



VALORIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES BASADOS EN ARCILLAS

Vladimir Pablo Sánchez Gonzaga

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

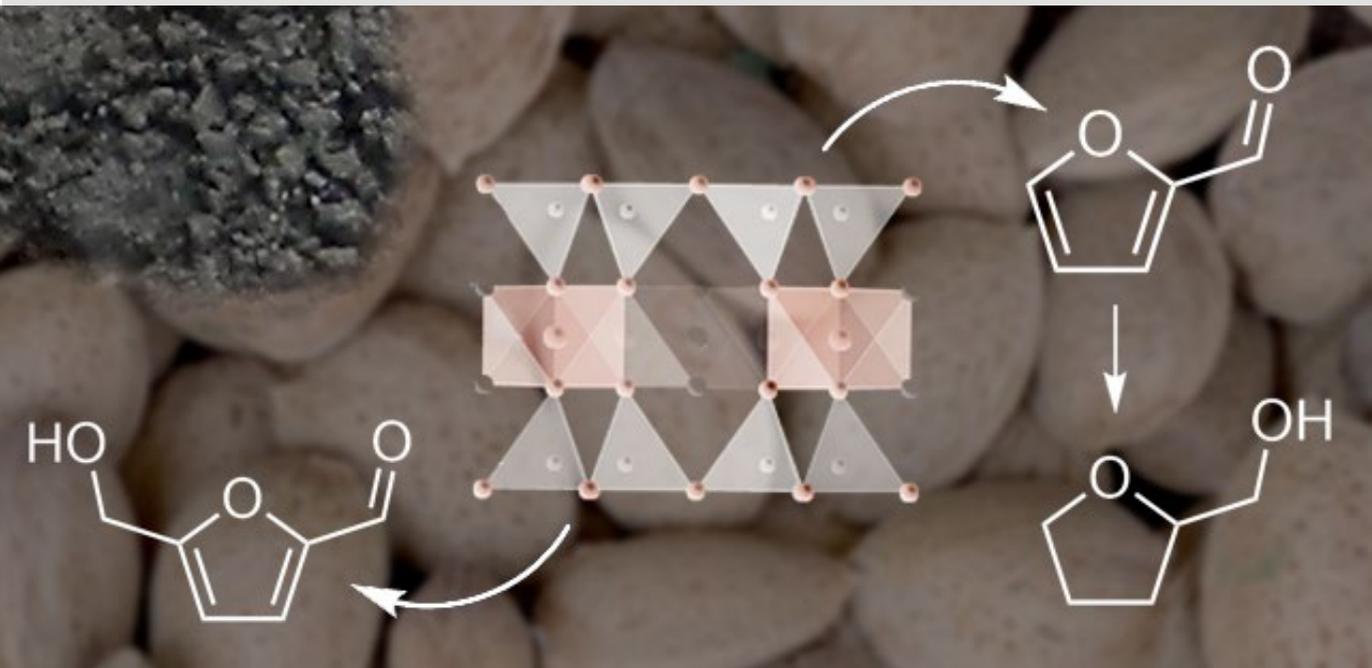
WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Valorización de biomasa lignocelulósica mediante el uso de catalizadores basados en arcillas

VLADIMIR SÁNCHEZ GONZAGA



TESIS DOCTORAL

2022

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
VALORIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES BASADOS EN ARCILLAS
Vladimir Pablo Sánchez Gonzaga

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
VALORIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES BASADOS EN ARCILLAS
Vladimir Pablo Sánchez Gonzaga

Vladimir Sánchez Gonzaga

VALORIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE EL
USO DE CATALIZADORES BASADOS EN ARCILLAS

TESIS DOCTORAL

Dirigida por:

Dra. Yolanda Cesteros

Dra. Pilar Salagre

Dra. M^a Dolores Gonzalez

Departamento de Química-Física e Inorgánica



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2022

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
VALORIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES BASADOS EN ARCILLAS
Vladimir Pablo Sánchez Gonzaga



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

HAGO CONSTAR que el presente trabajo, titulado “**Valorización de biomasa lignocelulósica mediante el uso de catalizadores basados en arcillas**”, que presenta el **Sr. Vladimir Sánchez Gonzaga**, para la obtención del título de Doctor, ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Física e Inorgánica de esta universidad.

Tarragona, 3 de junio de 2022

Las directoras de la tesis doctoral

Dra. Yolanda
Cesteros Fernández

Dra. Pilar Salagre
Carnero

Dra. María Dolores
González

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
VALORIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES BASADOS EN ARCILLAS
Vladimir Pablo Sánchez Gonzaga

Agradecimientos

Tras estos años de investigación en GreenCat ha habido mucha gente a la que tengo que agradecer, sin la ayuda de todos vosotros, con toda seguridad esta tesis no hubiera sido posible.

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directoras de tesis, Dra. Pilar Salagre, Dra. Yolanda Cesteros y Dra. M^a Dolores González, por haberme dado la oportunidad de formarme con vosotras y por compartir vuestros conocimientos conmigo. También quisiera agradeceros la comprensión, el apoyo y muchas veces la paciencia que habéis tenido conmigo por mi situación laboral y haberme dado todas las facilidades para poder desarrollar este doctorado.

En particular, Pilar, te doy las gracias por esas horas de reuniones tratando de hacerme entender cómo funcionan los materiales, y tratando de encontrar explicaciones a nuestros resultados. Recordaré siempre esos viajes a los congresos con mucho cariño.

Yolanda, te doy las gracias por el apoyo constante, por estar siempre disponible prácticamente a cualquier hora, por el optimismo incluso en los peores momentos siempre has tenido palabras de apoyo, pero sobre todo por la dedicación al proyecto. Y también te agradezco todo el apoyo y las facilidades que me has dado todos estos años con mi proyecto personal de divulgación.

Y Dolores... ¿Qué habría sido de mí sin Dolores?... Gracias por ayudarme constantemente en la interpretación de los resultados, por ayudarme con la planificación de experimentos, en general, por apoyarme en el día a día del trabajo de laboratorio. Ha sido una ayuda imprescindible para el trascurso de mi tesis. Para siempre quedarán en mi memoria esos cafés hablando de la vida y sus incógnitas.

Por otro lado, quiero agradecer a todos los estudiantes y técnicos que han compartido laboratorio conmigo durante todos estos años: Franz, Fede, Carla, Carlota, Cristian, Roma, Jordan, Pedro, Andrés, Alejandro, Jordi, Antón.

En particular quiero dar las gracias a Aroldo. He aprendido mucho con tu conocimiento sobre materiales y sus técnicas de caracterización, gracias por compartirlo conmigo.

Pero sobre todo quiero dar gracias a Carles porque además de un gran compañero de laboratorio y un trabajador excelente, ha resultado ser

un amigo para toda la vida. Gracias por compartir esos momentos de laboratorio, de cafetería, esos quebraderos de cabeza cuando las cosas no salen, las alegrías cuando sí salen, y, desde luego, gracias por el apoyo que, independientemente del contexto, siempre me has dado.

Lógicamente quiero dar las gracias a todo el departamento de química-física e inorgánica por la disponibilidad constante y la buena voluntad de apoyar siempre, desde los miembros de catálisis homogénea, hasta los técnicos de departamento.

En especial me gustaría dar las gracias también a todos los profesores y estudiantes que habéis compartido esas horas de docencia conmigo, por haber tenido la amabilidad y la paciencia de explicarme todas las dudas que me surgían. En este sentido, le doy especialmente las gracias a Anna, que fue un pilar de apoyo fundamental durante mis primeras horas de docencia.

También doy las gracias a todo el personal del servei de recursos científics por haber estado siempre dispuestos a ayudar tanto con la realización de experimentos como con la interpretación de resultados.

Quiero dar las gracias a mis suegros por el apoyo durante todos estos años, a pesar de las dificultades, siempre me habéis dado apoyo en todos mis proyectos y habéis estado dispuestos a ayudarme en cualquier sentido.

En particular quiero dar las gracias a Yaiza, por todo este tiempo compartido conmigo, por apoyarme en esta aventura, y estar conmigo tanto en los buenos como en los malos momentos. No me imagino mi vida sin ti.

Y finalmente dar las gracias a mis padres, no solo por haberme apoyado durante la tesis, sino por toda una vida de apoyo, desde el minuto 0 de mi vida hasta el día de hoy, a cada una de mis ideas locas y aparentemente sin sentido. Unos cuantos años más tarde, espero que este libro os llene de orgullo. Es para vosotros.

Todo termina tarde o temprano, pero el recuerdo queda para siempre.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
OBJETIVOS	8
MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	10
MATERIALES.....	10
<i>Arcillas</i>	10
<i>Zeolitas</i>	16
<i>Materiales modificados</i>	19
Metales soportados.....	19
Acidificación de materiales.....	19
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS.....	20
<i>Difracción de rayos X de polvo. (DRX)</i>	20
<i>Fisisorción de nitrógeno</i>	22
<i>Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC)</i>	24
<i>Microscopía Electrónica de Barrido- SEM-EDX</i>	25
<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	26
<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	27
<i>Valoración potenciométrica</i>	28
<i>Desorción a temperatura programada (TPD)</i>	28
<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	29
REVALORIZACIÓN DE BIOMASA PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AÑADIDO	30
TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE XILOSA.....	30
<i>Obtención catalítica de furfural</i>	30
Antecedentes.....	30
Producción de Furfural Asistida por Microondas Utilizando Como Catalizadores Hectoritas y Fluorohectoritas.....	35
Resumen.....	35
Introducción.....	36
Experimental.....	39
Resultados y discusión.....	44
Conclusiones.....	58
<i>Obtención catalítica de tetrahidrofurfuril alcohol (THFA)</i>	59
Antecedentes.....	59
Efecto de la Formación de Aleación NiCu y uso de Furfural Derivado de Biomasa en la Hidrogenación Catalítica de Furfural a THFA.....	62
Resumen.....	62
Introducción.....	63
Experimental.....	66
Resultados y discusión.....	70
Conclusiones.....	85
TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE GLUCOSA A 5-HIDROXIMETILFURFURAL (5-HMF).....	86
Antecedentes.....	86
<i>Arcillas modificadas con tratamientos ácidos para la obtención catalítica de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa</i>	91

Resumen	91
Introducción	92
Experimental.....	94
Resultados y discusión	97
Conclusiones	107
APLICACIÓN DE LA LIGNINA EN LA PREPARACIÓN DE MEZCLAS BITUMINOSAS ...	109
<i>Introducción</i>	109
<i>Experimental</i>	111
<i>Resultados y discusión</i>	114
<i>Conclusiones</i>	117
CONCLUSIONES FINALES	118
BIBLIOGRAFÍA	121
PUBLICACIONES	142

Resumen

En la sociedad actual hay una fuerte dependencia de los productos derivados de combustibles fósiles y es conveniente reducir esta dependencia de cara al futuro de la sociedad. Por otro lado, en el área de Tarragona hay presencia de industria agroalimentaria relacionada con los frutos secos, con la consecuente producción de residuos lignocelulósicos, como las cáscaras de almendras que podrían valorizarse para obtener compuestos químicos con las mismas funciones que a día de hoy tienen los derivados del petróleo.

