.

El material muestra un excelente comportamiento en cuanto a la conversión de glucosa ya que se obtiene un valor de conversión total a tiempos cortos, alrededor de los 90 minutos de reacción, de forma análoga el rendimiento hacia sorbitol es excelente, ya que se obtiene el valor máximo a las 2 horas de reacción. De nuevo, como sucedía con el material Beta(19) Ru 5%, se obtiene el 1,4-sorbitan, aunque en menor proporción que en el caso anterior. Esto demuestra que el material desaluminizado es capaz de convertir el sorbitol mediante la presencia de los centros ácidos presentes en 1,4-sorbitan, lo cual indica que modificando las condiciones de reacción es probable que se forme la molécula objetivo, la isosorbida.

En la figura 103 se muestra el balance de carbono para los materiales Zr-Al-Beta(19) Ru 5% y Beta(19) Ru 5% Mostrando unos valores parejos para ambos materiales, aunque si nos fijamos a tiempos de reacción elevados, que son los realmente relevantes, el material con zirconio presenta un mejor comportamiento ya que la formación de subproductos no deseados es ligeramente menor.

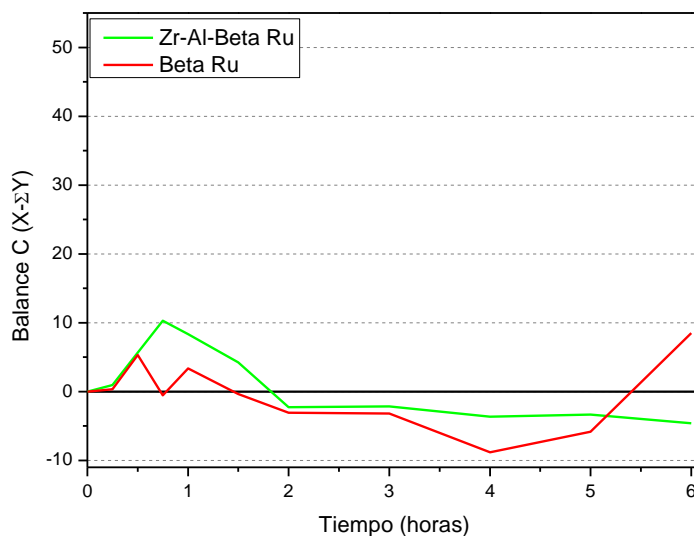


Figura 103. Balance de carbono para el material Zr-Al-Beta(19) Ru 5% y Beta(19) Ru 5% para unas condiciones de reacción: concentración de glucosa (215 mg/ml) a 150°C y una presión de H₂ de 40 bar para un tiempo total de reacción de 6 horas.

III.1.4 Estudio de la estabilidad del catalizador

Por último se va a estudiar la estabilidad que presenta el material Beta(19) Ru y Zr-Al-Beta(19) Ru ambos con una carga metálica del 5%. Los resultados anteriores han permitido descartar los materiales con menor carga metálica. Este estudio permitirá valorar la capacidad de cada material para ser utilizado en usos sucesivos y evaluar si puede ser reutilizado sin perder la totalidad de su actividad catalítica.

En la figura 104 se muestran los valores obtenidos para el material Beta(19) Ru fresco y reutilizado para unas condiciones de reacción en las que la concentración de glucosa es 215 mg/ml con 150 mg de catalizador con una presión de 40 bar de H₂ a una temperatura de 150°C durante un tiempo de reacción de 6 horas.

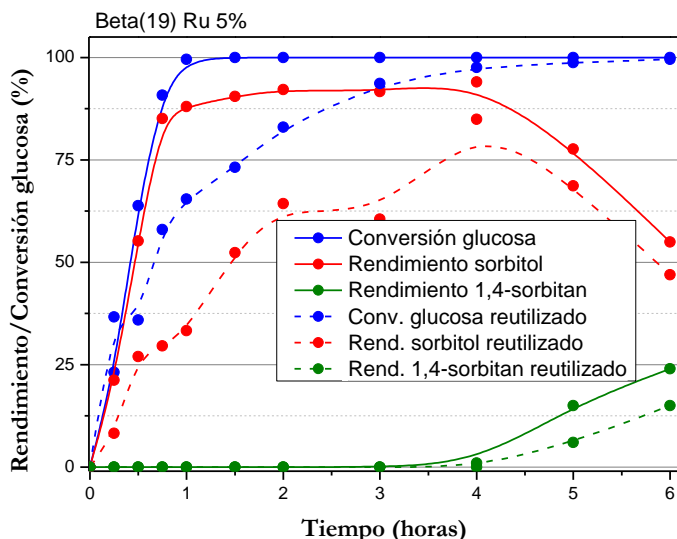


Figura 104. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul), el rendimiento de sorbitol (rojo) y de 1,4-sorbitan (verde) obtenidos utilizando el material Beta(19) Ru con 1, 2.5 y 5% en peso de rutenio en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.

Comparando los resultados obtenidos para el material fresco y su posterior reutilización resulta evidente que el material reutilizado pierde actividad catalítica ya que tanto los valores de conversión de glucosa como de rendimiento a sorbitol disminuyen. No obstante, cabe destacar que el material reutilizado presenta un adecuado comportamiento en reacción, ya que, a pesar de haber sido sometido únicamente a un tratamiento de filtración y de lavado con agua, se siguen obteniendo unos valores considerables de conversión y rendimiento. Además, este material, Beta(19) Ru 5% reutilizado, aunque en menor valor, sigue produciendo 1,4-sorbitan.

A continuación se procede a evaluar el comportamiento del material Zr-Al-Beta(19) Ru 5% en usos sucesivos, ya que se espera que la presencia de zirconio mejore los resultados obtenidos, como se ha visto en apartados anteriores este metal mejora la dispersión de las partículas de rutenio y además evita que se dé el proceso de sinterización metálica, con lo que se consigue que la actividad catalítica se mantenga sin sufrir una brusca disminución. En la figura 105 se muestra la curva cinética obtenida con el material Zr-Al-Beta(19) Ru 5% reutilizado en las mismas condiciones de reacción utilizadas durante su primer uso.

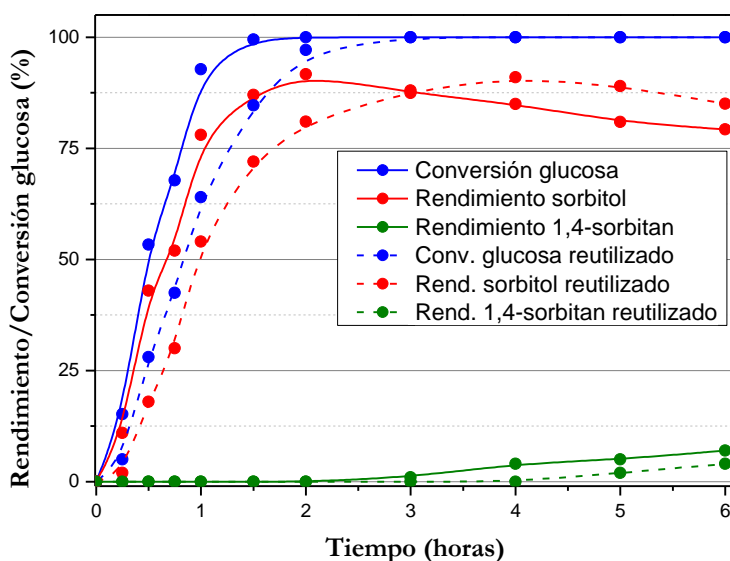


Figura 105. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul), el rendimiento de sorbitol (rojo) y de 1,4-sorbitan (verde) obtenidos utilizando el material Zr-Al-Beta(19) Ru 5% en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.

Los resultados obtenidos de conversión y de rendimiento a partir de la reutilización del material muestran un excelente comportamiento. Aunque se observa una ligera disminución de conversión y rendimiento, el material mantiene un excelente comportamiento a pesar de haber sido sometido el material a un segundo uso. Si comparamos los resultados generales de ambos materiales, el comercial impregnado y el que ha sido sometido a un proceso de desaluminización presentan unos valores análogos, con la única diferencia de que el rendimiento hacia 1,4-sorbitan en el material tratado disminuye ligeramente. Esto puede deberse a que se reducen el número de centros ácido metálicos, ya que estos se encontraban en los átomos accesibles de aluminio, y con el tratamiento posterior estos se ven reducidos considerablemente.

III.2 Conclusiones capítulo III

A la vista de los resultados obtenidos en el capítulo dedicado al estudio de la síntesis de isosorbida a partir de glucosa en una sola etapa de reacción se puede concluir:

- La carga metálica presente en el catalizador bifuncional es un factor clave a la hora de llevar a cabo la hidrogenación de la glucosa, se ha comprobado que el valor ideal es un 5% de rutenio, obteniendo unos buenos resultados con la carga inferior de 2,5%.
- La presencia de zirconio en el material mejora los resultados obtenidos en la reutilización del material, además de disminuir los productos no deseados obtenidos de reacciones secundarias.

- Con las condiciones de reacción utilizadas no se ha conseguido obtener isosorbida, habiéndonos quedado en la etapa intermedia de la síntesis de 1,4-sorbitan. Por lo tanto, para obtener isosorbida habría que modificar las condiciones de reacción, tiempos de reacción más elevados y un programa de temperaturas para llevar a cabo la primera etapa a una temperatura de 150°C y elevando esta cuando la conversión de la glucosa hacia sorbitol haya sido máxima.

6. Conclusiones

El desarrollo de la presente Tesis Doctoral, dedicada al estudio del proceso de obtención de isosorbida a partir de glucosa mediante el uso de un catalizador bifuncional heterogéneo con funcionalidad ácida/hidrogenante, ha permitido postular las siguientes conclusiones:

Bloque I: Hidrogenación de glucosa.

I.1 El catalizador Ni-Raney, estándar industrial en la hidrogenación de glucosa a sorbitol, se ha utilizado como punto de partida, además de permitir poner a punto el reactor. Se ha corroborado su capacidad catalítica para llevar a cabo esta reacción, sin embargo presenta dos inconvenientes: una elevada lixiviación metálica y la necesidad de elevadas presiones de H₂ para alcanzar buenas tasas de conversión de sustrato.

I.2 Para solventar las desventajas del catalizador Ni-Raney se ha abordado con éxito la síntesis de catalizadores basados en rutenio, empleando como soporte sílice mesoestructurada tipo SBA-15. Los resultados obtenidos para el material Ru-SBA-15 han sido muy positivos, para una concentración de glucosa en agua de 215 mg/mL a 150°C y 40 bar de H₂ se ha obtenido una conversión de glucosa del 75% con un rendimiento a sorbitol de 70% en tan solo 2 horas de reacción, evidenciando la elevada actividad del rutenio como especie activa en este tipo de transformaciones. Sin embargo, se ha observado una importante

desactivación del catalizador debida a la aglomeración metálica que se produce a altas temperaturas, a través de un proceso de sinterización. Así, al utilizarlo una segunda vez se han obtenido unos valores de conversión de glucosa y de rendimiento a sorbitol después de 2 horas de reacción de 54% y 49%, respectivamente.

I.3 El uso de materiales funcionalizados con especies de Zr, permite estabilizar la fase activa de rutenio. En este sentido, cabe destacar que el material Zr-SBA-15-Ru ha demostrado tener un buen comportamiento en los ensayos catalíticos, donde se han obtenido, después de 2 horas de reacción, una conversión de glucosa del 95% con un rendimiento hacia sorbitol del 88% para una concentración de glucosa de 215mg/mL a 150°C. Sin embargo, este material también sufre una importante desactivación, equivalente a la producida en el material basado en sílice pura. Por otra parte, el material SBA-15 recubierto con ZrO₂, el tercero de los materiales ensayados, favorece la dispersión del rutenio, motivo por el que es el catalizador con mayor actividad catalítica, con el añadido de que la monocapa de ZrO₂ proporciona un cierto grado de resistencia a la desactivación por sinterización del rutenio. Por tanto, el material que mejor resultado ha proporcionado es el de rutenio soportado sobre ZrO₂-SBA-15 con un contenido de Ru del 5% en masa, ya que ha dado lugar a unos valores en su primer uso de conversión de glucosa del 100% y un rendimiento de sorbitol del 88%; además de un 95% y 85%, respectivamente, en la reutilización en las mismas condiciones de reacción.

I.4 A pesar de que las condiciones de reacción ideales serían en ausencia de agua en el medio, ha quedado demostrado que la concentración ideal de glucosa es de 215 mg/mL. Concentraciones superiores dan lugar a peores resultados además de presentar dificultades técnicas. En cuanto a la variación de la temperatura, un aumento de ésta no se ha traducido en una mejora de rendimiento hacia sorbitol, ya que se produce la formación de subproductos no deseados a medida que se aumenta la temperatura.

Bloque II: Deshidratación de sorbitol.

II.1 Para los materiales con grupos sulfónicos ha quedado demostrado que la fortaleza y naturaleza de los centros ácidos que presenta el catalizador son parámetros críticos que afectan a la conversión del sorbitol y el rendimiento a isosorbida. Los centros ácidos de Brønsted de elevada fortaleza promueven una elevada actividad catalítica a bajas temperaturas. Se ha estudiado el efecto de emplear diferentes cargas de grupos sulfónicos, y con el material SBA-15-Pr-SO₃H 15%, se ha obtenido la conversión total de glucosa con unos rendimientos de 1,4-sorbitan y de isosorbida del 18,7 y 71,1% respectivamente, para una temperatura de 150°C y un tiempo de reacción de 24 horas.

II.2 Para los materiales con grupos sulfónicos se ha demostrado que el equilibrio hidrofóbico/hidrofílico en la superficie del catalizador tiene una

especial importancia en los fenómenos de transferencia de masa que tienen lugar en el entorno de los centros catalíticos, algo fundamental en la reacción de deshidratación del sorbitol y del 1,4-sorbitan. Los precursores utilizados para realizar el tratamiento de hidrofobización del material SBA-15-Pr-SO₃H 10% fueron los clorosilanos: Cl₃Si(CH₃), Cl₂Si(CH₃)₂ y ClSi(CH₃)₃. Los mejores resultados fueron los obtenidos para el material con ClSi(CH₃)₃ ya que se consigue una completa conversión de la glucosa junto con unos rendimientos del 20,2 y 73,9% de 1,4-sorbitan y de isosorbida para 24 horas de reacción a una temperatura de 150°C. La incorporación de estos compuestos provoca efectos contrapuestos en cada una de las dos deshidrataciones, ya que un aumento en el número de metilos en el agente silanizante disminuye la actividad catalítica en la reacción de deshidratación del sorbitol pero aumenta la velocidad de reacción de la deshidratación de sorbitanes para obtener isosorbida. Puesto que la etapa controlante del proceso es la segunda deshidratación, a tiempos largos de reacción, la presencia de un mayor número de metilos favorece un aumento en el rendimiento hacia isosorbida.

II.3 Los materiales con grupos sulfónicos presentan problemas de estabilidad en reacción y dificultades para lograr una correcta regeneración de los mismos. Para el material SBA-15-Pr-SO₃H 10% los resultados obtenidos en la reutilización directa fueron pobres, un 70% de conversión de glucosa con un 45% de rendimiento de 1,4-sorbitan y tan solo 10% de rendimiento hacia isosorbida. El tratamiento de regeneración con EtOH/HCl mejoró estos resultados hasta unos valores de conversión del 85% para un rendimiento de 1,4-sorbitan del 30%, con un 40% de rendimiento hacia isosorbida, todavía lejos del material fresco. La causa de esta disminución de actividad catalítica se encuentra en la presencia de depósitos orgánicos formados debido a reacciones no deseadas y que un lavado no es capaz de eliminar.

II.4 Los materiales zeolíticos, en concreto los basados en zeolita Beta, muestran unos elevados valores de conversión sorbitol y de rendimiento hacia isosorbida, presentando además dos claras ventajas: una elevada selectividad, reduciendo con esto la formación de productos secundarios no deseados, y poder ser sometidos a procesos de regeneración por vía térmica que hacen que la actividad catalítica no se vea afectada de forma considerable en usos consecutivos. Los resultados obtenidos para el material comercial Beta(19) para unas condiciones de reacción de 150°C y un tiempo de 24 horas muestran un valor de conversión de glucosa del 95% con un rendimiento del 35% hacia 1,4-sorbitan y del 45% hacia isosorbida. Después de someter el material a un proceso de regeneración por calcinación a 400°C, los resultados catalíticos muestran un excelente comportamiento, ya que se obtiene un valor similar de conversión de glucosa con unos rendimientos de 1,4-sorbitan e isosorbida del 30 y 55%, respectivamente.

Bloque III: Transformación directa de glucosa en isosorbida.

III.1 Se ha diseñado un catalizador basado en zeolita beta, con actividad ácida, funcionalizado con partículas de Ru. La carga metálica presente en el catalizador bifuncional es un factor clave a la hora de llevar a cabo la hidrogenación de la glucosa, se ha comprobado que el valor ideal es un 5% de rutenio. Para un tiempo de reacción de 6 horas se ha obtenido una conversión total de glucosa con un porcentaje de 55% de sorbitol y un 25% de 1,4-sorbitan. Con el material con una carga metálica del 2,5% se han obtenido unos resultados notables de hidrogenación de la glucosa, ya que se obtiene un 95% de conversión con un 90% de rendimiento hacia sorbitol, aunque no tiene lugar la primera deshidratación del sorbitol para esas condiciones de reacción.

III.2 La presencia de zirconio en el material mejora los resultados obtenidos en la reutilización del material, además de disminuir los productos no deseados obtenidos de reacciones secundarias. Para un tiempo de 6 horas la conversión de glucosa del material reutilizado es total, obteniendo un valor de rendimiento hacia sorbitol del 85% con la formación de un 4% de 1,4-sorbitan.

III.3 Con las condiciones de reacción utilizadas no se ha conseguido obtener isosorbida partiendo directamente desde glucosa, se ha logrado alcanzar la etapa intermedia de síntesis de 1,4-sorbitan.

Recomendaciones finales.

Como recomendaciones finales para trabajos futuros, cabe destacar que para las condiciones de reacción estudiadas no se ha logrado producir isosorbida en una sola etapa de reacción directamente desde glucosa. Por lo tanto, se sugiere continuar explorando una modificación de éstas, especialmente empleando unos tiempos de reacción más elevados, además de utilizar un programa de temperaturas que permita ajustar los requerimientos térmicos al progreso cinético de la transformación. Así, se podría realizar cada etapa a su temperatura adecuada, la primera etapa (hidrogenación) a una temperatura de 150°C, elevando ésta posteriormente hasta los 170°C una vez que la conversión de la glucosa hacia sorbitol haya sido máxima, lo cual será clave para conseguir la deshidratación del 1,4-sorbitan.

7. Bibliografía

- (1) Scanes, C. G. *Chapter 6 – The Neolithic Revolution, Animal Domestication, and Early Forms of Animal Agriculture*, Elsevier, **2018**.
- (2) Clark, G. The Industrial Revolution. *Handb. Econ. Growth* **2014**, 2, 217–262.
- (3) BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World. *Ed. BP Stat. Rev. World Energy* **2019**, 1–69.
- (4) Martín, M. M. The Chemical Industry. In *Industrial Chemical Process Analysis and Design*; Elsevier, **2016**; pp 1–12.
- (5) Petit, J. R.; Jouzel, J.; Raynaud, D.; Barkov, N. I.; Barnola, J. M.; Basile, I.; Bender, M.; Chappellaz, J.; Davis, M.; Delaygue, G.; et al. Climate and Atmospheric History of the Past 420,000 Years from the Vostok Ice Core, Antarctica. *Nature*. **1999**, pp 429–436.
- (6) Essenhig, R. H. Potential Dependence of Global Warming on the Residence Time (RT) in the Atmosphere of Anthropogenically Sourced Carbon Dioxide. *Energy and Fuels* **2009**, 23 (5), 2773–2784.
- (7) IPCC. Fifth Assessment Report. Climate Change: Impacts, Adaptation and Vulnerability <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg2/> (accessed Mar 6, 2018).
- (8) Starr, C. Atmospheric CO₂ residence Time and the Carbon Cycle. In *Energy*; Pergamon, **1993**; Vol. 18, pp 1297–1310.
- (9) Ballantyne, A. P.; Alden, C. B.; Miller, J. B.; Tans, P. P.; White, J. W. C. Increase in Observed Net Carbon Dioxide Uptake by Land and Oceans during the Past 50 Years. *Nature* **2012**, 487 (7409), 70–72.
- (10) Humlum, O.; Stordahl, K.; Solheim, J. E. The Phase Relation between Atmospheric Carbon Dioxide and Global Temperature. *Glob. Planet. Change* **2013**, 100, 51–69.
- (11) Anderson, T. R.; Hawkins, E.; Jones, P. D. CO₂, the Greenhouse Effect and Global Warming: From the Pioneering Work of Arrhenius and Callendar to Today's Earth System Models. *Endeavour* **2016**, 40 (3), 178–187.
- (12) Nasa. Climate Change: Vital Signs of the Planet: Global Temperature. *Global climate change, Vital Signs of the Planet*. 2015, p Al-Homoud, M. S. (2001). Computer-aided building e.
- (13) Europea, U. DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. **2009**, 140, 16–62.
- (14) Fukuoka, A.; Dhepe, P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition*. **2006**, No. 31.
- (15) Van de Vyver, S.; Geboers, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose. *ChemCatChem* **2011**, 3 (1), 82–94.
- (16) Patermann, C.; Aguilar, A. The Origins of the Bioeconomy in the European Union. *New Biotechnology*. Elsevier January 25, **2018**, pp 20–24.
- (17) European Union. *Review of the 2012 European Bioeconomy Strategy*; **2017**; p 88.
- (18) Estrategia Española de Bioeconomía. Horizonte 2030. Marzo, **2016**.
- (19) Hobson, K. Closing the Loop or Squaring the Circle? Locating Generative Spaces for the Circular Economy. *Prog. Hum. Geogr.* **2016**, 40 (1), 88–104.
- (20) Wu, H. Q.; Shi, Y.; Xia, Q.; Zhu, W. D. Effectiveness of the Policy of Circular Economy in China: A DEA-Based Analysis for the Period of 11th Five-Year-Plan. *Resour. Conserv. Recycl.* **2014**, 83, 163–175.
- (21) Korhonen, J.; Nuur, C.; Feldmann, A.; Birkie, S. E. Circular Economy as an Essentially

- Contested Concept. *J. Clean. Prod.* **2018**, *175*, 544–552.
- (22) McCormick, K.; Kautto, N. The Bioeconomy in Europe: An Overview. *Sustainability* **2013**, *5* (6), 2589–2608.
- (23) Bell, J.; Paula, L.; Dodd, T.; Németh, S.; Nanou, C.; Mega, V.; Campos, P. EU Ambition to Build the World's Leading Bioeconomy—Uncertain Times Demand Innovative and Sustainable Solutions. *New Biotechnology*. Elsevier January 25, **2018**, pp 25–30.
- (24) Dumeignil, F.; et al. EuroBioRef Public Booklet. **2014**, *2014* (April).
- (25) Gomez Millan, G. Desarrollo de Biorrefinerías En El Mundo (Biorefineries Development : A Worldwide Review). *Cienc. Desarro.* **2015**, *1* (May), 13.
- (26) Moncada B., J.; Aristizábal M., V.; Cardona A., C. A. Design Strategies for Sustainable Biorefineries. *Biochem. Eng. J.* **2016**, *116*, 122–134.
- (27) Clark, J. H. Green Chemistry for the Second Generation Biorefinery - Sustainable Chemical Manufacturing Based on Biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82* (7), 603–609.
- (28) Jefferson, M. Sustainable Energy Development: Performance and Prospects. *Renew. Energy* **2006**, *31* (5), 571–582.
- (29) Wettstein, S. G.; Martín Alonso, D.; Gürbüz, E. I.; Dumesic, J. A. A Roadmap for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Chemicals and Fuels. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, *1* (3), 218–224.
- (30) Centi, G.; Lanzafame, P.; Perathoner, S. Analysis of the Alternative Routes in the Catalytic Transformation of Lignocellulosic Materials. *Catal. Today* **2011**, *167* (1), 14–30.
- (31) Brehmer, B.; Boom, R. M.; Sanders, J. Maximum Fossil Fuel Feedstock Replacement Potential of Petrochemicals via Biorefineries. *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87* (9), 1103–1119.
- (32) Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science*. January 27, **2006**, pp 484–489.
- (33) Bajpai, P. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. **2016** ISBN: 978-981-10-0687-6.
- (34) Negahdar, L.; Delidovich, I.; Palkovits, R. Aqueous-Phase Hydrolysis of Cellulose and Hemicelluloses over Molecular Acidic Catalysts: Insights into the Kinetics and Reaction Mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier May 5, **2016**, pp 285–298.
- (35) Seidl, P. R.; Goulart, A. K. Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass Conversion to Biofuels and Bioproducts. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. Elsevier October 1, **2016**, pp 48–53.
- (36) Aro, N.; Pakula, T.; Penttilä, M. Transcriptional Regulation of Plant Cell Wall Degradation by Filamentous Fungi. *FEMS Microbiology Reviews*. September **2005**, pp 719–739.
- (37) Hayes, D. J. An Examination of Biorefining Processes, Catalysts and Challenges. *Catal. Today* **2009**, *145* (1–2), 138–151.
- (38) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chem.* **2010**, *12* (9), 1493.
- (39) Guo, F.; Zhong, Z. Optimization of the Co-Combustion of Coal and Composite Biomass Pellets. *J. Clean. Prod.* **2018**, *185*, 399–407.
- (40) Hupa, M.; Karlström, O.; Vainio, E. Biomass Combustion Technology Development – It Is All about Chemical Details. *Proc. Combust. Inst.* **2017**, *36* (1), 113–134.
- (41) Kryca, J.; Priščák, J.; Łojewska, J.; Kuba, M.; Hofbauer, H. Apparent Kinetics of the Water-Gas-Shift Reaction in Biomass Gasification Using Ash-Layered Olivine as Catalyst. *Chem. Eng. J.* **2018**, *346*, 113–119.