El principal objetivo de la tesis es aportar valor añadido a la biomasa de proximidad, en concreto a la cáscara de almendra de las comarcas de Tarragona, mediante su fraccionamiento y posterior transformación en productos de valor añadido, como el furfural, el tetrahidrofurfuril alcohol, el 5-hidroximetilfurfural y la preparación de mezclas bituminosas, utilizando catalizadores de bajo coste económico, basados en las arcillas.

En esta tesis se han preparado, modificado las propiedades ácidas y caracterizado diferentes arcillas como hectoritas mesoporosas deslaminadas, fluorhectoritas (en un nuevo método de síntesis) o montmorillonita K10 comercial que posteriormente han sido utilizados como soportes catalíticos y como catalizadores ácidos en las diferentes reacciones planteadas. Se han optimizado las condiciones de reacción en cada caso.

Los mejores rendimientos de furfural a partir del extracto de xilosa procedente de biomasa se ha conseguido con la hectorita deslaminada protonada llegando a un 90 %, a 160 °C microondas y 4 h de reacción.

La mayor selectividad a 5-hidroximetilfurfural (62 %) a partir de glucosa se logró con una mezcla de 44 % en peso Amberlyst-15 y 56 % en peso de montmorillonita K10 con un 56 % de conversión a 140 °C en autoclave y 4 h de reacción.

El mayor rendimiento a THFA a partir de furfural obtenido a partir del extracto de xilosa de biomasa se ha conseguido con un catalizador de Ni-Cu/hectorita mesoporosa preparado con una relación molar de Ni: Cu 1: 1 con un 90%, en la fase de tolueno, y un 80% en la fase acuosa..

Por último, se han utilizado ligninas obtenidas a partir de las cáscaras de almendras como sustitutos parcial del betún en la preparación de mezclas bituminosas mostrando unas propiedades interesantes.

Introducción General

Uno de los problemas que más preocupan en la actualidad y que constituyen un desafío global es el cambio climático. En los últimos años las temperaturas han subido significativamente, en paralelo al mayor consumo de combustibles fósiles y los altos volúmenes de emisión de CO₂ (Figura 1).^{1,2}

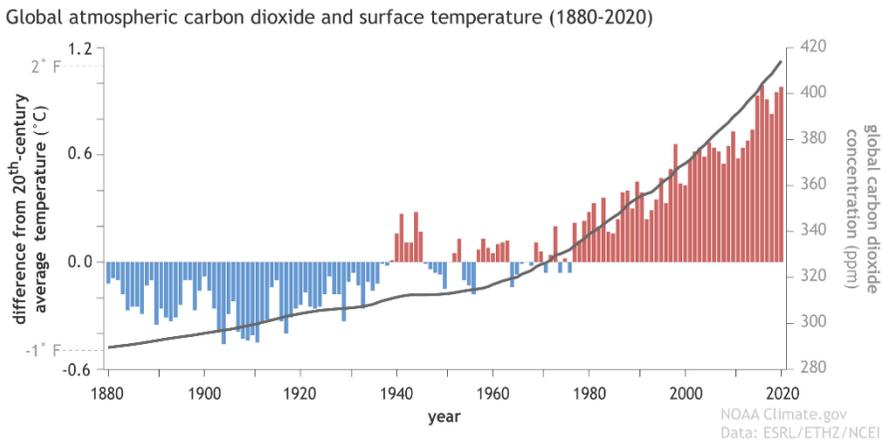


Figura 1. Evolución de la temperatura y la concentración de CO₂ entre 1880 y 2020.²

Aunque uno de los principales usos del petróleo es como combustible, también se utiliza en la fabricación de productos de gran interés, por ejemplo, plásticos, fármacos, pinturas, disolventes, asfaltos, entre otros,^{3,4} generándose gases tóxicos y/o de efecto invernadero que influyen negativamente en la problemática del calentamiento global. Es difícil mirar a alguna parte sin ver un producto derivado del petróleo, por lo que el reto de buscar una alternativa es aún mayor, ya que las exigencias en cuanto a producción son muy elevadas.

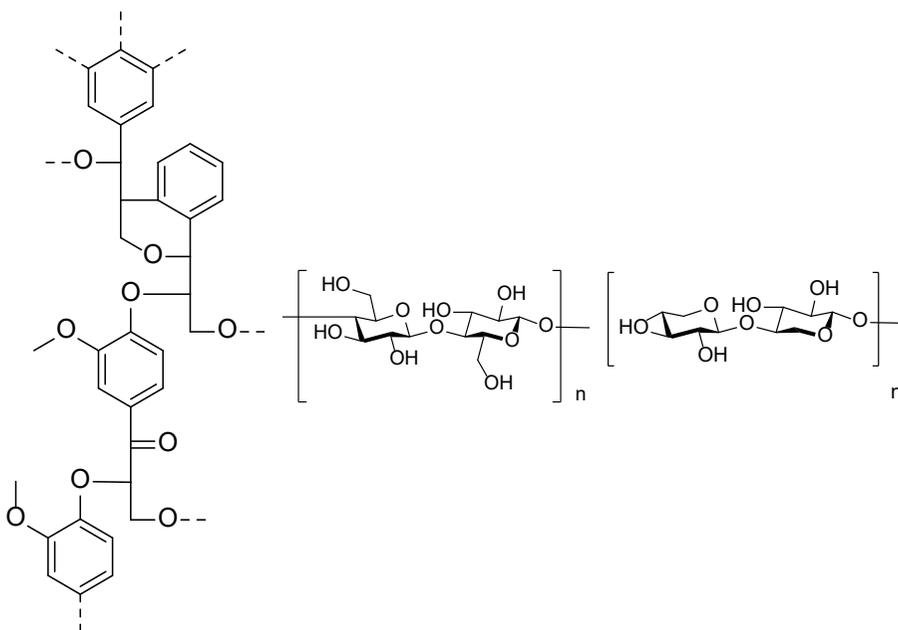
La Unión Europea (UE) ha adquirido el compromiso de reducir el 55% de las emisiones de gases de efecto invernadero en 2030 en comparación con los niveles de 1990. Éste es también el compromiso asumido por la UE, en virtud del Acuerdo de París, con la Secretaría de la Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Además, el objetivo de la UE es convertirse en el primer continente climáticamente neutro en 2050.⁵

Una de las opciones actuales para contribuir a mitigar este problema es el uso de biomasa,⁶ que se define como el residuo orgánico de cualquier actividad biológica. Esta es una definición muy amplia, que registra gran variedad de sustancias, desde excrementos de animales hasta piñas de pino, y es por ello que sus composiciones son muy variadas, y con el correspondiente estudio pueden aportar soluciones a muy diversos problemas.

Para lograr un uso eficiente de la biomasa, las estrategias europeas consideran cada vez más el concepto de bioeconomía circular. Las biorrefinerías son instalaciones de procesamiento que convierten la biomasa en ingredientes alimentarios, piensos, materiales, combustibles y energía utilizando una amplia variedad de tecnologías de conversión de manera integrada. Los biocombustibles y los bioplásticos son ejemplos bien conocidos de productos renovables obtenidos a partir de biomasa que han mostrado un potencial creciente para substituir a los combustibles fósiles y los plásticos convencionales.⁷

En los últimos años, dos informes de la UE han mostrado los principales bioproductos de interés a obtener a partir de la biomasa, su nivel máximo de preparación tecnológica (TRL) y los retos de cada uno.^{8,9} Por otro lado, el manual español sobre biorrefinerías elaborado por SusChem-España y BioPlat en 2017, describió la importante posición estratégica de España para el desarrollo de biorrefinerías teniendo en cuenta la disponibilidad de recursos de biomasa, la implicación de sectores primarios (agrícolas, forestales y ganaderos) y secundarios (agroalimentarios, materiales y empresas químicas) de la economía, la capacidad científico-tecnológica, la creación de empleo y la generación de riqueza local.¹⁰

La lignocelulosa, la biomasa renovable más abundante, se considera la principal materia prima en un concepto de biorrefinería, ya que su naturaleza no comestible no compite con los cultivos alimentarios y es más barata que las materias primas agrícolas convencionales. La biomasa lignocelulósica consta de tres tipos de polímeros (Figura 2): celulosa (30-50%), hemicelulosa (20-40 %) y lignina (10-20%)¹¹ con una composición porcentual en peso que puede variar entre especies vegetales y entre residuos.



Lignina

Celulosa

Hemicelulosa

Figura 2. Estructuras moleculares de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica

Si bien la estructura de las ligninas es compleja, compuesta por diferentes tipos de grupos aromáticos con diversos grupos funcionales como éteres, cetonas, aldehídos, etcétera, la estructura de las hemicelulosas y celulosas es considerablemente más simple, tratándose de polímeros de xilosa y glucosa, respectivamente. (Figura 3)



D-xilofuranosa

D-glucopiranososa

D-glucofuranosa

Figura 3. Unidades de xilosa y glucosa en sus formas cíclicas

El procesamiento adecuado de la biomasa lignocelulósica permite la obtención de unidades de xilosa, a partir de hemicelulosa, y de glucosa, a partir de celulosa, siendo ambos carbohidratos, junto con la lignina, compuestos de partida para la obtención de una gran variedad de productos de alto valor añadido. (Figura 4)

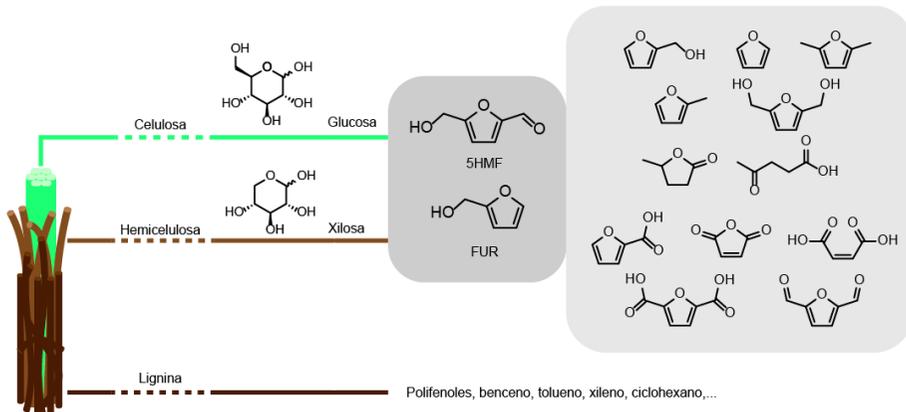


Figura 4. Ejemplos de productos que pueden obtenerse a partir de biomasa lignocelulósica

Concretamente, a través de la deshidratación de la xilosa se puede obtener furfural, considerada molécula plataforma para la obtención de un amplio abanico de sustancias de elevado interés industrial. Entre estos productos encontramos aditivos para combustibles, precursores de polímeros, fármacos, entre otros (Figura 5).¹²