- (42) Snehesh, A. S.; Mukunda, H. S.; Mahapatra, S.; Dasappa, S. Fischer-Tropsch Route for the Conversion of Biomass to Liquid Fuels - Technical and Economic Analysis. *Energy* **2017**, *130*, 182–191.
- (43) Widjaya, E. R.; Chen, G.; Bowtell, L.; Hills, C. Gasification of Non-Woody Biomass: A Literature Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *89*, 184–193.
- (44) Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R. Operating Parameters for Bio-Oil Production in Biomass Pyrolysis: A Review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *129*, 134–149.
- (45) Al Arni, S. Comparison of Slow and Fast Pyrolysis for Converting Biomass into Fuel. *Renew. Energy* **2018**, *124*, 197–201.
- (46) Gollakota, A. R. K.; Kishore, N.; Gu, S. A Review on Hydrothermal Liquefaction of Biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *81*, 1378–1392.
- (47) Werpy, T.; Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates. *Other Inf. PBD 1 Aug 2004* **2004**, Medium: ED; Size: 76 pp. pages.
- (48) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology Development for the Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” Revisited. *Green Chem.* **2010**, *12* (4), 539.
- (49) Erickson, B.; Nelson, P.; Winters, P. Perspective on Opportunities in Industrial Biotechnology in Renewable Chemicals. *Biotechnol. J.* **2012**, *7* (2), 176–185.
- (50) Jiang, M.; Ma, J.; Wu, M.; Liu, R.; Liang, L.; Xin, F.; Zhang, W.; Jia, H.; Dong, W. Progress of Succinic Acid Production from Renewable Resources: Metabolic and Fermentative Strategies. *Bioresour. Technol.* **2017**, *245*, 1710–1717.
- (51) Dotsenko, A. S.; Dotsenko, G. S.; Senko, O. V.; Stepanov, N. A.; Lyagin, I. V.; Efremenko, E. N.; Gusakov, A. V.; Zorov, I. N.; Rubtsova, E. A. Complex Effect of Lignocellulosic Biomass Pretreatment with 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid on Various Aspects of Ethanol and Fumaric Acid Production by Immobilized Cells within SSF. *Bioresour. Technol.* **2018**, *250*, 429–438.
- (52) Dai, Z.; Zhou, H.; Zhang, S.; Gu, H.; Yang, Q.; Zhang, W.; Dong, W.; Ma, J.; Fang, Y.; Jiang, M.; et al. Current Advance in Biological Production of Malic Acid Using Wild Type and Metabolic Engineered Strains. *Bioresour. Technol.* **2018**.
- (53) Antonyraj, C. A.; Huynh, N. T. T.; Park, S.-K.; Shin, S.; Kim, Y. J.; Kim, S.; Lee, K.-Y.; Cho, J. K. Basic Anion-Exchange Resin (AER)-Supported Au-Pd Alloy Nanoparticles for the Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) into 2,5-Furan Dicarboxylic Acid (FDCA). *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *547*, 230–236.
- (54) Tingirikari, J. M. R.; Ahmed, S.; Yata, V. K. Chapter 6 – 3-Hydroxy-Propionic Acid. In *Platform Chemical Biorefinery*; Elsevier, **2016**; pp 101–117.
- (55) Johnson, E. C. Aspartic Acid ☆. In *Reference Module in Biomedical Sciences*; Elsevier, **2017**.
- (56) Polen, T.; Spelberg, M.; Bott, M. Toward Biotechnological Production of Adipic Acid and Precursors from Biorenewables. *J. Biotechnol.* **2013**, *167* (2), 75–84.
- (57) Sheldon, R. A. Green and Sustainable Manufacture of Chemicals from Biomass: State of the Art. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 950–963.
- (58) Reizman, I. M. B.; Stenger, A. R.; Reisch, C. R.; Gupta, A.; Connors, N. C.; Prather, K. L. J. Improvement of Glucaric Acid Production in *E. Coli* via Dynamic Control of Metabolic Fluxes. *Metab. Eng. Commun.* **2015**, *2*, 109–116.
- (59) Liu, Y.; Gong, X.; Wang, C.; Du, G.; Chen, J.; Kang, Z. Production of Glucaric Acid from Myo-Inositol in Engineered *Pichia Pastoris*. *Enzyme Microb. Technol.* **2016**, *91*, 8–16.

- (60) Sheu, Y.-T.; Tsang, D. C. W.; Dong, C.-D.; Chen, C.-W.; Luo, S.-G.; Kao, C.-M. Enhanced Bioremediation of TCE-Contaminated Groundwater Using Gamma Poly-Glutamic Acid as the Primary Substrate. *J. Clean. Prod.* **2018**, *178*, 108–118.
- (61) Robert, T.; Friebel, S. Itaconic Acid – a Versatile Building Block for Renewable Polyesters with Enhanced Functionality. *Green Chem.* **2016**, *18* (10), 2922–2934.
- (62) Okabe, M.; Lies, D.; Kanamasa, S.; Park, E. Y. Biotechnological Production of Itaconic Acid and Its Biosynthesis in *Aspergillus Terreus*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *84* (4), 597–606.
- (63) Krull, S.; Eidt, L.; Hevekerl, A.; Kuenz, A.; Prüße, U. Itaconic Acid Production from Wheat Chaff by *Aspergillus Terreus*. *Process Biochem.* **2017**, *63*, 169–176.
- (64) Pileidis, F. D.; Titirici, M.-M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem* **2016**, *9* (6), 562–582.
- (65) Kumar, S.; Ahluwalia, V.; Kundu, P.; Sangwan, R. S.; Kansal, S. K.; Runge, T. M.; Elumalai, S. Improved Levulinic Acid Production from Agri-Residue Biomass in Biphasic Solvent System through Synergistic Catalytic Effect of Acid and Products. *Bioresour. Technol.* **2018**, *251*, 143–150.
- (66) Khan, A. S.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Nasrullah, A.; Ullah, Z.; Sarwono, A.; Shah, F. U.; Muhammad, N. Efficient Conversion of Lignocellulosic Biomass to Levulinic Acid Using Acidic Ionic Liquids. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *181*, 208–214.
- (67) Liu, L.; Li, Z.; Hou, W.; Shen, H. Direct Conversion of Lignocellulose to Levulinic Acid Catalyzed by Ionic Liquid. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *181*, 778–784.
- (68) Choi, S.; Song, C. W.; Shin, J. H.; Lee, S. Y. Biorefineries for the Production of Top Building Block Chemicals and Their Derivatives. *Metab. Eng.* **2015**, *28*, 223–239.
- (69) Wang, G.; Hollingsworth, R. I. Synthetic Routes to L-Carnitine and l-Gamma-Amino-Beta-Hydroxybutyric Acid from (S)-3-Hydroxybutyrolactone by Functional Group Priority Switching. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10* (10), 1895–1901.
- (70) Kumar, P.; Deshmukh, A. N.; Upadhyay, R. K.; Gurjar, M. K. A Simple and Practical Approach to Enantiomerically Pure (S)-3-Hydroxy- γ -Butyrolactone: Synthesis of (R)-4-Cyano-3-Hydroxybutyric Acid Ethyl Ester. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16* (16), 2717–2721.
- (71) Cecilia, J. A.; García-Sancho, C.; Mérida-Robles, J. M.; Santamaría González, J.; Moreno-Tost, R.; Maireles-Torres, P. WO₃ Supported on Zr Doped Mesoporous SBA-15 Silica for Glycerol Dehydration to Acrolein. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *516*, 30–40.
- (72) Bagheri, S.; Julkapli, N. M.; Yehye, W. A. Catalytic Conversion of Biodiesel Derived Raw Glycerol to Value Added Products. **2014**.
- (73) Pradima, J.; Kulkarni, M. R.; Archana. Review on Enzymatic Synthesis of Value Added Products of Glycerol, a by-Product Derived from Biodiesel Production. *Resour. Technol.* **2017**, *3* (4), 394–405.
- (74) Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Pinheiro, R. S.; Batalha, M. O.; da Silva César, A. Glycerol from Biodiesel Production: Technological Paths for Sustainability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *88*, 109–122.
- (75) Deng, W.; Zhang, H.; Xue, L.; Zhang, Q.; Wang, Y. Review (Special Issue for Excellent Research Work in Recognition of Scientists Who Are in Catalysis Field in China) Selective Activation of the C–O Bonds in Lignocellulosic Biomass for the Efficient Production of Chemicals. *Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 1440–1460.
- (76) Kobayashi, H.; Yamakoshi, Y.; Hosaka, Y.; Yabushita, M.; Fukuoka, A. Production of Sugar Alcohols from Real Biomass by Supported Platinum Catalyst. *Catal. Today* **2014**, *226*, 204–209.

- (77) Yang, P.; Kobayashi, H.; Hara, K.; Fukuoka, A. Phase Change of Nickel Phosphide Catalysts in the Conversion of Cellulose into Sorbitol. *ChemSusChem* **2012**, *5* (5), 920–926.
- (78) Romero, A.; Nieto-Márquez, A.; Alonso, E. Bimetallic Ru/Ni/MCM-48 Catalysts for the Effective Hydrogenation of D-Glucose into Sorbitol. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *529*, 49–59.
- (79) Irmak, S.; Canisag, H.; Vokoun, C.; Meryemoglu, B. Xylitol Production from Lignocellulosics: Are Corn Biomass Residues Good Candidates? *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2017**, *11*, 220–223.
- (80) Rafiqul, I. S. M.; Mimi Sakinah, A. M. A Perspective: Bioproduction of Xylitol by Enzyme Technology and Future Prospects. *Int. Food Res. J.* **2012**, *19* (2), 405–408.
- (81) Venkateswar Rao, L.; Goli, J. K.; Gentela, J.; Koti, S. Bioconversion of Lignocellulosic Biomass to Xylitol: An Overview. *Bioresour. Technol.* **2016**, *213*, 299–310.
- (82) Fischer, E. Reduction Des Fruchtzuckers. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1890**, *23* (2), 3684–3687.
- (83) Reichstein, T.; Grüssner, A. Eine Ergiebige Synthese Der L-Ascorbinsäure (C-Vitamin). *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17* (1), 311–328.
- (84) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2000**.
- (85) Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M. *Biorefineries - Industrial Processes and Products : Status Quo and Future Directions*; WILEY-VCH, **2010**.
- (86) Guo, X.; Wang, X.; Guan, J.; Chen, X.; Qin, Z.; Mu, X.; Xian, M. Selective Hydrogenation of D-Glucose to D-Sorbitol over Ru/ZSM-5 Catalysts. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (5), 733–740.
- (87) Yamaguchi, A.; Sato, O.; Mimura, N.; Shirai, M. Catalytic Production of Sugar Alcohols from Lignocellulosic Biomass. *Catal. Today* **2016**, *265*, 199–202.
- (88) Romero, A.; Alonso, E.; Sastre, Á.; Nieto-Márquez, A.; Sastre, J. L.; Nieto-Márquez, A. Conversion of Biomass into Sorbitol: Cellulose Hydrolysis on MCM-48 and d-Glucose Hydrogenation on Ru/MCM-48. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *224*, 1–8.
- (89) Kamimura, A.; Murata, K.; Kawamoto, T. An Efficient and Selective Conversion of Sorbitol in Ionic Liquids: Use of Ion Exchange Resin as a Solid Acid Catalyst. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58* (37), 3616–3618.
- (90) Singh, H.; Rai, A.; Yadav, R.; Sinha, A. K. Glucose Hydrogenation to Sorbitol over Unsupported Mesoporous Ni/NiO Catalyst. *Mol. Catal.* **2018**.
- (91) Lazaridis, P. A.; Karakoulia, S.; Delimitis, A.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; Triantafyllidis, K. S. D-Glucose Hydrogenation/Hydrogenolysis Reactions on Noble Metal (Ru, Pt)/Activated Carbon Supported Catalysts. *Catal. Today* **2015**, *257* (Part 2), 281–290.
- (92) Mishra, D. K.; Lee, J.-M.; Chang, J.-S.; Hwang, J.-S. Liquid Phase Hydrogenation of D-Glucose to d-Sorbitol over the Catalyst (Ru/NiO–TiO₂) of Ruthenium on a NiO-Modified TiO₂ Support. *Catal. Today* **2012**, *185* (1), 104–108.
- (93) Dussenne, C.; Delaunay, T.; Wiatz, V.; Wyart, H.; Suisse, I.; Sauthier, M. Synthesis of Isosorbide: An Overview of Challenging Reactions. *Green Chem.* **2017**, *19* (22), 5332–5344.
- (94) Rose, M.; Palkovits, R. Isosorbide as a Renewable Platform Chemical for Versatile Applications-Quo Vadis? *ChemSusChem* **2012**, *5* (1), 167–176.
- (95) Stoss, P.; Hemmer, R. 1,4:3,6-Dianhydrohexitols. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, *49*, 93–173.
- (96) Obach, R. S.; Lombardo, F.; Waters, N. J. Trend Analysis of a Database of Intravenous Pharmacokinetic. *Drug Metab. Dispos.* **2008**, *36* (7), 1385–1405.

- (97) Mixture of diesters of dianhydrohexitol derivatives with carboxylic acids of the empirical formula $C_8H_{17}COOH$, processes for preparing these diesters and use of these mixtures. Patente: WO2008095571A1, **2007**.
- (98) Durand, M.; Molinier, V.; Féron, T.; Aubry, J.-M. Isosorbide Mono- and Di-Alkyl Ethers, a New Class of Sustainable Coalescents for Water-Borne Paints. *Prog. Org. Coatings* **2010**, *69* (4), 344–351.
- (99) Durand, M.; Zhu, Y.; Molinier, V.; Féron, T.; Aubry, J.-M. Solubilizing and Hydrotropic Properties of Isosorbide Monoalkyl- and Dimethyl-Ethers. *J. Surfactants Deterg.* **2009**, *12* (4), 371–378.
- (100) Durand, M.; Mouret, A.; Molinier, V.; Féron, T.; Aubry, J.-M. Bitumen Fluxing Properties of a New Class of Sustainable Solvents: The Isosorbide Di-Alkyl Ethers. *Fuel* **2010**, *89* (10), 2729–2734.
- (101) Zhu, Y.; Durand, M.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. Isosorbide as a Novel Polar Head Derived from Renewable Resources. Application to the Design of Short-Chain Amphiphiles with Hydrotropic Properties. *Green Chem.* **2008**, *10* (5), 532.
- (102) Rose, M.; Palkovits, R. Cellulose-Based Sustainable Polymers: State of the Art and Future Trends. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (17), 1299–1311.
- (103) Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J.-P. Polymers from Renewable 1,4:3,6-Dianhydrohexitols (Isosorbide, Isomannide and Isoide): A Review. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (5), 578–622.
- (104) Feng, X.; East, A. J.; Hammond, W. B.; Zhang, Y.; Jaffe, M. Overview of Advances in Sugar-Based Polymers. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22* (1), 139–150.
- (105) Chrysanthos, M.; Galy, J.; Pascault, J.-P. Preparation and Properties of Bio-Based Epoxy Networks Derived from Isosorbide Diglycidyl Ether. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52* (16), 3611–3620.
- (106) Two-Stage dehydration of sugars. Patente: WO2007089524A2, **2007**.
- (107) Chen, Z.; Diego, S.; Us, C. A.; Creighton, C. J.; Diego, S.; Us, C. A.; Finn, J.; Diego, S.; Us, C. A.; Hilgers, M.; et al. (12) United States Patent. **2014**, *2* (12).
- (108) Ac, O. F.; For, P. (12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2017/0139001 A1. **2017**, *1* (19).
- (109) Johannes, M.; Ulrich, H. Dehydration Product of Sorbitol and the Process of Making It, May 6, **1930**.
- (110) Flèche, G.; Huchette, M. Isosorbide. Preparation, Properties and Chemistry. *Starb - Stärke* **1986**, *38* (1), 26–30.
- (111) Process for the Preparation of 1,4-3,6-Dianhydro-Hexitols. **1982**.
- (112) Robinson, J. M.; Wadle, A. M.; Reno, M. D.; Kidd, R.; Barrett Hinsz, S. R.; Urquieta, J. Solvent- and Microwave-Assisted Dehydrations of Polyols to Anhydro and Dianhydro Polyols. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (10), 6529–6535.
- (113) Defaye, J.; Gabelle, A.; Pedersen, C. Acyloxonium Ions in the High-Yielding Synthesis of Oxolanes from Alditols, Hexoses, and Hexonolactones Catalysed by Carboxylic Acids in Anhydrous Hydrogen Fluoride. *Carbohydr. Res.* **1990**, *205* (C), 191–202.
- (114) Kobayashi, S.; Sugiura, M.; Kitagawa, H.; Lam, W. W.-L. Rare-Earth Metal Triflates in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (6), 2227–2302.
- (115) Kobayashi, S.; Manabe, K. Development of Novel Lewis Acid Catalysts for Selective Organic Reactions in Aqueous Media. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (4), 209–217.
- (116) Liu, F.; De Oliveira Vigier, K.; Pera-Titus, M.; Pouilloux, Y.; Clacens, J. M.; Decampo, F.;

- Jerome, F. Catalytic Etherification of Glycerol with Short Chain Alkyl Alcohols in the Presence of Lewis Acids. *Green Chem.* **2013**, *15* (4), 901–909.
- (117) Yamaguchi, A.; Hiyoshi, N.; Sato, O.; Shirai, M. Sorbitol Dehydration in High Temperature Liquid Water. *Green Chem.* **2011**, *13* (4).
- (118) Yamaguchi, A.; Muramatsu, N.; Mimura, N.; Shirai, M.; Sato, O. Intramolecular Dehydration of Biomass-Derived Sugar Alcohols in High-Temperature Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (4), 2714–2722.
- (119) Li, J.; Spina, A.; Moulijn, J. A.; Makkee, M. Sorbitol Dehydration into Isosorbide in a Molten Salt Hydrate Medium. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (6), 1540–1546.
- (120) Kamimura, A.; Murata, K.; Tanaka, Y.; Okagawa, T.; Matsumoto, H.; Kaiso, K.; Yoshimoto, M. Rapid Conversion of Sorbitol to Isosorbide in Hydrophobic Ionic Liquids under Microwave Irradiation. *ChemSusChem* **2014**, *7* (12), 3257–3259.
- (121) Deng, J.; Xu, B. H.; Wang, Y. F.; Mo, X. E.; Zhang, R.; Li, Y.; Zhang, S. J. Bronsted Acidic Ionic Liquid-Catalyzed Dehydrative Formation of Isosorbide from Sorbitol: Introduction of a Continuous Process. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (10), 2065–2073.
- (122) Goodwin, J. C.; Hodge, J. E.; Weisleder, D. Preparation of Bicyclic Hexitol Anhydrides by Using Acidic Cation-Exchange Resin in a Binary Solvent. P13C-N.m.r. Spectroscopy Confirms Configurational Inversion in Chloride Displacement of Methanesulfonate in Isomannide and Isosorbide Derivatives. *Carbohydr. Res.* **1980**, *79* (1), 133–141.
- (123) K. Bock, C. Federsen, H. T. Acid Catalyzed Dehydration of Alditols. Part I. D-Glucitol and D-Mannitol. *Acta Chem. Scand.* **1981**, *35*, 441–449.
- (124) Ginés-Molina, M. J.; Moreno-Tost, R.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P. Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over Sulfonic Acid Resins under Solvent-Free Conditions. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *537*, 66–73.
- (125) Shi, J.; Shan, Y.; Tian, Y.; Wan, Y.; Zheng, Y.; Feng, Y. Hydrophilic Sulfonic Acid-Functionalized Micro-Bead Silica for Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *RSC Adv.* **2016**, *6* (16), 13514–13521.
- (126) Le Van Mao, R.; Levesque, P.; McLaughlin, G.; Dao, L. H. Ethylene from Ethanol over Zeolite Catalysts. *Appl. Catal.* **1987**, *34* (C), 163–179.
- (127) Larsen, G.; Lotero, E.; Petkovic, L. M.; Shobe, D. S. Alcohol Dehydration Reactions over Tungstated Zirconia Catalysts. *J. Catal.* **1997**, *169* (1), 67–75.
- (128) Song, Z.; Takahashi, A.; Mimura, N.; Fujitani, T. Production of Propylene from Ethanol over ZSM-5 Zeolites. *Catal. Letters* **2009**, *131* (3–4), 364–369.
- (129) Bryant, D. E.; Kranich, W. L. Dehydration of Alcohols over Zeolite Catalysts. *J. Catal.* **1967**, *8* (1), 8–13.
- (130) Gentry, S. J.; Rudham, R. Dehydration of Propan-2-ol on X Zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1974**, *70* (0), 1685–1692.
- (131) Kurszewska, M.; Skorupa, E.; Kasprzykowska, R.; Sowiński, P.; Wiśniewski, A. The Solvent-Free Thermal Dehydration of Tetrityls on Zeolites. *Carbohydr. Res.* **2000**, *326* (4), 241–249.
- (132) Kurszewska, M.; Skorupowa, E.; Madaj, J.; Konitz, A.; Wojnowski, W.; Wiśniewski, A.; Winiewski, A. The Solvent-Free Thermal Dehydration of Hexitols on Zeolites. *Carbohydr. Res.* **2002**, *337* (14), 1261–1268.
- (133) Process for the Production of Anhydrosugar Alcohols. **2007**.
- (134) Kobayashi, H.; Yokoyama, H.; Feng, B.; Fukuoka, A. Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over H-Beta Zeolites with High Si/Al Ratios. *Green Chem.* **2015**, *17* (5), 2732–2735.

- (135) Khandan, N.; Kazemeini, M.; Aghaziarati, M. Determining an Optimum Catalyst for Liquid-Phase Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *349* (1–2), 6–12.
- (136) Li, H.; Yu, D.; Hu, Y.; Sun, P.; Xia, J.; Huang, H. Effect of Preparation Method on the Structure and Catalytic Property of Activated Carbon Supported Nickel Oxide Catalysts. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (15), 4547–4555.
- (137) Clearfield, A.; Thakur, D. S. Zirconium and Titanium Phosphates as Catalysts: A Review. *Appl. Catal.* **1986**, *26*, 1–26.
- (138) Patel, S. M.; Chudasama, U. V.; Ganeshpure, P. A. Metal(IV) Phosphates as Solid Acid Catalysts for Selective Cyclodehydration of 1,n-Diols. *Green Chem.* **2001**, *3* (3), 143–145.
- (139) Patel, S. M.; Chudasama, U. V.; Ganeshpure, P. A. Cyclodehydration of 1,4-Butanediol Catalyzed by Metal(IV) Phosphates. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *76* (2), 317–325.
- (140) Gu, M.; Yu, D.; Zhang, H.; Sun, P.; Huang, H. Metal (IV) Phosphates as Solid Catalysts for Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *Catal. Letters* **2009**, *133* (1–2), 214–220.
- (141) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 559–614.
- (142) Hoffman, R. V.; Bishop, R. D.; Fitch, P. M.; Hardenstein, R. Anhydrous Copper(II) Sulfate: An Efficient Catalyst for the Liquid-Phase Dehydration of Alcohols. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (5), 917–919.
- (143) Nishiguchi, T.; Machida, N.; Yamamoto, E. Dehydration of Alcohols Catalyzed by Copper(II) Sulfate Adsorbed on Silica Gel. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28* (39), 4565–4568.
- (144) Xia, J.; Yu, D.; Hu, Y.; Zou, B.; Sun, P.; Li, H.; Huang, H. Sulfated Copper Oxide: An Efficient Catalyst for Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. **2011**, *12* (6), 544–547.
- (145) Khan, N. A.; Kumar Mishra, D.; Ahmed, I.; Yoon, J. W.; Hwang, J.-S.; Jhung, S. H.; Mishra, D. K.; Ahmed, I.; Yoon, J. W.; Hwang, J.-S.; et al. Liquid-Phase Dehydration of Sorbitol to Isosorbide Using Sulfated Zirconia as a Solid Acid Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *452*, 34–38.
- (146) Sun, P.; Yu, D. H.; Hu, Y.; Tang, Z. C.; Xia, J. J.; Li, H.; Huang, H. H3PW12O40/SiO2 for Sorbitol Dehydration to Isosorbide: High Efficient and Reusable Solid Acid Catalyst. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28* (1), 99–105.
- (147) Muschiol, J.; Peters, C.; Oberleitner, N.; Mihovilovic, M. D.; Bornscheuer, U. T.; Rudroff, F. Cascade Catalysis – Strategies and Challenges En Route to Preparative Synthetic Biology. *Chem. Commun. Chem. Commun* **2015**, *5798* (51), 5798–5811.
- (148) Bruggink, A.; Schoevaart, R.; Kieboom, T. Concepts of Nature in Organic Synthesis: Cascade Catalysis and Multistep Conversions in Concert. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7* (5), 622–640.
- (149) Kroutil, W.; Rueping, M. Introduction to ACS Catalysis Virtual Special Issue on Cascade Catalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4* (6), 2086–2087.
- (150) Dydio, P.; Ploeger, M.; Reek, J. N. H. Selective Isomerization-Hydroformylation Sequence: A Strategy to Valuable α -Methyl-Branched Aldehydes from Terminal Olefins. *ACS Catal.* **2013**, *3* (12), 2939–2942.
- (151) Nguyen, H.; Gagné, M. R. Enantioselective Cascade Cyclization/Protodemetalation of Polyenes with N3Pt2+ Catalysts. *ACS Catal.* **2014**, *4* (3), 855–859.
- (152) Estévez, V.; Van Baelen, G.; Lentferink, B. H.; Vlaar, T.; Janssen, E.; Maes, B. U. W.; Orru, R. V. A.; Ruijter, E. Synthesis of Pyridopyrimidines by Palladium-Catalyzed Isocyanide Insertion. *ACS Catal.* **2014**, *4* (1), 40–43.
- (153) Schwartz, T. J.; Goodman, S. M.; Osmundsen, C. M.; Taarning, E.; Mozuch, M. D.; Gaskell,