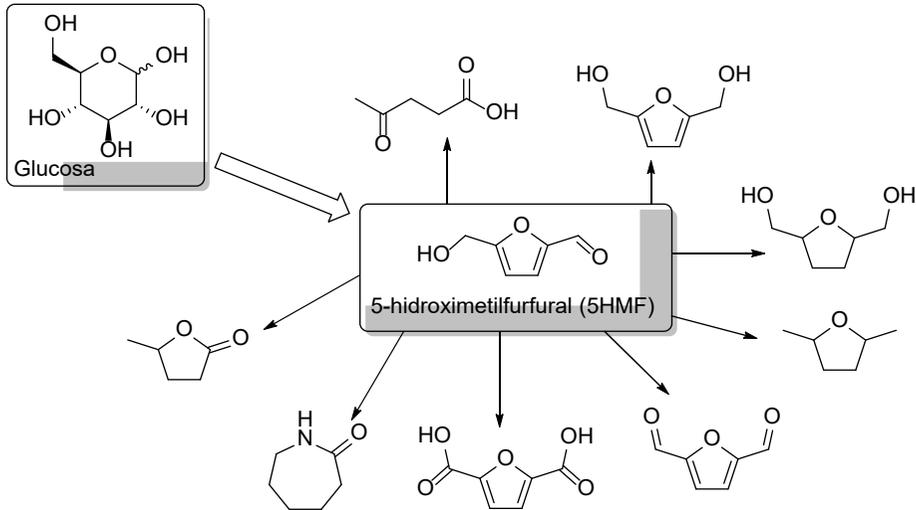


Figura 6. Algunos de los posibles productos derivados de la glucosa

Se espera un menor crecimiento en el mercado del 5-HMF respecto al del furfural (55 millones de euros en 2024 desde 50 millones de euros en 2019 con un 1,4% de crecimiento anual).¹⁴

La lignina es el segundo biopolímero más abundante en el mundo, constituyendo aproximadamente el 25% de la biomasa vegetal terrestre.¹⁵ Este biopolímero es insoluble en agua, y actúa como el "pegamento" que conecta la celulosa y hemicelulosa en las fibras de las paredes celulares de las plantas.¹⁶ Es un recurso renovable que posee interesantes propiedades, como alta estabilidad, biodegradabilidad y actividad antioxidante.¹⁷ Todas estas características hacen de la lignina una materia prima muy atractiva para ser aplicada en diferentes y variadas áreas, como la biomédica, farmacéutica, resinas, bioespumas, envasado de alimentos¹⁸ o en la fabricación de asfaltos.^{19,20} Además, dado que la lignina es un polímero amorfo altamente ramificado compuesto de derivados fenólicos, se considera una importante fuente bio-renovable de compuestos aromáticos.²¹ A pesar de su enorme potencial, la mayor parte de lignina todavía se descarta o se quema como combustible para la producción de energía, y solo el 1-2% de la lignina se utiliza, de momento, para obtener productos de valor añadido.²²

Como se puede ver, el material lignocelulósico es muy versátil a nivel de síntesis, para obtener productos de interés y no solamente para obtener energía a través de su combustión. Sin embargo, en el terreno de la química verde uno de los objetivos es no depender tanto del petróleo a ninguno de los niveles, y esto implica reducir también los gastos en transporte de la materia prima. Por lo que en este contexto se ha de dar prioridad a las materias primas de proximidad.

En las comarcas de Tarragona están ubicadas un buen número de industrias agroalimentarias relacionadas con la producción de avellana, almendra, arroz, aceite de oliva, entre otros. Así, en Tarragona se cultiva el 90% de la avellana de Cataluña, especialmente en el Baix Camp mientras que la principal comarca tarraconense productora de almendra es la Terra Alta. Respecto a la producción de aceite, existen tres denominaciones de origen protegidas: DOP Baix Ebre-Montsià, DOP Siurana y DOP Terra Alta. Sólo la denominación de Origen Protegida Siurana, por ejemplo, agrupa a 9.000 hectáreas de olivos, 3 millones de árboles y más de 5.000 productores, repartidos entre 123 municipios de 7 comarcas de la demarcación de Tarragona. Por último, la producción de arroz se localiza principalmente en las Terres de l'Ebre con unas 140000 toneladas por año. Estas industrias generan residuos lignocelulósicos de biomasa como cáscaras de almendras y avellanas, huesos de aceituna o cáscara de arroz que pueden resultar de interés para su transformación en productos de valor añadido.

Por otro lado, tradicionalmente muchos procesos de transformación de biomasa se han llevado a cabo mediante el uso de catálisis homogénea con ácidos o bases fuertes. Estos procesos presentan el inconveniente de ser bastante perjudiciales para el medio ambiente ya que, resulta difícil la separación de los productos y el catalizador, suelen conllevar un gasto de energía más elevado además de la generación de grandes volúmenes de residuos. La catálisis heterogénea aparece como una alternativa interesante para minimizar la formación de residuos y favorecer la reutilización del catalizador puesto que los catalizadores pueden ser fácilmente separados del medio de reacción y vueltos a utilizar. Las arcillas, aluminosilicatos laminares con propiedades ácidas, son económicas, fácilmente asequibles, y no dañinas con el medio ambiente, lo que les hace ser materiales de especial interés para su uso como catalizadores o como soportes catalíticos.

Objetivos

El objetivo principal de esta tesis doctoral es aportar valor añadido a residuos lignocelulósicos, en concreto, cáscaras de almendras procedentes de la zona de Tarragona, separando sus tres componentes principales: hemicelulosa, celulosa y lignina, y utilizándolos por separado para obtener productos de interés industrial mediante el uso de catalizadores heterogéneos basados en arcillas además de utilizar la tecnología microondas con el objetivo de reducir el impacto medioambiental y el gasto energético de los procesos, contribuyendo a impulsar la bioeconomía circular y un aprovechamiento completo de la biomasa.

Los objetivos parciales de la tesis son:

- Fraccionar la biomasa lignocelulósica utilizando microondas para obtener los diferentes componentes.
- Preparar fluorohectorita mediante un nuevo procedimiento para ser posteriormente utilizada como soporte catalítico y como catalizador en algunas de las reacciones planteadas.
- Obtener catalíticamente furfural, una importante molécula plataforma, a partir de xilosa comercial y de extracto de xilosa procedente de biomasa utilizando catalizadores tipo arcillas catiónicas preparados y modificados con diferentes propiedades ácidas y aplicando microondas en la reacción catalítica.
- Obtener tetrahidrofurfuril alcohol (THFA), producto que se utiliza como disolvente y aditivo en la preparación de resinas, a partir de la hidrogenación catalítica de furfural comercial y de furfural procedente de biomasa utilizando catalizadores bimetálicos Ni-Cu soportados en arcillas.
- Obtener 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), importante molécula plataforma, a partir de la isomerización/deshidratación catalítica de glucosa comercial utilizando catalizadores a base de arcillas catiónicas preparados y modificados mediante diferentes metodologías para conseguir diferentes proporciones de centros ácidos de Brønsted y/o Lewis.
- Optimizar las condiciones de reacción de las reacciones estudiadas modificando variables como la temperatura, el tiempo, el disolvente, la relación reactivo/catalizador, entre otras.
- Aplicar lignina procedente de biomasa como sustituto parcial del betún en mezclas asfálticas en un estudio preliminar.

Esta tesis cumple en sus objetivos algunos de los principios que definen la denominada “*Química Verde*”:

- Se busca la valorización de residuos de biomasa lignocelulósica de proximidad mediante su transformación catalítica en productos de valor añadido.
- Los procesos catalíticos propuestos constituyen alternativas a los que utilizan como materias primas derivados del petróleo que no son renovables.
- La preparación de catalizadores selectivos a los productos deseados implica una disminución en la generación de residuos.
- La utilización de microondas en reacciones catalíticas va en la línea de disminuir la temperatura y tiempos de reacción, con el consiguiente ahorro energético.

Materiales y técnicas de caracterización

En este capítulo se realiza una breve descripción de los principales materiales catalíticos y metodologías de preparación que se han utilizado, así como de las principales técnicas de caracterización empleadas.

Materiales

Arcillas

Las arcillas son compuestos del grupo de los filosilicatos. En cuanto a la estructura y propiedades que caracterizan estos materiales, la principal es que tienen estructuras laminares formadas por capas de octaedros y tetraedros con dimensiones generalmente inferiores a 2 μm . Según las estructuras laminares podemos encontrar diferentes tipos: ²³

1. Estructura por capas Tetraédricas (T) y Octaédricas (O) en una dimensión en la escala de los nanómetros con los siguientes órdenes de separación.
 - a. ≈ 0.7 nm de separación para arcillas TO. (Figura 7)

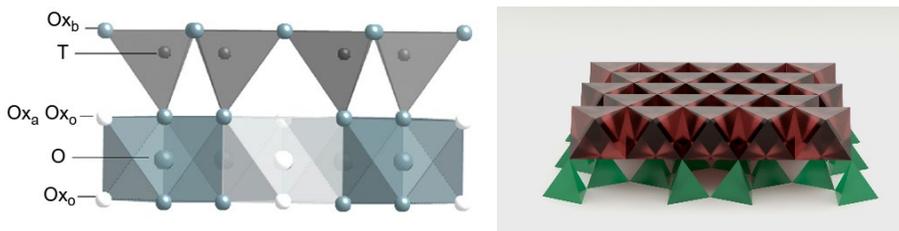


Figura 7. Estructura de láminas de una arcilla 1:1 (TO)²⁴

b. ≈ 1 nm de separación para arcillas TOT. (Figura 8)

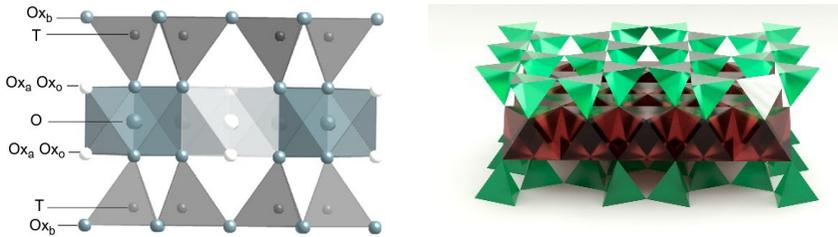


Figura 8. Estructura de láminas de una arcilla 2:1 (TOT)²⁴

La distancia entre diferentes láminas se conoce como distancia interlamina, y esta distancia más la anchura de una capa se denomina distancia basal, que puede ser determinada mediante Difracción de Rayos X.

Las arcillas con estructura TOT pueden ser: dioctaédricas o trioctaédricas en función de la ocupación de los huecos octaédricos. En la celda unidad de las arcillas TOT hay 6 octaedros. Cuando todos ellos están ocupados por un metal se dice que es trioctaédrica (típicamente un catión divalente como Mg^{2+} o Fe^{2+} aunque también se han identificado Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} en estas posiciones). Cuando solo hay 4 octaedros ocupados (o sea $2/3$ del total) se las denomina dioctaédricas. (Figura 9) La ocupación se realiza mayoritariamente por cationes trivalentes tales como Al^{3+} , Fe^{3+} que también pueden presentar sustitución parcial por cationes divalentes.

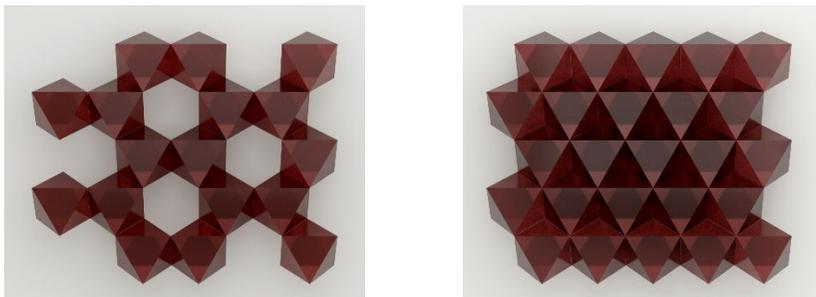


Figura 9. Representación de la capa octaédrica en un material dioctaédrico (izq.) y trioctaédrico (dcha.)

En la siguiente tabla se incluyen algunos ejemplos de diferentes tipos de arcillas (Tabla 1).²⁵ En este trabajo nos centraremos en las arcillas de tipo esmectita.

Tabla 1. Clasificación de algunas arcillas

	Dioctaédricas	Trioctaédricas
Esmectitas	Montmorillonita	Hectorita
	Beidelita	Stevensita
	Nontronita	Saponita
Micas	Moscovita	Flogopita

Tanto en el caso de las esmectitas como de las micas la estructura presenta carga negativa, cuando esto sucede, se albergan cationes en la zona interlaminaar que contrarrestan esta carga.

En las esmectitas el hecho de que estos cationes estén entre diferentes láminas hace posible que se produzcan procesos de intercambio catiónico en los que estos cationes interlaminares se pueden cambiar por otros, ofreciendo diferentes características al material final. En las micas la carga laminar es muy grande, lo cual retiene con mayor fuerza a los cationes, dificultando el intercambio catiónico.

Las esmectitas idealmente contienen una capa tetraédrica continúa formada por un catión coordinado a cuatro átomos de oxígeno y enlazado al tetraedro contiguo compartiendo tres de los vértices para formar una lámina hexagonal infinita. Estos tetraedros son típicamente de silicio.²⁴ (Figura 10)

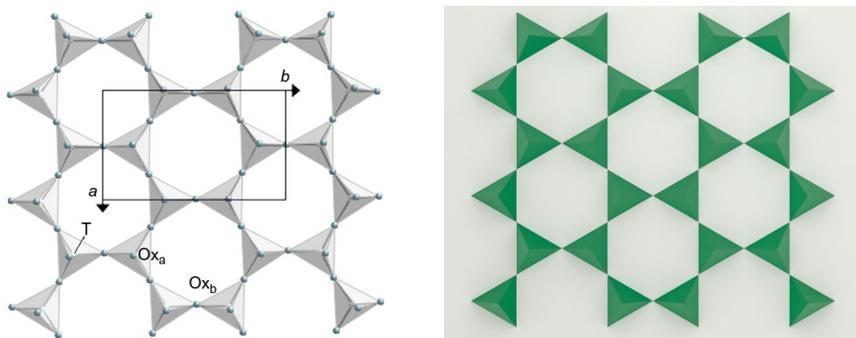


Figura 10. Disposición espacial de la capa tetraédrica.

La capa octaédrica está formada por átomos generalmente de aluminio o magnesio hexacoordinado a oxígenos y conectados a los octaedros contiguos por las aristas. (Figura 11)

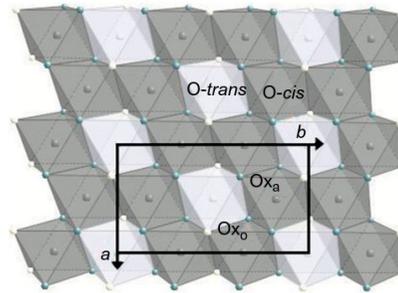


Figura 11. Disposición espacial de la capa octaédrica

Como se observa en la Figura 8, en la capa tetraédrica existen oxígenos que apuntan en la misma dirección (lo que hace que puedan conectar con la capa octaédrica a través de uno de los vértices del octaedro. Esto da lugar a que se formen dos láminas, una octaédrica y una tetraédrica unidas a través de dichos vértices. A su vez esta capa octaédrica puede enlazarse a una capa tetraédrica por la cara opuesta dando lugar a una estructura tipo “sándwich” donde nos queda la capa octaédrica intermedia a las dos capas tetraédricas.

En cuanto a sus propiedades, las arcillas comparten por norma general las siguientes:²⁶

1. Anisotropía de las capas o partículas.

Debido a la estructura laminar el material presenta propiedades diferentes dependiendo de la dirección en la que se examinen.

2. Microporosidad.

Los poros de la estructura poseen un diámetro menor a 2 nm.

3. Fácil modificación de las propiedades superficiales, mediante adsorción o intercambio catiónico.

A través del intercambio de los cationes interlaminares, o mediante la deposición de otros compuestos en la superficie se puede modular la reactividad de estos materiales...

4. Plasticidad.

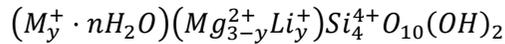
Tienen capacidad de ser moldeadas o trabajadas para cambiar de forma.

5. Endurecimiento al cocer o secar.

Al eliminar el agua de la estructura, ésta se vuelve rígida perdiendo la plasticidad.

Hectorita

Las hectoritas son esmectitas trioctaédricas microporosas con estructura 2:1 (TOT) y una carga total negativa entre 0.2 y 0.6 con fórmula general.

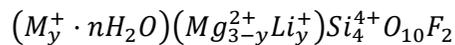


En este caso, las capas tetraédricas, están completamente ocupadas por átomos de silicio mientras que la octaédrica contiene una combinación de átomos de magnesio y litio. La sustitución de Mg^{2+} por Li^+ , confiere a las láminas de la hectorita carga negativa.²⁶

Estas cargas negativas hacen que estos materiales requieran cationes interlaminares (M^{n+}) para mantener la electroneutralidad, lo que a su vez le ofrece una gran capacidad para poder modular su reactividad. En este sentido se pueden incorporar diferentes cationes incluso protones (H^+) mediante intercambio catiónico y, de esta manera tener arcillas con propiedades ácidas para su posterior uso en catálisis.

Fluorohectorita

Las fluorohectoritas tienen la misma geometría que las hectoritas, pero en la cual los grupos OH se sustituyen por átomos de F^- ²⁶



Al igual que en el caso de las hectoritas, poseen carga negativa en las láminas permitiendo que se intercambien cationes. Sin embargo, el hecho de tener un elemento tan electronegativo en la estructura octaédrica hace que la carga negativa de las láminas quede más estabilizada, de modo que, si se intercambian los cationes interlaminares por H^+ , éstos darán lugar a una acidez más fuerte.

La síntesis de estos compuestos resulta más compleja ya que el flúor, al no tratarse de un ion interlaminar sino estructural, debe introducirse dentro de la red tridimensional durante la síntesis y no mediante intercambio iónico como en el caso de los cationes.

Hay muy pocas referencias en relación a la preparación de fluorohectoritas que normalmente implica el uso de altas temperaturas (más de 1000°C) o largos tiempos de síntesis.^{27,28} En esta tesis, se ha optimizado la metodología de obtención de fluorohectoritas consiguiéndose preparar a 800° C en 3 horas.

Hectorita Mesoporosa Deslaminada

Las arcillas deslaminadas se originan como resultado de una agrupación de láminas en el que las interacciones *Edge-to-face* están más favorecidas que las interacciones *face-to-face*, haciendo que la disposición cambie de estar colocadas una lámina sobre otra como si fueran folios de papel apilados, a estar colocadas mediante una interacción lateral dando lugar a una estructura desordenada y mesoporosa. (Figura 12)

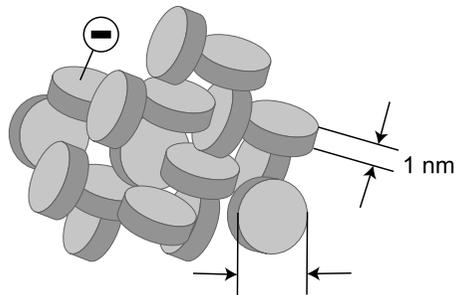


Figura 12. Representación esquemática de una arcilla deslaminada

Esto supone un aumento directo del área superficial y la porosidad con el consecuente aumento de reactividad que implica.

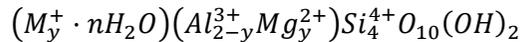
Los diferentes métodos de preparación de arcillas mesoporosas deslaminadas se fundamentan en la introducción en el medio de reacción de moléculas voluminosas (sales de amonio cuaternarias o polímeros) que provocan la deslaminación al introducirse en el espacio interlamina.^{29,30}

En esta tesis doctoral se han preparado una Na-hectorita mesoporosa deslaminada mediante el procedimiento previamente optimizado en nuestro grupo de investigación³¹ y se ha utilizado como soporte catalítico y como catalizador. Así, la relación molar de los reactivos fue Si:Mg:Li = 8:5,2:0,8. Se mezcló una solución de silicato acidificado con las cantidades apropiadas de MgCl₂ y LiF. Luego, se agregó una solución de LiOH hasta pH 12. La suspensión resultante se mantuvo durante 15 min en un baño de ultrasonidos, se filtró, se lavó con agua desionizada y finalmente se secó durante toda la noche a 353 K. Este sólido se suspendió en una solución de cloruro de trimetildodecilamonio (AQ) en una relación molar Li:AQ = 1:1. La suspensión se sometió a

tratamiento hidrotérmico en autoclave convencional a 453 K durante 1 h. Posteriormente, se calcinó en aire a 893 K durante 75 min.

Montmorillonita K-10

Las montmorillonitas son esmectitas dioctaédricas con estructura 2:1 (TOT) y una carga total negativa entre 0.2 y 0.6 con fórmula general.²⁶



Las montmorillonitas, a diferencia de las hectoritas intercambian algunos átomos de aluminio por magnesio. Este cambio implica una estructura con carga negativa debido a la sustitución de átomos de Al^{3+} por Mg^{2+} , lo que hace que deba haber cationes interlaminares para compensar la carga. De este modo se puede conseguir montmorillonitas de mayor o menor acidez regulando dicho intercambio con especies generadoras de protones.

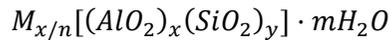
La montmorillonita MK-10 es una montmorillonita a la que se ha realizado un tratamiento en medio ácido que provoca una desaluminación y deslaminación de la estructura y como consecuencia cuentan con un área superficial de entre 220-270 m^2/g , superior a las esmectitas convencionales, junto con ciertas propiedades ácidas de tipo Brønsted.³² Esta propiedad, junto con la capacidad de intercambio catiónico, las hace materiales ideales para modular tanto la deposición de especies, como la acidez de éstas.

Se ha utilizado una montmorillonita K-10 de Sigma Aldrich con una relación Si/Al= 2.7 como catalizador ácido.

Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos muy ordenados con redes altamente cristalinas. Una de sus principales características es la presencia de cavidades y/o canales que atraviesan su estructura. Estas cavidades y/o canales pueden ser más o menos grandes en función de su composición y, sobre todo, de su proceso de síntesis. La sustitución de Si por Al en la estructura genera un esqueleto aniónico que necesita

ser compensado por la presencia de cationes que se encuentran localizados en las cavidades y/o canales.



A diferencia de las arcillas que tienen estructura laminar con capas tetraédricas u octaédricas, las zeolitas forman una única estructura rígida tridimensional formada exclusivamente por unidades tetraédricas de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$.