- J.; Cullen, D.; Kersten, P. J.; Dumesic, J. A. Integration of Chemical and Biological Catalysis: Production of Furylglycolic Acid from Glucose via Cortalcerone. *ACS Catal.* **2013**, *3* (12), 2689–2693.
- (154) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Sabater, M. J. Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions. *ACS Catal.* **2014**, *4* (3), 870–891.
- (155) Rinaldi, R.; Schüth, F. Design of Solid Catalysts for the Conversion of Biomass. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (6), 610.
- (156) Osatiashtiani, A.; Lee, A. F.; Brown, D. R.; Melero, J. A.; Morales, G.; Wilson, K. Bifunctional SO_4/ZrO_2 Catalysts for 5-Hydroxymethylfural (5-HMF) Production from Glucose. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (2), 333–342.
- (157) Morales, G.; Osatiashtiani, A.; Hernández, B.; Iglesias, J.; Melero, J. A.; Paniagua, M.; Robert Brown, D.; Granollers, M.; Lee, A. F.; Wilson, K.; et al. Conformal Sulfated Zirconia Monolayer Catalysts for the One-Pot Synthesis of Ethyl Levulinate from Glucose. *Chem Commun* **2014**, *50* (79), 11742–11745.
- (158) Hernández, B.; Iglesias, J.; Morales, G.; Paniagua, M.; López-Aguado, C.; García Fierro, J. L.; Wolf, P.; Hermans, I.; Melero, J. A. One-Pot Cascade Transformation of Xylose into γ -Valerolactone (GVL) over Bifunctional Brønsted–Lewis Zr–Al–Beta Zeolite. *Green Chem.* **2016**, *18* (21), 5777–5781.
- (159) Saravanamurugan, S.; Paniagua, M.; Melero, J. A.; Riisager, A. Efficient Isomerization of Glucose to Fructose over Zeolites in Consecutive Reactions in Alcohol and Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (14), 5246–5249.
- (160) Paniagua, M.; Saravanamurugan, S.; Melian-Rodríguez, M.; Melero, J. A.; Riisager, A. Xylose Isomerization with Zeolites in a Two-Step Alcohol-Water Process. *ChemSusChem* **2015**, *8* (6), 1088–1094.
- (161) Biswas, J.; Maxwell, I. E. Recent Process- and Catalyst-Related Developments in Fluid Catalytic Cracking. *Appl. Catal.* **1990**, *63* (1), 197–258.
- (162) Zhu, W.; Yang, H.; Chen, J.; Chen, C.; Guo, L.; Gan, H.; Zhao, X.; Hou, Z. Efficient Hydrogenolysis of Cellulose into Sorbitol Catalyzed by a Bifunctional Catalyst. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 1534.
- (163) Pan, T.; Deng, J.; Xu, Q.; Xu, Y.; Guo, Q. X.; Fu, Y. Catalytic Conversion of Biomass-Derived Levulinic Acid to Valerate Esters as Oxygenated Fuels Using Supported Ruthenium Catalysts. *Green Chem.* **2013**, *15* (10), 2967–2974.
- (164) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (2), 1072–1133.
- (165) Goudie, A. C.; Gaster, L. M.; Lake, A. W.; Rose, C. J.; Freeman, P. C.; Hughes, B. O.; Miller, D. 4-(6-Methoxy-2-Naphthyl)Butan-2-One and Related Analogues, a Novel Structural Class of Antiinflammatory Compounds. *J. Med. Chem.* **1978**, *21* (12), 1260–1264.
- (166) Li, H.; Wu, H.; Zhang, Q.; Liu, J.; Liu, X.; Liu, Y.; Yang, S. Solid Acid-Base Bifunctional Catalysts in Organic Transformations. *Curr. Catal.* **2013**, *2* (3), 173–212.
- (167) Corma, A.; Díaz, U.; García, T.; Sastre, G.; Veltý, A. Multifunctional Hybrid Organic-Inorganic Catalytic Materials with a Hierarchical System of Well-Defined Micro- and Mesopores. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (42), 15011–15021.
- (168) Gianotti, E.; Díaz, U.; Veltý, A.; Corma, A. Designing Bifunctional Acid-Base Mesoporous Hybrid Catalysts for Cascade Reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (10), 2677–2688.
- (169) Arhancet, J. P.; Davis, M. E.; Merola, J. S.; Hanson, B. E. Hydroformylation by Supported Aqueous-Phase Catalysis: A New Class of Heterogeneous Catalysts. *Nature* **1989**, *339* (6224), 454–455.

- (170) Bhanage, B. M.; Fujita, S. I.; Yoshida, T.; Sano, Y.; Arai, M. Simultaneous Application of Two or More Supported Liquid-Phase Organometallic Catalysts: Heterogeneous Multifunctional Reaction Systems. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (17), 3505–3507.
- (171) Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (8), 2448–2459.
- (172) Melero, J. A. A.; Bautista, L. F. F.; Iglesias, J.; Morales, G.; Sánchez-Vázquez, R. Zr-SBA-15 Acid Catalyst: Optimization of the Synthesis and Reaction Conditions for Biodiesel Production from Low-Grade Oils and Fats. *Catal. Today* **2012**, *195* (1), 44–53.
- (173) Osatiashtiani, A.; Lee, A. F.; Granollers, M.; Brown, D. R.; Olivi, L.; Morales, G.; Melero, J. A.; Wilson, K. Hydrothermally Stable, Conformal, Sulfated Zirconia Monolayer Catalysts for Glucose Conversion to 5-HMF. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 4345–4352.
- (174) Sauer, G.; Windisch, J.; Kurzeder, C.; Heilmann, V.; Kreienberg, R.; Deissler, H. Progression of Cervical Carcinomas Is Associated with Down-Regulation of CD9 but Strong Local Re-Expression at Sites of Transendothelial Invasion. *Clin. Cancer Res.* **2003**, *9* (17), 6426–6431.
- (175) Wang, J.; Okumura, K.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. Post-Synthesized Zirconium-Containing Beta Zeolite in Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction: Pros and Cons. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *493*, 112–120.
- (176) de Graaf, J.; van Dillen, A. ; de Jong, K. ; Koningsberger, D. . Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling. *J. Catal.* **2001**, *203* (2), 307–321.
- (177) Schummer, C.; Delhomme, O.; Appenzeller, B. M. R.; Wennig, R.; Millet, M. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in Derivatization Reactions of Polar Compounds Prior to GC/MS Analysis. *Talanta* **2009**, *77* (4), 1473–1482.
- (178) Ruiz-Matute, A. I.; Hernández-Hernández, O.; Rodríguez-Sánchez, S.; Sanz, M. L.; Martínez-Castro, I. Derivatization of Carbohydrates for GC and GC–MS Analyses. *J. Chromatogr. B* **2011**, *879* (17–18), 1226–1240.
- (179) Marques, C.; Tarek, R.; Sara, M.; Brar, S. K. *Sorbitol Production From Biomass and Its Global Market*; Elsevier Inc., **2016**.
- (180) Zhang, J.; Li, J. B.; Wu, S. Bin; Liu, Y. Advances in the Catalytic Production and Utilization of Sorbitol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society August 28, **2013**, pp 11799–11815.
- (181) Functional Food Sweetening Agent and Preparation Method Thereof, November 1, **2013**.
- (182) Functional food sweetening agent and preparation method thereof. Patente: CN103549364A, November 1, **2013**.
- (183) Lieber, E.; Morritz, F. L. The Uses of Raney Nickel. *Adv. Catal.* **1953**, *5*, 417–455.
- (184) Freil, J.; Pieters, W. J. M.; Anderson, R. B. The Structure of Raney Nickel: I. Pore Structure. *J. Catal.* **1969**, *14* (3), 247–256.
- (185) Wainwright, M. S.; Anderson, R. B. Raney Nickel-Copper Catalysts: II. Surface and Pore Structures. *J. Catal.* **1980**, *64* (1), 124–131.
- (186) Rodella, C. B.; Kellermann, G.; Francisco, M. S. P.; Jordão, M. H.; Zanchet, D. Textural and Structural Analyses of Industrial Raney Nickel Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (22), 8612–8618.
- (187) Cerino, P. J.; Fleche, G.; Gallezot, P.; Salome, J. P. Activity and Stability of Promoted Raney-Nickel Catalysts in Glucose Hydrogenation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *59* (C), 231–

- 236.
- (188) Gallezot, P.; Cerino, P. J. J.; Blanc, B.; Flèche, G.; Fuentes, P. Glucose Hydrogenation on Promoted Raney-Nickel Catalysts. *J. Catal.* **1994**, *146* (1), 93–102.
- (189) Hoffer, B. W.; Crezee, E.; Devred, F.; Mooijman, P. R. M.; Sloof, W. G.; Kooyman, P. J.; Van Langeveld, A. D.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. The Role of the Active Phase of Raney-Type Ni Catalysts in the Selective Hydrogenation of D-Glucose to D-Sorbitol. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *253* (2), 437–452.
- (190) Wisnlak, J.; Simon, R. Hydrogenation of Glucose, Fructose, and Their Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, *18* (1), 50–57.
- (191) Ahmed, M. J.; Hameed, B. H. Hydrogenation of Glucose and Fructose into Hexitols over Heterogeneous Catalysts: A Review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2019**, *96*, 341–352.
- (192) Ribeiro, L. S.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Comparative Study of Different Catalysts for the Direct Conversion of Cellulose to Sorbitol. *Green Process. Synth.* **2015**, *4* (2), 71–78.
- (193) Zhang, X.; Durndell, L. J.; Isaacs, M. A.; Parlett, C. M. A.; Lee, A. F.; Wilson, K. Platinum-Catalyzed Aqueous-Phase Hydrogenation of d -Glucose to d -Sorbitol. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7409–7417.
- (194) Li, Z.; Liu, Y.; Wu, S. Efficient Conversion of D-Glucose into D-Sorbitol over Carbonized Cassava Dregs-Supported Ruthenium Nanoparticles Catalysts. *BioResources* **2018**, *13* (1), 1278–1288.
- (195) Aho, A.; Roggan, S.; Simakova, O. A.; Murzin, D. Y.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. Structure Sensitivity in Catalytic Hydrogenation of Glucose over Ruthenium. *Catal. Today* **2015**, *241* (PB), 195–199.
- (196) Ribeiro, L. S.; Delgado, J. J.; de Melo Órfão, J. J.; Pereira, M. F. R. Direct Conversion of Cellulose to Sorbitol over Ruthenium Catalysts: Influence of the Support. *Catal. Today* **2017**, *279*, 244–251.
- (197) Wang, S.; Wei, W.; Zhao, Y.; Li, H.; Li, H. Ru–B Amorphous Alloy Deposited on Mesoporous Silica Nanospheres: An Efficient Catalyst for d-Glucose Hydrogenation to d-Sorbitol. *Catal. Today* **2015**, *258*, 327–336.
- (198) Chary, K. V. R.; Srikanth, C. S. Selective Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Ru/SBA-15 Catalysts. *Catal. Letters* **2009**, *128* (1–2), 164–170.
- (199) Mishra, D. K.; Dabbawala, A. A.; Park, J. J.; Jhung, S. H.; Hwang, J.-S. Selective Hydrogenation of D-Glucose to d-Sorbitol over HY Zeolite Supported Ruthenium Nanoparticles Catalysts. *Catal. Today* **2014**, *232*, 99–107.
- (200) Dabbawala, A. A.; Mishra, D. K.; Hwang, J.-S. Selective Hydrogenation of D-Glucose Using Amine Functionalized Nanoporous Polymer Supported Ru Nanoparticles Based Catalyst. *Catal. Today* **2016**, *265*, 163–173.
- (201) Lucas, M.; Fabičovicová, K.; Claus, P. Hydrothermally Stable Ruthenium–Zirconium–Tungsten Catalyst for Cellulose Hydrogenolysis to Polyols. *ChemCatChem* **2018**, *10* (3), 612–618.
- (202) Maris, E. P.; Ketchie, W. C.; Oleshko, V.; Davis, R. J. Metal Particle Growth during Glucose Hydrogenation over Ru/SiO₂ Evaluated by X-Ray Absorption Spectroscopy and Electron Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (15), 7869–7876.
- (203) Wachala, M.; Grams, J.; Kwapiński, W.; Ruppert, A. M. Influence of ZrO₂ on Catalytic Performance of Ru Catalyst in Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose towards γ -Valerolactone. In *International Journal of Hydrogen Energy*; Pergamon, **2016**; Vol. 41, pp 8688–8695.
- (204) Ftouni, J.; Genuino, H. C.; Muñoz-Murillo, A.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M.