Los tetraedros conforman la estructura primaria de la zeolita, éstos a su vez se unen para dar lugar a estructuras superiores tipo pentasil o sodalita y éstas a su vez se unen entre ellas para dar lugar a diferentes tipos de estructuras tridimensionales con canales y/o cavidades (Figura 13). Según el tipo de estructuras que se unan, y cómo lo hagan se puede obtener un amplio abanico de zeolitas.

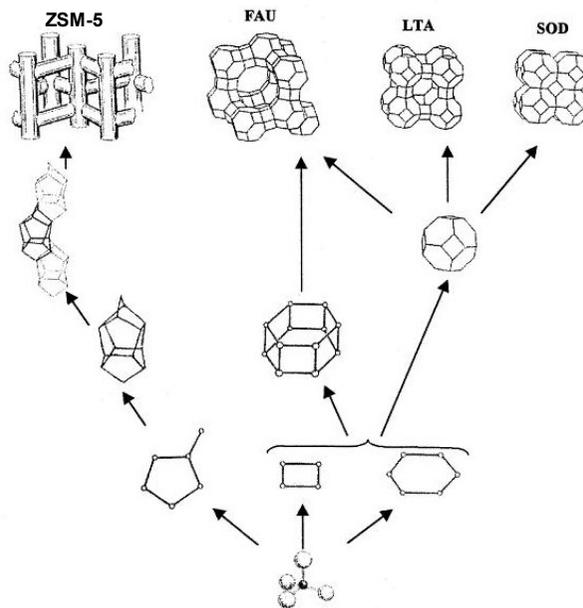


Figura 13. Estructura primaria, secundaria y terciaria de las zeolitas tipo sodalita y tipo pentasil.

Este tipo de estructura es muy útil ya que, debido a su microporosidad, permite el control del tamaño de las moléculas que pueden pasar a través, pudiendo llegar a ser muy selectivas. Uno de sus principales usos a nivel industrial es el de tamiz molecular, o el crackeo catalítico

del petróleo. Permite separar diferentes moléculas en función de su tamaño, incluso en función de la ramificación.

Aparte de los canales, la composición de las zeolitas puede alterarse modificando la relación Si/Al o el tipo de catión que se encuentra en las cavidades contrarrestando la carga negativa del esqueleto.

Por otro lado, a mayor proporción de Si en la estructura deriva en zeolitas más hidrófobas y viceversa, pudiendo también modificar su interacción con los disolventes e incluso, en qué disolventes se comportarán mejor. Esto se debe a que al reducir la relación Si/Al se está aumentando la proporción de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ con respecto a los $[\text{SiO}_4]^{4-}$ lo que implica que en zeolitas que tienen una menor relación Si/Al harán falta más cargas positivas que neutralicen las cargas negativas aportadas por los tetraedros de aluminato.

β -Zeolita

En la Figura 14 puede verse la estructura de una beta-zeolita.³³ Al ser microporosa y presentar una gran área superficial (se han reportado beta-zeolitas con $760 \text{ m}^2/\text{g}$) se trata de un material que presenta características óptimas para llevar a cabo catálisis heterogénea.³⁴

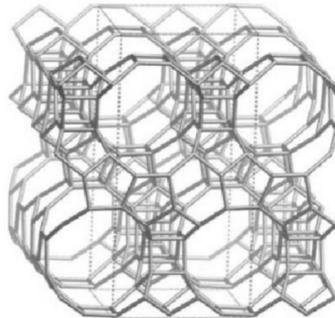


Figura 14. Estructura de una beta-zeolita

Este material tiene unos poros formados por anillos de 12 vértices y diámetros de poro de $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ y de $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$.

A través de intercambio catiónico se pueden introducir H^+ en la estructura que junto con el soporte de óxidos metálicos o ácidos de Lewis permite modular las propiedades ácidas de Brønsted y de Lewis de estos materiales.³⁵⁻³⁷

Se ha utilizado una NH_4 -b-zeolita comercial de Zeolyst con relación $\text{Si}/\text{Al}=20$ para preparar la forma protonada y aplicarla como catalizador.

Materiales modificados

Metales soportados

Si bien los materiales como la montmorillonita y la hectorita deslaminadas, y las zeolitas tienen propiedades muy interesantes tanto ácidas como en cuanto a superficie, por sí solas carecen de la reactividad de los metales en reacciones, por ejemplo, de hidrogenación. Sin embargo, debido a la alta superficie específica de estos materiales, es posible soportar metales sobre éstos confiriendo así una gran dispersión de partículas, lo cual hace que presenten una mayor reactividad que si no estuvieran dispersos.

Uno de los procedimientos para soportar metales en la superficie de un material pasa por la deposición de una sal del metal, con posterior calcinación y reducción con flujo de hidrógeno a alta temperatura. Este procedimiento da lugar a un sólido con una capa de partículas metálicas dispersas sobre éste, que pueden incrementar el área metálica, y por tanto, la actividad catalítica. De este modo se ha preparado y utilizado como catalizadores: níquel, cobre y aleación níquel-cobre soportados sobre hectorita deslaminada.

Acidificación de materiales

El óxido de renio (VII) tiene carácter ácido de Lewis, por lo que se ha utilizado para modificar las propiedades ácidas de un material en concreto, la Montmorillonita K10. A través de un proceso de impregnación con perrenato amónico y posterior calcinación para formar el óxido.

Por otro lado, para aumentar la acidez de Brønsted de un material, uno de los métodos más habituales es la protonación. que consiste en incorporar H^+ en una zeolita o arcilla mediante intercambio catiónico, quedando, por norma general, los protones enlazados a los oxígenos de la estructura. En esta tesis, se ha obtenido la forma protonada de la NH_4 -bzeolita comercial mediante su calcinación a 540°C , y la forma protonada de la hectorita deslaminada y de la fluorohectorita mediante intercambio catiónico con nitrato amónico y posterior calcinación.

Técnicas de caracterización utilizadas

Difracción de rayos X de polvo. (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que se utiliza para determinar la estructura cristalina de un material. Esta técnica se basa en la ley de difracción de Bragg, mediante la cual, tras incidir con rayos X sobre un material ordenado, los rayos se verán difractados en función de la separación entre los planos cristalinos según la ecuación:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

donde d_{hkl} es el espaciado interplanar, λ la longitud de onda de los rayos X y θ el ángulo de incidencia del haz de rayos X. Esto implica que tras difractar en una serie de planos cristalinos los rayos X darán lugar a una serie de puntos determinados conocido como patrón de difracción. (Figura 15). Esta disposición de puntos es exclusiva de cada material ya que depende tanto de la fase cristalina, como de la separación entre capas. De modo que estos patrones de difracción son identificativos de cada compuesto que pueda tener fase cristalina.

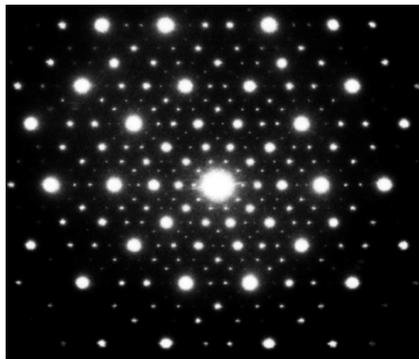


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X

Esto es solo así cuando tenemos una muestra monocristalina, que quiere decir que está compuesta exclusivamente por una sola estructura cristalina perfectamente ordenada. Cuando se trabaja con muestras en polvo estos cristales están orientados al azar lo que da lugar a la creación de conos de difracción, que es lo que realmente se detecta. (Figura 16)

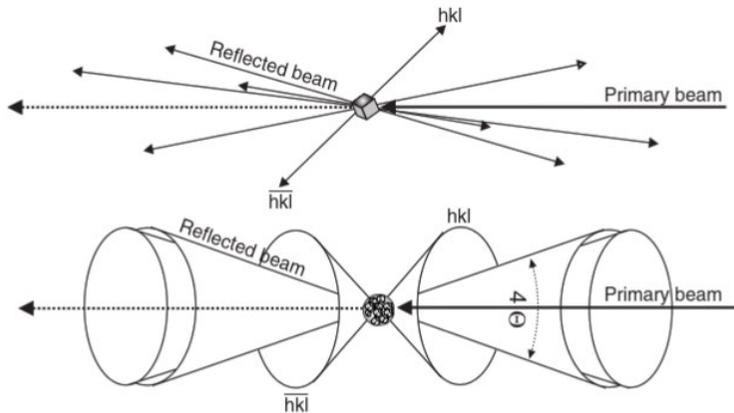


Figura 16. Difracción de monocristal vs difracción en polvo ³⁸

Los resultados obtenidos entonces son anillos de difracción que posteriormente han de ser integrados radialmente para dar lugar a lo que se conoce como difractograma de rayos X.

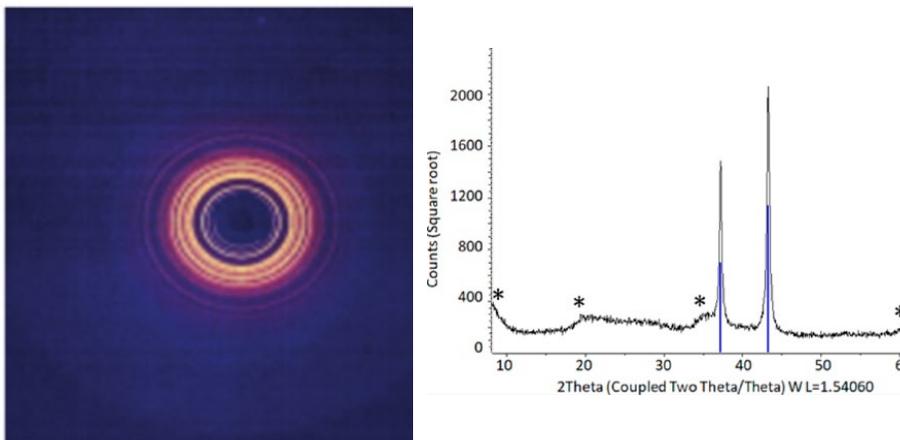


Figura 17. Difracción de Rayos X en polvo. izq: resultado de difracción.
dcha: integración radial que da como resultado un difractograma.

De igual modo que con la difracción en monocristal, cada sólido cristalino tiene un difractograma característico, lo que da lugar a que se puedan crear bases de datos y comparar con ellas para estudiar la composición de nuestras muestras.

Cuanto más grandes sean los cristalitas de la muestra, los picos del difractograma se harán más estrechos por tener una mayor cristalinidad. A menor tamaño de cristalito, más anchos serán. Considerando esta propiedad, y utilizando la ecuación de Scherrer

podemos determinar el tamaño de cristalito utilizando la difracción de rayos X.³⁹

Además, una vez que tenemos todas las fases identificadas, se puede cuantificar mediante el método de Rietveld la proporción de fases que tenemos en nuestro sistema.⁴⁰

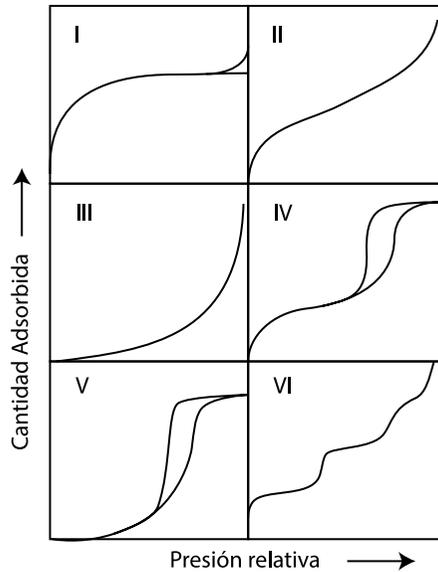
Las medidas se llevaron a cabo en un difractómetro Siemens D5000 (Geometría de paraenfoque Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ) equipado con un monocromador curvo de haz difractado de grafito y rendijas Soller de haz difractado, una rendija receptora de $0,06^\circ$ y contador de centelleos como detector. Las fichas JCPDS empleadas fueron: 01-075-0909(C) para la antofilita, 01-073-5680(N) para la fluorhectorita, 00-003-0168 para la hectorita, 01-007-9326 para el níquel metálico, 00-004-0836 para el cobre metálico, 00-047-1049 para el NiO (bunsenita), 00-048-1548 para CuO (tenorita) y 01-083-3568 para Cu₂O. Se ha determinado el tamaño de cristalito en los precursores catalíticos y catalizadores de Ni, Cu y NiCu soportados sobre hectorita mesoporosa deslaminada preparados.

Fisorción de nitrógeno

La fisorción de nitrógeno es una técnica que permite determinar la porosidad y área superficial de un sólido.

Consiste en adsorber capas de nitrógeno en la superficie del sólido mediante el control de la presión de este gas a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). A posteriori, mediante la desorción se puede estudiar la cantidad de moléculas que quedaron adsorbidas sobre la superficie del material. Considerando el área de la molécula de nitrógeno, a partir del volumen de nitrógeno adsorbido en la monocapa (en contacto directo con el sólido) se puede calcular el área superficial del sólido en cuestión.

Ya que se trata de un proceso isoterma donde solo se varía la presión relativa de nitrógeno, se obtienen "isotermas de adsorción", estas se engloban en seis tipos principales:⁴¹ (Figura 18)



Tipo de isoterma	Características
I	Material microporoso
II	Material no poroso o macroporoso
III	Interacción adsorbato-adsorbente menor que adsorbato-adsorbato
IV	Presenta histéresis. Material mesoporoso
V	Interacción adsorbente-adsorbato débil.
VI	Adsorción multicapa

Figura 18. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC y sus principales características

Los datos obtenidos en este tipo de técnica son tratados mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Consiste en una linealización de los datos de presiones mediante el modelo:

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

Donde V es la cantidad absorbida a una determinada presión relativa P/P₀ y V_m es el volumen de monocapa y el valor de C está relacionado con el calor de absorción de la primera monocapa.

Una vez con el volumen de monocapa calculado el área superficial se calcula mediante la ecuación:

$$A_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

Donde N_A es el número de Avogadro, A_m es el área que ocupa una molécula de nitrógeno adsorbida (0.162 nm² a 77 K) y M es la masa de la muestra.

Se ha utilizado para estas medidas un equipo de fisorción Quadrasorb Surface Analyzer de la marca Quantachrome.

Todas las muestras se desgasificaron al vacío a 110 °C durante 12 h antes de las mediciones. Las áreas superficiales específicas se determinaron a partir del método BET. La distribución del tamaño de los poros se predijo a partir del ala de desorción de la isoterma aplicando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Aplicamos este método para hallar el área superficial de la Li-fluorohectorita, Na-hectorita deslaminada, la beta-zeolita y montmorillonita K10. También se usó para medir el tamaño de poro de la Li-fluorohectorita.

Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC)

La capacidad de intercambio catiónico (Cation Exchange Capacity, CEC) es la cantidad de cationes que puede intercambiar un material. Estos cationes deben ser por lo tanto lábiles así que se identifican con los que están en posiciones externas de la estructura, ya sea interlaminares en el caso de arcillas o en los canales/cavidades en el caso de las zeolitas.

Esta propiedad se ha medido utilizando el método descrito por Bergaya y Vayer en 1997.⁴² Midiendo la concentración de la disolución de [Cu(etilendiamina)]₂²⁺ resultante mediante espectroscopía UV-Vis a una longitud de onda de 546 nm.

Esta técnica se utilizó en la Li-fluorohectorita, Na hectorita deslaminada y la zeolita H-beta.

Microscopía Electrónica de Barrido- SEM-EDX

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica de microscopía de alta resolución que utiliza electrones para formar las imágenes en lugar de rayos de luz.

Estos electrones son acelerados mediante un campo eléctrico y finalmente chocan con la partícula en observación, rebotan y son observados por un detector.

Los electrones sufren muchas interacciones con la muestra al chocar, pueden sufrir un rebote elástico, pueden perder cierta energía al chocar, pueden arrancar electrones secundarios de la muestra y producir rayos X, etcétera.

La observación de los rayos X producidos es uno de los métodos más utilizados para obtener imágenes. Se puede aprovechar esta emisión de rayos X para determinar la composición de las muestras mediante espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX).

Esta técnica permite el mapeado de los distintos elementos que forman una muestra. Pudiendo observarse la posición en la que se encuentran los elementos, así como la cantidad relativa que hay de cada una de éstos dentro del área muestreada.⁴³ (Figura 19)

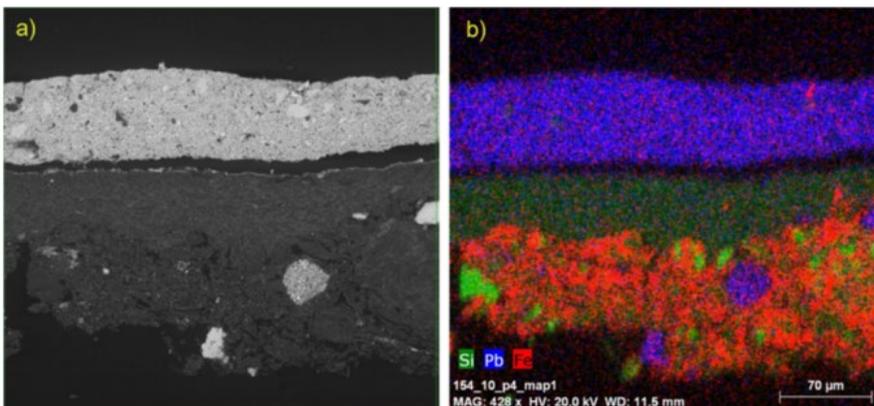


Figura 19. Muestra ejemplo de una imagen de SEM y a la derecha mapeado mediante EDX.

Esta técnica se llevó a cabo usando un microscopio electrónico JEOL 6400 (resolución de 3,5 nm a 20 kV) acoplado a un espectrómetro de

dispersión de energía de rayos X (Inca-Energy, Oxford Instruments) y un detector Si(Li) con una resolución de 1.38 eV. Se utilizó para comprobar la dispersión de partículas de níquel y cobre soportadas en la muestra de hectorita deslaminada con níquel y cobre soportados en proporción 1:1 (NiCu-DH).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se fundamenta en el bombardeo de un material con un haz de electrones de alta energía. Esto permite obtener imágenes de una elevada resolución, de alrededor de 0,2 nm ya que estos son capaces de interactuar con partículas de tamaño más pequeño que otros microscopios ópticos. En la (Figura 20) se puede ver un esquema de este sistema.

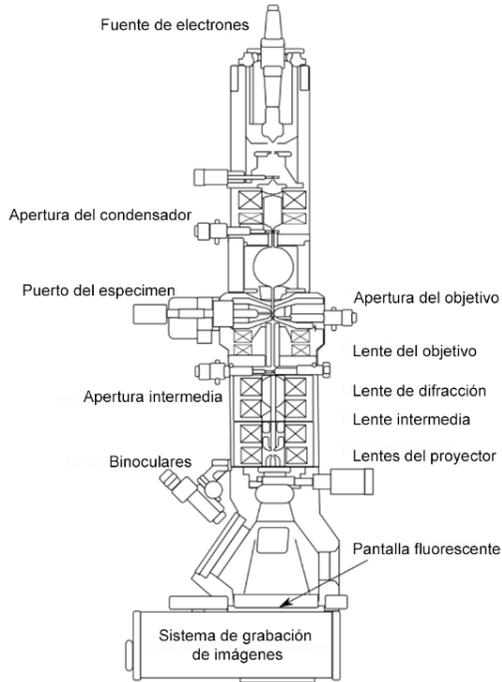


Figura 20. Esquema de un microscopio de transmisión electrónica

Esto se debe a que la longitud de onda del haz de electrones es significativamente menor que la longitud de onda de la luz, haciendo posible la interacción con partículas de menor tamaño.

Los electrones interactúan con una capa fina del material, generalmente de menos de 100nm de grosor, y al atravesarlo un sensor, generalmente fluorescente, es capaz de detectar los haces que han atravesado. De este modo el resultado de una observación por TEM es similar a la sombra proyectada por el material sobre la superficie del sensor.

Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada se utiliza para determinar la cantidad de materia reducible, utilizando una mezcla de hidrógeno-argón, presente en un material, así como la reducibilidad de éstos en función de la temperatura. Este procedimiento se lleva a cabo mediante una termobalanza, un equipo que mide la variación de masa con mucha precisión mientras se calienta la muestra. Durante el calentamiento de la muestra la masa del material varía, por norma general las reacciones llevadas a cabo en termobalanzas producen gases (liberación de H₂O, combustiones, ...), lo que hace que la muestra pierda peso a medida que se calienta. (Figura 21) Conociendo las moléculas que se pierden en cada proceso, y la masa inicial de muestra, pueden calcularse, por ejemplo, porcentajes relativos de pérdida de cada compuesto.

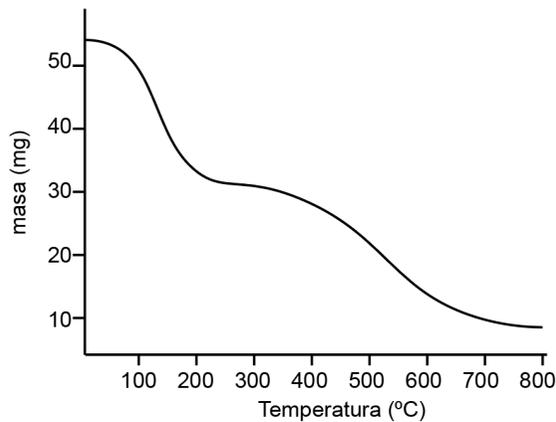
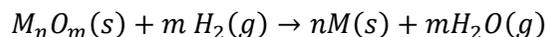


Figura 21. Ejemplo de un termograma.

En el caso de óxidos metálicos se puede utilizar esta técnica, haciendo circular hidrógeno/argón, para conocer la temperatura a la que comienzan los procesos de reducción, así también se puede conocer, por la diferencia de masas, la cantidad de óxido que había inicialmente en la muestra.



En la muestra sólida pasamos de tener óxido metálico a metal en su forma reducida, esta pérdida de peso de oxígeno detectada supone el punto en el que se comienza a reducir la muestra. Si la reducción

comienza a temperaturas más bajas indicaría una mayor facilidad de reducción del material, mientras que temperaturas más altas indican óxidos más estables frente a las reducciones.