- Influence of Sulfuric Acid on the Performance of Ruthenium-Based Catalysts in the Liquid-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ChemSusChem* **2017**, *10* (14), 2891–2896.
- (205) Zöhrer, H.; Mayr, F.; Vogel, F. Stability and Performance of Ruthenium Catalysts Based on Refractory Oxide Supports in Supercritical Water Conditions. *Energy & Fuels* **2013**, *27* (8), 4739–4747.
- (206) Braos-García, P.; García-Sancho, C.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. Bimetallic Ru/Ni Supported Catalysts for the Gas Phase Hydrogenation of Acetonitrile. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *381* (1–2), 132–144.
- (207) Kittiauchawal, T.; Mungchamnankit, A.; Sujinnapram, S.; Kaewkhao, J.; Limsuwan, P. The Effect of Heat Treatment on Crystal Structure in Zircon Monitored by ESR and XRD. *Procedia Eng.* **2012**, *32*, 706–713.
- (208) Iglesias, J.; Melero, J. A.; Bautista, L. F.; Morales, G.; Sánchez-Vázquez, R.; Andreola, M. T.; Lizzarraga-Fernández, A. Zr-SBA-15 as an Efficient Acid Catalyst for FAME Production from Crude Palm Oil. *Catal. Today* **2011**, *167* (1), 46–55.
- (209) Morgan, D. J. Resolving Ruthenium: XPS Studies of Common Ruthenium Materials. *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47* (11), 1072–1079.
- (210) Niu, Y.; Wang, H.; Zhu, X.; Song, Z.; Xie, X.; Liu, X.; Han, J.; Ge, Q.; Liu, X.; Zhu, X.; et al. Ru Supported on Zirconia-Modified SBA-15 for Selective Conversion of Cellobiose to Hexitols. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *198*, 215–222.
- (211) Ribeiro, L. S.; Delgado, J. J.; de Melo Órfão, J. J.; Pereira, M. F. R. Direct Conversion of Cellulose to Sorbitol over Ruthenium Catalysts: Influence of the Support. *Catal. Today* **2017**, *279*, 244–251.
- (212) Mungchamnankit, A.; Kittiauchawal, T.; Limsuwan, P.; Sujinnapram, S.; Kaewkhao, J. The Effect of Heat Treatment on Crystal Structure in Zircon Monitored by ESR and XRD. *Procedia Eng.* **2012**, *32*, 706–713.
- (213) Zhang, X.; Durndell, L. J.; Isaacs, M. A.; Parlett, C. M. A.; Lee, A. F.; Wilson, K. Platinum-Catalyzed Aqueous-Phase Hydrogenation of D-Glucose to D-Sorbitol. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7409–7417.
- (214) Iglesias, J.; Melero, J. A.; Morales, G.; Paniagua, M.; Hernández, B.; Osatiashtiani, A.; Lee, A. F.; Wilson, K. ZrO₂-SBA-15 Catalysts for the One-Pot Cascade Synthesis of GVL from Furfural. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (17), 4485–4493.
- (215) Bock, K.; Pedersen, C.; Thøgersen, H.; Krogsgaard-Larsen, P.; Örn, U. Acid Catalyzed Dehydration of Alditols. Part I. D-Glucitol and D-Mannitol. *Acta Chem. Scand.* **1981**, *35b*, 441–449.
- (216) Li, N.; Huber, G. W. Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of Sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of Reaction Intermediates. *J. Catal.* **2010**, *270* (1), 48–59.
- (217) Barbaro, P.; Liguori, F.; Moreno-Marrodan, C. Selective Direct Conversion of C₅ and C₆ Sugars to High Added-Value Chemicals by a Bifunctional, Single Catalytic Body. *Green Chem.* **2016**, *18* (10), 2935–2940.
- (218) Haines, A. H.; Wells, A. G. Formation of a Dioxane Derivative in the Acid-Catalysed Dehydration of Erythritol: Trans-2,5-Di-(1,2-Dihydroxyethyl)-1,4-Dioxane. *Carbohydr. Res.* **1973**, *27* (1), 261–264.
- (219) Koerner, T. A. W.; Voll, R. J.; Younathan, E. S. Isolation of 2,5-Anhydro-1,3-O-Isopropylidene-6-O-Trityl-D-Glucitol and Conformations of Its 4-O-Substituted and Deprotected, Acylated Derivatives. *Carbohydr. Res.* **1977**, *59* (2), 403–416.
- (220) Yabushita, M.; Kobayashi, H.; Shrotri, A.; Hara, K.; Ito, S.; Fukuoka, A. Sulfuric Acid-Catalyzed Dehydration of Sorbitol: Mechanistic Study on Preferential Formation of 1,4-

- Sorbitan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88* (7), 996–1002.
- (221) Otomo, R.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. Synthesis of Isosorbide from Sorbitol in Water over High-Silica Aluminosilicate Zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *505*, 28–35.
- (222) Polaert, I.; Felix, M. C.; Fornasero, M.; Marcotte, S.; Buvat, J.-C.; Estel, L. A Greener Process for Isosorbide Production: Kinetic Study of the Catalytic Dehydration of Pure Sorbitol under Microwave. *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 228–239.
- (223) Yamaguchi, A.; Sato, O.; Mimura, N.; Shirai, M. One-Pot Conversion of Cellulose to Isosorbide Using Supported Metal Catalysts and Ion-Exchange Resin. *Catal. Commun.* **2015**, *67* (2), 59–63.
- (224) Kang, H. Y.; Hwang, D. W.; Hwang, Y. K.; Hwang, J.-S.; Chang, J.-S. Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over Sulfonated Activated Carbon Catalyst. *Korean Chem. Eng. Res.* **2013**, *51* (2), 189–194.
- (225) Ahmed, I.; Khan, N. A.; Mishra, D. K.; Lee, J. S.; Hwang, J.-S. S.; Jhung, S. H.; Kumar Mishra, D.; Lee, J. S.; Hwang, J.-S. S.; Jhung, S. H.; et al. Liquid-Phase Dehydration of Sorbitol to Isosorbide Using Sulfated Titania as a Solid Acid Catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *93*, 91–95.
- (226) Dabbawala, A. A.; Mishra, D. K.; Hwang, J.-S. Sulfated Tin Oxide as an Efficient Solid Acid Catalyst for Liquid Phase Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *Catal. Commun.* **2013**, *42*, 1–5.
- (227) Rusu, O. A.; Hoelderich, W. F.; Wyart, H.; Ibert, M. Metal Phosphate Catalyzed Dehydration of Sorbitol under Hydrothermal Conditions. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 139–149.
- (228) Dabbawala, A. A.; Mishra, D. K.; Huber, G. W.; Hwang, J.-S. S. Role of Acid Sites and Selectivity Correlation in Solvent Free Liquid Phase Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *492* (1), 252–261.
- (229) Dabbawala, A. A.; Park, J. J.; Valekar, A. H.; Mishra, D. K.; Hwang, J.-S. S. Arenesulfonic Acid Functionalized Ordered Mesoporous Silica as Solid Acid Catalyst for Solvent Free Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *Catal. Commun.* **2015**, *69*, 207–211.
- (230) Zhang, J.; Wang, L.; Liu, F.; Meng, X.; Mao, J.; Xiao, F.-S. S. Enhanced Catalytic Performance in Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over a Superhydrophobic Mesoporous Acid Catalyst. *Catal. Today* **2015**, *242* (PB), 249–254.
- (231) Xiu, Y.; Chen, A.; Liu, X.; Chen, C.; Chen, J.; Guo, L.; Zhang, R.; Hou, Z. Selective Dehydration of Sorbitol to 1,4-Anhydro- d -Sorbitol Catalyzed by a Polymer-Supported Acid Catalyst. *RSC Adv.* **2015**, *5* (36), 28233–28241.
- (232) Krumpfer, J. W.; Gao, L.; Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. Using Surface-Attached Organosilanes to Control and Understand Hydrophobicity and Superhydrophobicity; Springer, Dordrecht, **2012**; pp 95–114.
- (233) Li, J.; Buijs, W.; Berger, R. J.; Moulijn, J. A.; Makkee, M. Sorbitol Dehydration in a ZnCl₂ Molten Salt Hydrate Medium: Molecular Modeling. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*.
- (234) Dacquín, J.-P.; Cross, H. E.; Brown, D. R.; Düren, T.; Williams, J. J.; Lee, A. F.; Wilson, K. Interdependent Lateral Interactions, Hydrophobicity and Acid Strength and Their Influence on the Catalytic Activity of Nanoporous Sulfonic Acid Silicas. *Green Chem.* **2010**, *12* (8), 1383.
- (235) Lerbret, A.; Mason, P. E.; Venable, R. M.; Cesàro, A.; Saboungi, M.-L.; Pastor, R. W.; Brady, J. W. Molecular Dynamics Studies of the Conformation of Sorbitol. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2229–2235.
- (236) Melero, J. A.; Stucky, G. D.; van Grieken, R.; Morales, G. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Materials Containing Arenesulfonic Acid Groups. *J. Mater. Chem.*

- 2002**, 12 (6), 1664–1670.
- (237) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J. The Framework Topology of Zeolite Beta. In *Preprints Symposia*; Elsevier, **1988**; Vol. 33, p 642.
- (238) Hunt, W. F.; Mineralogical Society of America. *The American Mineralogist*; Mineralogical Society of America, **1964**; Vol. 49.
- (239) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85 (15), 2238–2243.
- (240) Lok, B. M.; Marcus, B. K.; Angell, C. L. Characterization of Zeolite Acidity. II. Measurement of Zeolite Acidity by Ammonia Temperature Programmed Desorption and FTi.r. Spectroscopy Techniques. *Zeolites* **1986**, 6 (3), 185–194.
- (241) Melero, J. A.; Iglesias, J.; Morales, G. Designing Porous Inorganic Architectures. In *Heterogeneous Catalysts for Clean Technology*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2013**; pp 193–240.
- (242) Antunes, M. M.; Lima, S.; Neves, P.; Magalhães, A. L.; Fazio, E.; Fernandes, A.; Neri, F.; Silva, C. M.; Rocha, S. M.; Ribeiro, M. F.; et al. One-Pot Conversion of Furfural to Useful Bio-Products in the Presence of a Sn,Al-Containing Zeolite Beta Catalyst Prepared via Post-Synthesis Routes. *J. Catal.* **2015**, 329, 522–537.
- (243) Wolf, P.; Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. Post-Synthetic Preparation of Sn-, Ti- and Zr-Beta: A Facile Route to Water Tolerant, Highly Active Lewis Acidic Zeolites. *Dalt. Trans.* **2014**, 43 (11), 4514–4519.

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de biomasa vegetal según su composición.....	32
Tabla 2. Listado de moléculas plataforma según el Departamento de Energía de EE.UU (2004) ⁴⁷	39
Tabla 3. Propiedades físico-químicas del sorbitol.....	43
Tabla 4. Propiedades físico-químicas de la isosorbida.....	47
Tabla 5. Rendimientos de reacción para la deshidratación de sorbitol en presencia de sales metálicas de triflato.....	54
Tabla 6. Resumen de los principales trabajos científicos dedicados a la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol mediante el uso de un catalizador homogéneo.....	56
Tabla 7. Resumen de los principales trabajos científicos dedicados a la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol mediante el uso de un catalizador heterogéneo.....	60
Tabla 8. Resumen de los catalizadores tipo Pr-SO ₃ H-SBA-15 con el código asignado.....	81
Tabla 9. Masas de soporte y precursor de rutenio para llevar la síntesis de 5 gramos del catalizador impregnado con rutenio.....	87
Tabla 10. Catálogo de soportes impregnados con distintas cantidades de rutenio con el código de referencia.....	87
Tabla 11. Composición y estructura de los catalizadores comerciales utilizados en la presente Tesis Doctoral.....	88
Tabla 12. Descripción de las distintas técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización de los materiales.....	92
Tabla 13. Estudio comparativo de los distintos catalizadores en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 150°C, 40 bar H ₂ , 1000 rpm. 120 g H ₂ O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.....	98
Tabla 14. Estudio de los efectos de la distinta carga de rutenio en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 150°C, 40 bar H ₂ , 1000 rpm. 120 g H ₂ O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.....	99
Tabla 15. Estudio de los efectos de la temperatura en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 40 bar H ₂ , 1000 rpm. 120 g H ₂ O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.	99
Tabla 16. Estudio de la reutilización del catalizador en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Condiciones de reacción: 6 horas, 40 bar H ₂ , 1000 rpm. 120 g H ₂ O, 30 g glucosa, 0,150 g catalizador.	99
Tabla 17. Estudio del efecto de los grupos Pr-SO ₃ H en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 150°C, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.....	101
Tabla 18. Estudio del efecto de la variación de hidrofobicidad del catalizador en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 150°C, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.....	101
Tabla 19. Estudio comparativo de catalizadores comerciales en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 150°C, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.....	102
Tabla 20. Estudio comparativo de la variación de la temperatura en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.....	102
Tabla 21. Estudio comparativo de la reutilización de los catalizadores en la reacción de deshidratación del sorbitol. Condiciones de reacción: 24 horas, 500 rpm. 3 g sorbitol, 0,150 g catalizador.....	102
Tabla 22. Condiciones cromatográficas de análisis (GC) de las muestras de reacción y programa de temperatura del horno.....	103
Tabla 23. Reactivos y condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso de derivatización de las muestras a analizar mediante CG.....	104
Tabla 24. Relación de los compuestos evaluados, el tiempo de retención, el factor de respuesta y el coeficiente de regresión de la recta de calibrado.....	105
Tabla 25. Relación de tiempos de retención y de rectas de calibrado para los distintos compuestos analizados mediante la técnica HPLC.....	106