Los estudios de redubilidad de los precursores catalíticos de níquel, cobre y níquel-cobre se realizaron con un equipo Autochem AC2920 Micrometric equipado con un detector de conductividad térmica.

Valoración potenciométrica

Para la determinación de la cantidad de centros ácidos de Brønsted en los materiales ácidos preparados, se realizó un intercambio con NaCl 2 M poniendo 0.2 g del material en agitación durante 24 h. Una vez los protones se intercambiaron, la solución resultante se valoró con NaOH 0.01 M.

Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción a temperatura programada es una técnica fundamentada en la quimisorción de un gas en un material. A posteriori el material se calienta y se observa mediante un detector a qué temperatura se desorbe dicha molécula.

El detector en cuestión puede ser un TCD (detector de conductividad térmica) o un espectrómetro de masas, que además aporta información de cuál es la especie química desorbida.

De esta manera se puede estudiar la fuerza relativa de las interacciones que tiene en el material. En caso de utilizar gases básicos como podría ser el NH_3 , el resultado del TPD nos aporta información sobre la fuerza de los centros ácidos del material.

Con este objetivo utilizamos un TPD modelo AC2920.

De esta manera la acidez superficial de la H-b-zeolita, Na-hectorita mesoporosa deslaminada, H-hectorita mesoporosa deslaminada, Li-fluorhectorita y H-fluorhectorita se determinó mediante NH_3 -TPD.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica que nos permite identificar y cuantificar elementos a nivel superficial. Al irradiar una muestra con rayos X, los electrones internos de los elementos pueden ser arrancados. Estos electrones emitidos son detectados por un espectrómetro que calcula la velocidad de éstos, y con ello su energía cinética.

A posteriori, si conocemos la energía que irradiamos con los rayos X, $h\nu$, y la energía cinética con la que ha sido emitido el electrón, podremos calcular la energía de enlace que tenía en el átomo inicialmente ya que:

$$h\nu = E_{enlace} + E_c$$

Como cada elemento posee unas energías características, de este modo se puede determinar qué elementos hay presentes en cada muestra, así como su abundancia relativa.

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se utilizó para la caracterización superficial de los precursores y catalizadores con especies metálicas soportadas en arcillas. Se realizó con un sistema SPECS equipado con una fuente de ánodo de Al XR50 operada a 150 W y un detector Phoibos MCD-9. La presión en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10^{-7} Pa. El área analizada fue de aproximadamente 2 mm x 2 mm. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 25 eV y el paso de energía se fijó en 0,1 eV. Las muestras en polvo se prensaron para obtener gránulos autoportantes. El procesamiento de datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., Reino Unido). Los valores de energía de enlace (BE) se referenciaron al pico de C1s en BE = 284,8 eV.

Las fracciones atómicas se calcularon utilizando áreas de pico normalizadas a partir de los parámetros de adquisición después de la resta de fondo, factores de sensibilidad experimentales y factores de transmisión proporcionados por el fabricante.

Revalorización de biomasa para la obtención de productos de valor añadido

Transformación catalítica de xilosa

Obtención catalítica de furfural

Antecedentes.

Desde finales de 1970 – principios de los 1980 se empezó a trabajar en la obtención de productos de alto valor añadido a partir de la biomasa puesto que empezaba a preocupar el hecho de que se terminaran los combustibles fósiles.^{44,45}

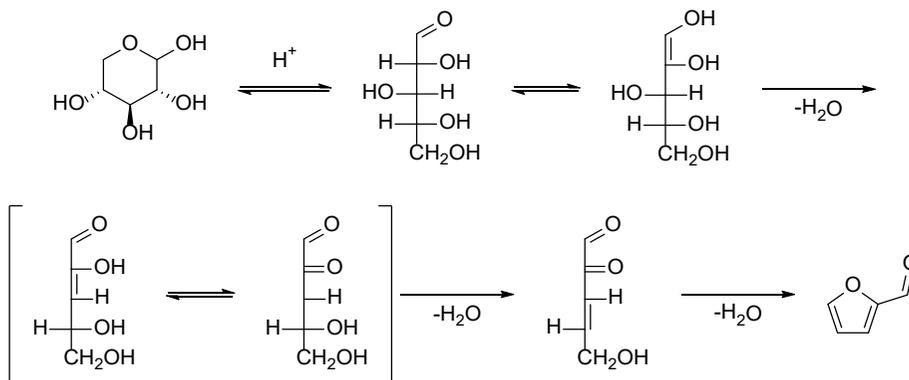
Sin embargo, algunos de los métodos, tanto los primeros como algunos más recientes, utilizan condiciones muy drásticas. En 2019, Chen y colaboradores publicaron la obtención de furfural a partir de celulosa mediante procesos de pirólisis usando temperaturas entre 350 y 750 °C.⁴⁶ Propusieron un mecanismo en el que la acidez convertía los monómeros de glucosa (6 átomos de carbono) en azúcares deshidratados y a posteriori éstos crackeaban a altas temperaturas para dar furfural (5 átomos de carbono).

En concreto, una de las fracciones de la biomasa, la hemicelulosa está formada por monómeros de xilosa que ya tienen 5 átomos de carbono. Por lo que utilizando esta fracción sería posible evitar la etapa de crackeo y reducir, por lo tanto, el consumo energético.

En varios trabajos se observó que el polímero de hemicelulosa podía romperse en sus monómeros mediante tratamiento en medio ácido, y a su vez se vio que la acidez era capaz de promover la deshidratación. En este contexto, la catálisis podría ser un buen aliado, tratando de promover la deshidratación reduciendo las temperaturas del proceso. Por lo que resulta de crucial interés estudiar qué tipos de catalizadores y condiciones son las que mejor funcionan para esta reacción.

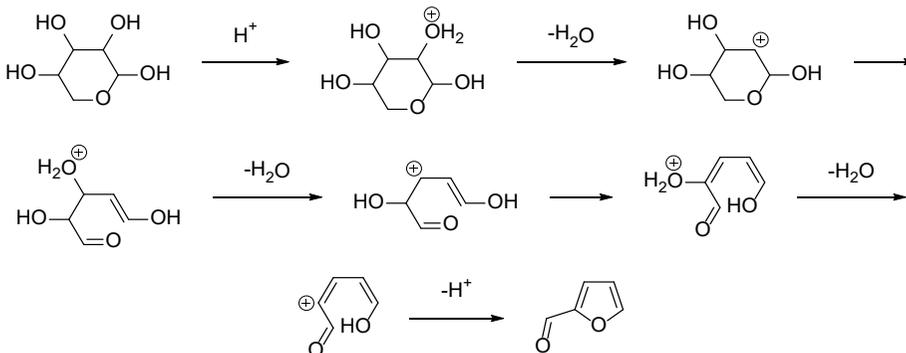
A pesar de que el mecanismo de la reacción no está totalmente claro hay dos propuestas principales.

La primera plantea que la obtención de furfural pasa por el intermedio 1,2-enediol (Esquema 1), siendo ésta la etapa limitante. La presencia de haluros como Cl^- y Br^- pueden mejorar significativamente la velocidad de enolización y las consecuentes deshidrataciones en medio ácido.⁴⁷



Esquema 1. Mecanismo de deshidratación acíclica de la xilosa a furfural

La segunda propuesta de mecanismo considera una deshidratación cíclica (Esquema 2).⁴⁸ En este caso el oxígeno que se protona en primer lugar es el que está en C2. La reacción comienza con el azúcar en forma cíclica. Tan solo es tras la segunda deshidratación cuando se abre el ciclo para dar lugar al reordenamiento y la formación del furano.



Esquema 2. Deshidratación cíclica de xilosa a furfural

A parte de estas propuestas de mecanismos también existen otras propuestas como algunos investigadores que sugieren que el ciclo no se llega a abrir en ningún momento.⁴⁹

Choudhary y colaboradores publicaron que la deshidratación de pentosas depende de la estructura molecular de éstas, indicando que la xilulosa se deshidrata más rápido en medio acuoso cuando se trata con un ácido de Brønsted. Sin embargo, los ácidos de Lewis favorecen la isomerización de otras pentosas como la xilosa o de la lixosa a xilulosa. De modo que, en este caso, una combinación adecuada de distintos tipos de acidez puede dar lugar a una mayor formación de furfural que aquellas síntesis sin ácido de Lewis ya que la etapa lenta (la deshidratación) se ve fuertemente acelerada al isomerizarse a xilulosa.⁵⁰

Como se puede observar en ambos mecanismos es imprescindible una catálisis ácida, por lo que se han llevado a cabo diferentes pruebas, con diferentes tipos de catalizadores, por ejemplo, en cuanto a catálisis homogénea se han hecho pruebas a diferentes temperaturas entre 100-240 °C utilizando ácido clorhídrico,⁵⁰⁻⁵² sulfúrico,^{53,54} ácidos de Lewis como AlCl_3 ,⁵⁵⁻⁵⁷ y también se han hecho pruebas con biomasa como por ejemplo linaza o paja de trigo.⁵⁸ Los resultados frecuentemente superan el 69% de rendimiento.

Es cierto que en estas condiciones se han obtenido buenos resultados, sin embargo, el principal problema de la catálisis homogénea es la posterior separación del catalizador y aislamiento del producto. Generalmente conduce a un mayor volumen de residuos, y es en ese punto donde entra la catálisis heterogénea, en la que puede recuperar el catalizador fácilmente mediante filtración.

Esta catálisis también reduce la corrosión de los equipos y permite la reutilización de los catalizadores, haciendo que los procesos sean, en su conjunto, más económicos. En este ámbito se han publicado los siguientes trabajos más representativos:

Tabla 2. Algunos resultados de catálisis heterogénea en la obtención de furfural usando xilosa como reactivo de partida.

	Catalizador	Condiciones reacción	Disolvente	Conv. (%)	Rend furfural (%)	Ref.
1	nitruro de carbono grafitico sulfonado (50 mg)	100 °C 30 min	H ₂ O		95	59
2	nitruro de carbono grafitico sulfonado (50 mg)	100 °C 25 min	DMSO		95	59
3	palygorskita sulfonada (50 mg)	180 °C 60 min	GVL/H ₂ O	90.6	87	60
4	composite de fosfato de estaño (IV) en MIL-101 (0.1g)	150 °C 3 h	Tolueno H ₂ O	93.2	86.7	61
5	espumas sulfonadas con acidez equivalente a H ₂ SO ₄ 0.1M (0.1 M centros ácidos)	170 °C 10 min	Tolueno H ₂ O		70-80	62
6	carbón sulfonado (0.2 g)	170 °C 30 min	GVL		78.5	63
7	carbón sulfonado (50 mg)	170 °C 3 h	GVL/H ₂ O	99.5	75.1	64
8	Nb ₂ O ₅ (100 mg)	120 °C 3 h	Tolueno H ₂ O	>99	72	65
9	Sn _{0.625} Cs _{0.5} PW 80 mg	200 °C 3 h	DMSO H ₂ O	98	63	66
10	MOF MIL-101(Cr) funcionalizado con octadeciltriclorosilano 200 mg	170 °C 3 h	Tolueno H ₂ O	94.6	62.6	67

DMSO: dimetilsulfóxido; GVL: γ -valerolactona.