Tabla 26. Condiciones de reacción para la reducción de glucosa a sorbitol con el catalizador Ni-Raney.....	115
Tabla 27. Resultados obtenidos de conversión de glucosa y rendimientos de sorbitol, manosa, fructosa y manitol para la reacción de hidrogenación de glucosa con distintas concentraciones de ésta con Ni-Raney a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	116
Tabla 28. Conversiones de glucosa y rendimientos de sorbitol y manitol para la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) utilizando como disolvente isopropanol con Ni-Raney a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	120
Tabla 29. Propiedades superficiales del soporte SBA-15 y de los catalizadores sintetizados derivados.....	125
Tabla 30. Propiedades metálicas resultado del proceso de impregnación con distintas proporciones de rutenio para el soporte SBA-15.....	126
Tabla 31. Comparación entre los resultados experimentales obtenidos de conversión de glucosa y rendimiento a sorbitol para el catalizador SBA-15 Ru (1, 2,5 y 5%) fresco y reutilizado a 150°C y a una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo de 6 horas.....	133
Tabla 32. Propiedades superficiales de los soportes Zr-SBA-15 y ZrO ₂ SBA-15 y de los catalizadores sintetizados derivados que incorporan Ru.....	137
Tabla 33. Propiedades metálicas resultado del proceso de impregnación con distintas proporciones de rutenio para los soportes Zr-SBA-15 y ZrO ₂ SBA-15.....	138
Tabla 34. Energías de enlace de los electrones internos registradas para los materiales preparados con un 2,5% en peso de Ru impregnado en diferentes soportes tipo SBA-15.....	145
Tabla 35. Valores de conversión de glucosa (215 mg/mL) y rendimientos para los soportes Zr-SBA-15 y ZrO ₂ -SBA-15 impregnados con rutenio (1, 2,5 y 5% en peso) para un tiempo de reacción de 6 horas a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	147
Tabla 36. Valores de constante cinética aparente (modelo pseudo-homogéneo de primer orden) para los materiales SBA-15, Zr-SBA-15 y ZrO ₂ -SBA-15 funcionalizados con 1, 2,5 y 5% en peso de rutenio.....	149
Tabla 37. Propiedades superficiales correspondientes a las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 modificadas con grupos propilsulfónicos.....	166
Tabla 38. Propiedades ácidas correspondientes a las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 modificadas con grupos propilsulfónicos.....	166
Tabla 39. Contribuciones de pérdida de peso en el análisis TG de agua y grupos sulfónicos.....	170
Tabla 40. Valores de conversión de glucosa y rendimiento obtenido de 1,4-sorbitan e isosorbida para los catalizadores con distinta proporción de grupos sulfónicos para un tiempo de reacción de 24 horas y a una temperatura de 150°C.....	172
Tabla 41. Valores de conversión de glucosa y rendimiento obtenido de 1,4-sorbitan e isosorbida para los catalizadores con grupos sulfónicos sometidos a un proceso de hidrofobización con distintos reactivos para un tiempo de reacción de 24 horas y a una temperatura de 150°C.....	178
Tabla 42. Resultados de valoración ácido-base y de análisis elemental para las muestras reutilizadas.....	185
Tabla 43. Propiedades fisicoquímicas y superficiales de los catalizadores sulfónicos evaluados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida.....	188
Tabla 44. Propiedades fisicoquímicas y superficiales de las zeolitas ácidas y los catalizadores sulfónicos de comparación evaluados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida.....	191
Tabla 45. Comparación de resultados de composición, propiedades superficiales y capacidad ácida para la zeolita comercial Beta-19 y la zeolita Beta jerarquizada sintetizada.....	203
Tabla 46. Constantes cinéticas aparentes de primer orden Langmuir-Hinshelwood (k _i) para una temperatura de 170°C, energía de activación (E _a) y factor pre-exponencial (k ₀) obtenidos para cada uno de los catalizadores sólidos ácidos seleccionados en la reacción a estudio.....	209
Tabla 47. Propiedades metálicas resultado del proceso de impregnación con distintas proporciones de rutenio para el material Beta-19.....	216
Tabla 48. Composición del material Zr-Al-Beta (19) determinada mediante análisis ICP-OES... 223	

Índice de figuras

Figura 1. Consumo de energía primaria en 2018: a) Mundial, b) Europa y c) España ³	22
Figura 2. Variación de la concentración de CO ₂ atmosférico entre 1958-2018 ⁹	23
Figura 3. Variación de la temperatura terrestre entre 1880-2017 ¹²	24
Figura 4. Diagrama de flujos representativo de la economía circular (www.basqueecodesigncenter.net).....	26
Figura 5. Biorrefinerías presentes en Europa en el año 2017 (Nova Institute/BIC, 2017).....	27
Figura 6. Representación esquemática del potencial de aplicación de biorrefinerías en función de la biomasa de partida y los bioproductos obtenidos (www.bio-based.eu/graphics/).	30
Figura 7. Clasificación de los distintos tipos de biomasa.	33
Figura 8. Estructura de la pared celular vegetal (www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx).....	34
Figura 9. Estructura de la celulosa, formada por la unión beta 1-4 de glucosas formando cadenas simples, y entre ellas mediante puentes de hidrógeno (www.vidaenelsuelo.blogspot.com.es).	34
Figura 10. Esquema de aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica.	37
Figura 11. Esquema de obtención de las moléculas plataforma a partir de la biomasa teniendo como plataforma azúcares C ₅ y C ₆	38
Figura 12. Molécula de sorbitol representado mediante a) proyección de Fischer y b) perspectiva totalmente alternada.	44
Figura 13. Representación esquemática del proceso de producción industrial del sorbitol.	44
Figura 14. Reacción de hidrogenación de la glucosa para dar como producto sorbitol.....	45
Figura 15. Mecanismo de reacción para la síntesis de sorbitol a partir de glucosa en un catalizador heterogéneo con presencia de centros ácidos y metálicos.	46
Figura 16. Estructura molecular de la isosorbida.	47
Figura 17. Aplicaciones industriales y comerciales de la isosorbida y sus derivados.	49
Figura 18. Esquema de reacción de la doble deshidratación del sorbitol para obtener isosorbida.	49
Figura 19. Esquema de reacción de obtención de la isosorbida mediante la deshidratación del sorbitol mostrando las distintas especies intermedias que se pueden formar en el proceso.....	50
Figura 20. Mecanismo de reacción para la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol vía formación de 1,4-sorbitan.	51
Figura 21. Esquema representativo del reactor en continuo del proceso de síntesis de isosorbida a partir de sorbitol utilizando H ₂ SO ₄ como catalizador ácido (Patente: US 6818781 B2).	52
Figura 22. Mecanismo de reacción para la síntesis de isosorbida mediante el uso de ácido fórmico y HF ¹¹³	54
Figura 23. Ejemplos de líquidos iónicos utilizados en la reacción de deshidratación del sorbitol para la obtención de isosorbida y sus condiciones de reacción.	55
Figura 24. Mecanismo de deshidratación de sorbitol para obtener isosorbida en un compuesto SA-SiO ₂ ¹²⁵	57
Figura 25. Esquema general de reacción para la deshidratación de sorbitol y la posterior obtención de isosorbida a partir de un catalizador ácido tipo zeolita.	58
Figura 26. Comparación esquemática entre un proceso multietapa y otro proceso en cascada.....	61
Figura 27. Esquema de reacción en cascada secuencial en un proceso de isomerización-hidroformilación selectiva ¹⁵⁰	62
Figura 28. Esquema general para una sucesión de reacciones tipo dominó.....	63
Figura 29. Ejemplo de reacción tipo Relay con presencia de un primer catalizador de origen biológico y un segundo catalizador de origen inorgánico, zeolita Al-Sn-Beta, para transformar la glucosa en ácido furilglucólico ¹⁵³	63
Figura 30. Esquema de la estructura y del plan de trabajo de la Tesis Doctoral.	71
Figura 31. Estructura del catalizador SBA-15-Pr-SO ₃ H.....	78
Figura 32. Esquema del proceso de síntesis del catalizador SBA-15-Pr-SO ₃ H.....	79
Figura 33. Modificación superficial del material de partida, SBA-15-Pr-SO ₃ H, en función del reactivo adicionado: TMCS, DMDCS y MTCS.....	80
Figura 34. Estructura del catalizador Zr-SBA-15.	81

Figura 35. Esquema del proceso de síntesis del catalizador Zr-SBA-15.....	82
Figura 36. Estructura del catalizador ZrO ₂ -SBA-15.....	83
Figura 37. Esquema del proceso de síntesis del soporte mesoestructurado tipo SBA-15.....	83
Figura 38. Esquema del proceso de recubrimiento del soporte SBA-15 con ZrO ₂	84
Figura 39. Estructura del catalizador Zr-Al-Beta.....	85
Figura 40. Esquema del proceso de síntesis del catalizador Zr-Al-Beta.....	86
Figura 41. Esquema del proceso de impregnación con rutenio y de reducción de los distintos soportes utilizados.....	86
Figura 42. Descripción detallada del reactor utilizado en la reacción de hidrogenación de la glucosa.....	96
Figura 43. Reactor de borosilicato y sistema de calefacción utilizado en la reacción de deshidratación del sorbitol.....	100
Figura 44. Esquema de reacciones secundarias que pueden darse durante la hidrogenación de la glucosa para obtener sorbitol como producto final.....	114
Figura 45. Rendimientos y conversión para la reacción de hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) con Ni-Raney a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	118
Figura 46. Rendimientos de sorbitol y manitol para una conversión de glucosa total (en todas las medidas la conversión supera el 99,5%) en la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) utilizando como disolvente una mezcla isopropanol/agua (1/1 y 3/1) con Ni-Raney a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	119
Figura 47. Conversión de glucosa y rendimiento de sorbitol para la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) con distintas relaciones glucosa/catalizador (Ni-Raney) a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	122
Figura 48. Ajuste cinético para la hidrogenación de glucosa (250 mg/mL) con Ni-Raney a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	123
Figura 49. Análisis de fisisorción de nitrógeno realizado en el soporte SBA-15 y en los catalizadores derivados impregnados con rutenio mostrando las isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y las isotermas relativas normalizadas.....	127
Figura 50. Patrones de difracción de rayos X registrados para el soporte SBA-15 y sus derivados impregnados con distintas proporciones de rutenio a valores de bajo y alto ángulo.....	127
Figura 51. Imágenes TEM para el soporte SBA-15 impregnado con distintas proporciones de rutenio. Barra de escala = 100 nm.....	128
Figura 52. Imágenes SEM para el soporte SBA-15 impregnado con distintas proporciones de rutenio.....	129
Figura 53. Imágenes obtenidas mediante la técnica SEM aplicando el método de análisis element mapping en el que se muestran los átomos de silicio (azul), los átomos de oxígeno (rojo) y los átomos de rutenio (amarillo) para las muestras: a) SBA-15 1% Ru, b) SBA-15 2,5% Ru y c) SBA-15 5% Ru.....	130
Figura 54. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa y manitol y conversión de glucosa para la hidrogenación de glucosa (215 mg/mL) con SBA-15 Ru (1, 2,5 y 5%) a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar.....	132
Figura 55. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa y manitol y conversión de glucosa para la reacción de hidrogenación de glucosa (215 mg/mL) con SBA-15 Ru (1, 2,5 y 5%) reutilizado a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.....	135
Figura 56. Patrones de difracción de rayos X registrados para los materiales frescos y reutilizados SBA-15 impregnados con 2,5 y 5% de rutenio a valores de alto ángulo.....	136
Figura 57. Análisis de fisisorción de nitrógeno realizado en los soportes Zr-SBA-15 y ZrO ₂ SBA-15 y en los catalizadores derivados impregnados con rutenio mostrando las isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y las isotermas relativas normalizadas.....	139
Figura 58. Patrones de difracción de rayos X registrados para los soportes: a) Zr-SBA-15 y b) ZrO ₂ SBA-15 y los catalizadores derivados impregnados con distintas proporciones de rutenio a valores de bajo y alto ángulo.....	141

Figura 59. Imágenes TEM a una escala de 500, 100 y 20 nm para el soporte a) Zr-SBA-15 y b) ZrO ₂ SBA-15 impregnado con una proporción de rutenio de 5% en masa.....	142
Figura 60. Imágenes obtenidas mediante la técnica SEM aplicando el método de análisis element mapping aplicado al soporte Zr-SBA-15 con proporciones de rutenio a) 1%, b) 2,5% y c) 5% en el que se muestran los átomos de oxígeno (azul), silicio (rojo), zirconio (amarillo) y rutenio (verde) y una imagen que muestra la superposición de todos éstos.	143
Figura 61. Imágenes obtenidas mediante la técnica SEM aplicando el método de análisis element mapping aplicado al soporte Zr-SBA-15 con proporciones de rutenio a) 1%, b) 2,5% y c) 5% en el que se muestran los átomos de oxígeno (azul), silicio (rojo), zirconio (amarillo) y rutenio (verde) y una imagen que muestra la superposición de todos éstos.	144
Figura 62. Espectros XPS del nivel Ru 3p registrados para los materiales preparadas con un 2,5% en peso de Ru impregnado en diferentes soportes: S2 (SBA-15), S5 (Zr-SBA-15), S8 (ZrO ₂ -SBA-15).	146
Figura 63. Rendimientos hacia sorbitol, fructosa y manitol y conversión de glucosa para la reacción de hidrogenación de glucosa (215 mg/mL) con los soportes Zr-SBA-15 y ZrO ₂ -SBA-15 funcionalizados con 1, 2,5 y 5% en peso de rutenio, a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.	148
Figura 64. Valores de conversión de glucosa y de rendimientos para la reacción de hidrogenación de glucosa con el catalizador ZrO ₂ SBA-15 Ru 5% para un tiempo de reacción de 6 horas a una presión de H ₂ de 40 bar y a una temperatura de a) 150, b) 170 y c) 190°C.....	150
Figura 65. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul) y el rendimiento de sorbitol (rojo) obtenidos utilizando el soporte SBA-15 funcionalizado con 1, 2,5 y 5% en peso de rutenio en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.....	152
Figura 66. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul) y el rendimiento de sorbitol (rojo) obtenidos utilizando los soportes Zr SBA-15 y ZrO ₂ SBA-15 funcionalizados con 1, 2,5 y 5% en peso de rutenio en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.	153
Figura 67. Patrones de DRX para los catalizadores frescos (negros) y después de un primer uso (morado) preparados con un 2,5% en peso de rutenio en A) sílice pura SBA-15, B) SBA-15 dopada con Zr y C) SBA-15 revestida con ZrO ₂	155
Figura 68. Esquema simplificado de reacción para la síntesis de isosorbida a partir de sorbitol, con los posibles intermedios de reacción formados durante el proceso.....	160
Figura 69. Difractogramas de rayos X registrados para los materiales SBA-15 funcionalizados con distintas proporciones de grupos Pr-SO ₃ H.....	163
Figura 70. A) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y B) Isotermas relativas normalizadas de adsorción-desorción de nitrógeno; obtenidas para los materiales SBA-15-Pr-SO ₃ H con diferentes grados de funcionalización de grupos sulfónicos.	164
Figura 71. A) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y B) Isotermas relativas normalizadas de adsorción-desorción; obtenidas para los materiales de SBA-15-Pr-SO ₃ H con un 10% de grupos propilsulfónicos y tratados con diferentes clorosilanos utilizados como agentes hidrofobizantes: metiltriclorosilano (MMS); dimetildiclorosilano (DMS) y trimetildiclorosilano (TMS).	165
Figura 72. Espectros de RMN de ²⁹ Si en estado sólido para la muestra SBA-15-Pr-SO ₃ H 10% y las muestras hidrofobizadas derivadas. Las flechas indican la señal atribuida a los agentes hidrofobizantes añadidos.....	167
Figura 73. Espectros FTIR registrados para la muestra SBA-15-Pr-SO ₃ H 10% y los materiales hidrofobizados derivados.	169
Figura 74. Resultados del análisis termogravimétrico (curvas de pérdida de peso y las correspondientes derivadas) para la muestra SBA-15-Pr-SO ₃ H 10% y los materiales hidrofobizados derivados, realizadas después del tratamiento de hidratación. Condiciones de hidratación: temperatura=75°C; humedad relativa=50%; tiempo de contacto=100 h.	170
Figura 75. Termogramas (líneas azules, ejes izquierdos), DTG (líneas rojas, ejes derechos) y las curvas de deconvolución obtenidas para A) material de partida, B) hidrofobizado con ClSi(CH ₃) ₃ , C) hidrofobizado con Cl ₂ Si(CH ₃) ₂ , y D) hidrofobizado con Cl ₃ Si(CH ₃).....	171

Figura 76. Influencia de la carga de grupos Pr-SO ₃ H presente en los materiales tipo SBA-15 en la reacción de deshidratación del sorbitol: A) rendimiento de sorbitanes y B) rendimiento de isosorbida. Condiciones de reacción: temperatura = 150°C; carga inicial del sustrato = 3,0 g; relación masa de sustrato:catalizador = 20:1 (peso:peso); tiempo de reacción = 24 horas.....	173
Figura 77. Frecuencia de conversión (TOF) para los materiales funcionalizados con diferentes cargas de ácido propilsulfónico en la reacción de deshidratación de sorbitol (eje izquierdo) y de sorbitanes (eje derecho). Condiciones de reacción: temperatura: 150°C; Carga inicial de sustrato: 3,0 g; relación de masa sustrato:catalizador: 20:1 (peso:peso); tiempo de reacción: 24 horas.....	175
Figura 78. Influencia de la hidrofobización de la superficie del catalizador sobre los rendimientos de productos obtenidos en la deshidratación de sorbitol: A) rendimiento de sorbitanes y B) rendimiento de isosorbida. Condiciones de reacción: temperatura: 150°C; carga inicial del sustrato: 3,0 g; relación sustrato:catalizador: 20:1 (peso:peso); tiempo de reacción: 24 horas.....	179
Figura 79. Frecuencias de conversión (TOF) obtenidas para el material de partida SBA-15-Pr-SO ₃ H 10% y los materiales derivados funcionalizados con diferentes agentes hidrofobizantes en la reacción de deshidratación del sorbitol (eje izquierdo) y de deshidratación de sorbitanes (eje derecho).....	180
Figura 80. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de A) sorbitol y B) isosorbida, en disolución metanólica con una concentración inicial de sorbitol/isosorbida de 50 mg/mL. Carga de catalizador=0,5 g; temperatura=25°C.....	182
Figura 81. Resultados obtenidos para los ensayos catalíticos de reutilización realizados con las muestras SBA-15 Pr-SO ₃ H 10% y SBA-15 Pr-SO ₃ H 10% + Si(CH ₃) ₃ , con y sin tratamiento de regeneración. Condiciones de reacción: temperatura=150°C; carga inicial de sustrato=3,0 g; relación sustrato:catalizador=20:1 (peso:peso); tiempo de reacción= 24h.....	184
Figura 82. Termogramas (negro) y curvas resultado de la deconvolución de DTG (azul) registradas para las muestras: a) SBA-15-Pr-SO ₃ H 10% y b) SBA-15-Pr-SO ₃ H 10% + -Si(CH ₃) ₃ antes (arriba) y después del uso del material en reacciones de deshidratación de sorbitol (medio), y después de la regeneración con la disolución de HCl/EtOH (abajo). Se resalta en verde la región correspondiente a depósitos orgánicos residuales generados en retenidos tras el ensayo catalítico.....	185
Figura 83. Rendimientos de los productos obtenidos a partir de la deshidratación de sorbitol utilizando distintos catalizadores heterogéneos ácidos. Sorbitan (otros) incluye 1,5 y 2,5 sorbitan. Condiciones de reacción: 170°C, masa inicial sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.....	187
Figura 84. Isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K de los materiales zeolíticos.....	192
Figura 85. Difractogramas de rayos X de las distintas zeolitas comerciales.....	193
Figura 86. Patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo para el material SBA-15-Pr-SO ₃ H.....	194
Figura 87. Termogramas obtenidos mediante análisis TPA para los materiales zeolíticos comerciales.....	195
Figura 88. Desorción térmica programada de amoníaco de los materiales zeolíticos comerciales.....	196
Figura 89. Rendimientos de los productos obtenidos a partir de la deshidratación de sorbitol utilizando distintos catalizadores heterogéneos ácidos. Sorbitan (otros) incluye 1,5 y 2,5 sorbitan. Condiciones de reacción: 170°C, masa inicial sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.....	197
Figura 90. Ensayos catalíticos realizados con los catalizadores SBA-15-Pr-SO ₃ H-10%, Amberlyst-70 y zeolita Beta-19 con y sin tratamiento de regeneración, que consiste en un lavado con EtOH/HCl para los materiales sulfónicos y la calcinación en aire a 400°C para la zeolita. Condiciones de reacción: temperatura = 150°C, tiempo de reacción = 24h, masa inicial sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.....	200
Figura 91. Curvas TG (rojo) y DTG (azul) obtenidas mediante análisis termogravimétrico para los catalizadores SBA-15-Pr-SO ₃ H, Amberlyst-70 y zeolita Beta-19, que incluyen muestras frescas (izquierda); muestras usadas (medio) y muestras regeneradas (derecha). El tratamiento de regeneración consistió en un lavado con disolución HCl/EtOH para los catalizadores sulfónicos y calcinación a 400°C para la zeolita. Condiciones de reacción: temperatura = 150°C, tiempo de reacción = 24 horas, carga de sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.....	201

Figura 92. Resultados catalíticos obtenidos para la zeolita beta jerarquizada (h-Beta). Condiciones de reacción: temperatura = 170°C; carga inicial de sorbitol = 3,0 g; relación masa sorbitol/catalizador = 20/1.....	204
Figura 93. Micrografías TEM obtenidas para la zeolita comercial Beta-19 (A y B) y para la zeolita h-Beta (C y D).....	205
Figura 94. Esquema de reacción propuesto para el modelo cinético que describe la transformación de sorbitol en isosorbida.....	207
Figura 95. Datos cinéticos (experimentales y según el modelo matemático empleado) obtenidos para los catalizadores: (a) Amberlyst-70, (b) SBA-15-Pr-SO ₃ H-10% y (c) H-Beta-19; a 150, 170 y 190°C. Sorbitan (otros) incluye 1,5-sorbitan y 2,5-sorbitan (2-5 anhidro-L- iditol y 2-5 anhidro-D-manitol). Condiciones de reacción: carga inicial de sorbitol=3,0 g; relación de masa sorbitol/catalizador=20/1.	208
Figura 96. Micrografías obtenidas mediante microscopia TEM para el material zeolítico Beta-19 impregnado con una proporción en masa de: a) 1; b) 2,5 y c) 5% de rutenio.	217
Figura 97. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa, manitol y 1,4-sorbitan y conversión de glucosa para una concentración de glucosa (215 mg/ml) con Beta(19) Ru: a) 1, b) 2,5 y c) 5% a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.	218
Figura 98. Esquema de reacción que muestra el efecto de la presencia de centros catalíticos ácidos y con capacidad hidrogenante utilizando como reactivo la glucosa.....	220
Figura 99. Balance de carbono para el material Beta(19) Ru (1, 2.5 y 5%) para unas condiciones de reacción: concentración de glucosa (215 mg/ml) a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.	220
Figura 100. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa, manitol y 1,4-sorbitan y conversión de glucosa para una concentración de glucosa (215 mg/ml) con el material Beta(19) Ru 5% para una temperatura de: a) 150, b) 170 y c) 190°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.	222
Figura 101. Balance de carbono para el material Beta(19) Ru 5% para unas condiciones de reacción: concentración de glucosa (215 mg/ml) a 150, 170 y 190°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.	223
Figura 102. Rendimientos hacia sorbitol, manosa, fructosa, manitol y 1,4-sorbitan y conversión de glucosa para una concentración de glucosa (215 mg/ml) con el material: a) Zr-Al-Beta(19) Ru 5% y b) Beta(19) Ru 5% a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de 6 horas.	224
Figura 103. . Balance de carbono para el material Zr-Al-Beta(19) Ru 5% y Beta(19) Ru 5% para unas condiciones de reacción: concentración de glucosa (215 mg/ml) a 150°C y una presión de H ₂ de 40 bar para un tiempo total de reacción de 6 horas.....	225
Figura 104. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul), el rendimiento de sorbitol (rojo) y de 1,4-sorbitan (verde) obtenidos utilizando el material Beta(19) Ru con 1, 2.5 y 5% en peso de rutenio en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.....	226
Figura 105. Perfiles cinéticos de la conversión de glucosa (azul), el rendimiento de sorbitol (rojo) y de 1,4-sorbitan (verde) obtenidos utilizando el material Zr-Al-Beta(19) Ru 5% en los que se muestran los valores del primer uso y de su posterior reutilización.	227