En estos resultados se pueden encontrar desde carbones hasta MOFs en los cuales hay presencia de ácidos de Brønsted y/o Lewis, obteniéndose buenos resultados, con las ventajas antes mencionadas con respecto a la catálisis homogénea.

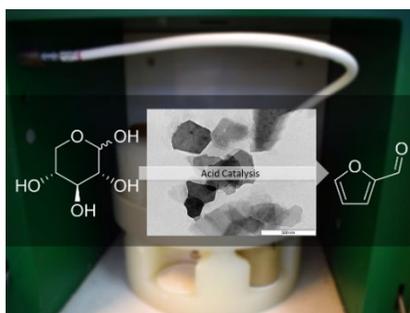
En diversos de los previamente mencionados artículos se justifica la deshidratación por una primera catálisis ácida de isomerización con una

posterior deshidratación consecutiva que daría lugar al furfural. En la gran mayoría de casos tenemos materiales sulfonados que aportan una fuerte acidez de Brønsted, aunque también vemos que se utilizan catalizadores con acidez de Lewis como el pentóxido de niobio. En entradas como la 4 o la 9 utilizan catalizadores con acidez mixta de Brønsted y Lewis.

Uno de los principales limitantes de la producción de furfural es, en primer lugar, la alta reactividad de este compuesto, que desemboca en una pérdida de rendimiento debido a reacciones paralelas como la formación de huminas. Por otro lado, se debe reducir el uso de ácidos minerales debido a la corrosión y contaminación que produce junto con la dificultad en la regeneración de los catalizadores y el coste que conlleva. Y por último se debe mejorar la conversión de los productos obtenidos de biomasa, así como la selectividad a furfural.

Se puede ver que en algunos experimentos se utiliza una mezcla de disolventes, como por ejemplo tolueno:H₂O. Esto es así porque el furfural formado puede reaccionar con agua para dar reacciones indeseadas, de modo que, extrayéndolo del medio de reacción mediante el uso de un codisolvente en algunos casos muestra mejoría en cuanto a selectividad a furfural.

Producción de Furfural Asistida por Microondas Utilizando Como Catalizadores Hectoritas y Fluorohectoritas.



Resumen

Se ha publicado que el uso del calentamiento por microondas, junto con la presencia de codisolventes, mejora la eficiencia de la producción de furfural a partir de biomasa. Los catalizadores ácidos sólidos pueden ser una buena alternativa a los ácidos minerales, ya que pueden prevenir la corrosión y pueden reutilizarse. Sin embargo, se debe minimizar la formación de huminas. Se han sintetizado y probado varias hectoritas deslaminadas y fluoradas, con diferentes tipos y concentraciones de centros ácidos, como catalizadores para la producción de furfural a partir de xilosa comercial y de un extracto ácido de biomasa obtenido a partir de cáscaras de almendras. Se ha desarrollado una nueva metodología para preparar fluorohectorita cristalina a 800 °C en tan solo 3 h. La presencia de F incrementó significativamente el grado de acidez en la fluorohectorita protonada (H-FH) teniendo en cuenta su alta temperatura de desorción del amoníaco (721 °C). Además, esta muestra tenía una acidez total catorce veces mayor por m² que el catalizador ácido H-βeta de referencia. H-FH fue el catalizador más eficiente en tiempos de reacción cortos (1 h) para la transformación de xilosa a furfural bajo microondas usando tolueno como codisolvente, independientemente de si la xilosa era comercial (rendimiento de furfural del 20%) o un extracto de cáscaras de almendra (60% de rendimiento de furfural). Sin embargo, la acidez del extracto afectó la estructura y composición de la fluorohectorita.

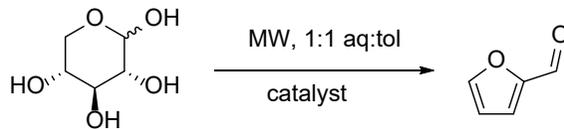
Introducción

La fuerte dependencia de la sociedad del petróleo, junto con su riesgo de agotamiento, hace que los científicos se centren en la investigación de nuevos recursos a partir de los que se puedan obtener productos químicos. Uno de los objetivos más desafiantes de los químicos actuales es mejorar la producción de furfural a partir de biomasa lignocelulósica renovable. El furfural se considera un componente importante en la industria química, ya que se puede utilizar para la síntesis de una amplia gama de productos químicos.⁶⁸

El furfural se puede obtener mediante hidrólisis y posterior deshidratación del xilano existente en grandes cantidades en la hemicelulosa. Los recursos de biomasa más habituales son los residuos agrícolas con alto contenido de hemicelulosa, como mazorcas de maíz, salvado de avena, salvado de trigo, etc.⁶⁹ La producción actual de furfural a partir de biomasa es del orden de 105 toneladas al año.⁷⁰ La producción de almendras tiene un importante impacto en la agricultura local de la zona de Tarragona (Cataluña). Suelen comercializarse sin cáscara, la cual se quema. Sin embargo, considerando que el contenido en hemicelulosa de la cáscara de almendra es de alrededor del 30%⁷, nos proponemos revalorizar este residuo de biomasa mediante la producción de furfural.

Los centros ácidos de Brønsted juegan un papel crucial en la deshidratación de la xilosa hacia furfural (Esquema 3), pero una acción cooperativa de los centros ácidos de Lewis y Brønsted también mostró un efecto positivo.^{71,72} Por otro lado, debe evitarse la formación de huminas, a partir de reacciones de condensación secundaria con furfural, para aumentar el rendimiento de furfural.¹² Estas reacciones secundarias también pueden ser catalizadas por los centros ácidos de Lewis y Brønsted, pero con una mayor contribución de los centros ácidos de Lewis.⁷¹ Los procesos actuales para la obtención de furfural emplean ácidos minerales (H_2SO_4 , H_3PO_4 ,...) como catalizadores generando resultados en inconvenientes medioambientales por corrosión del sistema catalítico y baja recuperabilidad del catalizador. Esto, junto con las altas temperaturas de reacción utilizadas,⁷ hace que este método sea contaminante y caro. Además, los rendimientos

actuales de furfural con estos sistemas homogéneos son relativamente bajos (<60%).¹² Por otro lado, se han implementado catalizadores ácidos sólidos para la producción de furfural en los últimos años, considerando aspectos ambientales y económicos.^{73,74} Los catalizadores ácidos sólidos, incluidas zeolitas, materiales MCM funcionalizados con ácido, heteropoliácidos, zirconia sulfatada, titanato exfoliado, niobato, etc., exhibieron una producción de furfural más alta que los catalizadores homogéneos con la ventaja de que también se recuperan fácilmente.^{69,75-77}



Esquema 3. Esquema general para la producción catalítica de furfural a partir de xilosa

Se han propuesto diferentes estrategias en la bibliografía para mejorar el rendimiento de la reacción. El uso de microondas para aumentar la eficiencia de calentamiento y el uso de co-disolventes orgánicos con agua para favorecer la extracción de furfural y evitar reacciones de condensación mejoraron los resultados catalíticos.⁷⁸⁻⁸⁷ Cuando se utilizan catalizadores homogéneos, el efecto de las microondas sobre el aumento del rendimiento de furfural parece estar más relacionado con la eficiencia del calentamiento que con la acción directa de las microondas sobre la reacción.⁸⁸ Sin embargo, la interfaz sólida de los catalizadores sólidos podría absorber microondas, resultando en una acción positiva sobre la cinética de la reacción de deshidratación.⁸⁹ En cuanto al uso de codisolventes, tales como tolueno, ciclopentilmetiléter o dimetilsulfóxido,⁸⁰ el tolueno condujo a los mejores resultados, considerando su precio y disponibilidad

Existen pocas referencias sobre el uso de arcillas para la transformación de xilosa en furfural.^{90,91} Estos materiales tienen propiedades interesantes que deben tenerse en cuenta. Las hectoritas son arcillas clasificadas como filosilicatos 2:1 y están incluidas en el grupo de esmectitas trioctaédricas, con fórmula $M^{n+}_{x/n} [(Mg_6 - xLi_x)Si_8O_{20}(OH)_4]$. La estructura laminar de las hectoritas tiene dos capas tetraédricas (Si^{4+}) y una capa hoja central de sitios octaédricos (Mg^{2+} y Li^+). La carga laminar negativa generada por la sustitución parcial de Mg^{2+} por Li^+ en la capa octaédrica es neutralizada por la

presencia de M^{n+} cationes en el espacio interlamilar. Cuando M^{n+} es un H^+ , la arcilla resultante tiene acidez de Brønsted. La acidez de las hectoritas podría mejorarse (a) mediante deslaminación, para tener una mayor accesibilidad a los centros ácidos,⁹² y (b) por la sustitución de los grupos $-OH$, que definen la capa O_h , por $-F$. Este átomo, al ser más electronegativo, puede aumentar la fuerza de la acidez de Lewis o Brønsted de los átomos de la hectorita (Mg^{2+} , Li^+ y M^{n+}) y, por tanto, se puede esperar una mejora de la catálisis ácida en la deshidratación de *l*xilosa.

En un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación se prepararon preparamos hectoritas deslaminadas.³¹ Sin embargo, la síntesis de fluorohectoritas. $M^{n+}_{x/n} [(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}F_4]$ no es trivial, porque en la sustitución $-OH$ por intercambio aniónico en esmectitas es difícil no sufrir cambios en la estructura. La fluoración de bentonita utilizando un reactivo de fluoración suave (HPF_6) produjo una modificación sustancial de su composición química, con una disminución de la relación Si/Al de alrededor del 60%.³¹ Por tanto, para mantener la estructura, los átomos de flúor deben incorporarse durante la síntesis. La información relativa a la preparación de las fluorohectoritas es bastante escasa en la bibliografía. Los métodos descritos implican el uso de muy altas temperaturas de síntesis muy altas, por ejemplo, a 1350 °C durante 10 min,⁹³ o temperaturas de alrededor de 800-850 °C con dos rutas diferentes de síntesis: en estado sólido a 800 °C y en fase líquida a 850 °C, temperatura por encima del punto de fusión del fluoruro de litio.

En este trabajo proponemos dos estudios principales: la optimización de la metodología de síntesis para la obtención de fluorohectoritas, y el estudio del comportamiento catalítico de varias hectoritas con diferente acidez para la producción de furfural a partir de soluciones acuosas de *x*ilosa mediante calentamiento por microondas y utilizando tolueno como codisolvente. Las hectoritas deslaminadas (Na^+ y H^+) y las fluorohectoritas (Li^+ y H^+) fueron probadas como catalizadores y comparadas con un catalizador de referencia, zeolita H-beta. Como reactivos para su comparación se usó *x*ilosa comercial y soluciones de *x*ilosa obtenidas a partir de cáscaras de almendras.

Experimental

Se ha desarrollado un nuevo método para la síntesis y purificación de fluorohectoritas. Se prepararon hectorita deslaminada, hectorita deslaminada protonada y fluorohectorita protonada y se compararon con beta-zeolita protonada para la reacción catalizada por centros ácidos estudiada.

Materiales

MgO, SiO₂ y xilosa fueron suministrados por Sigma Aldrich, LiF por AcrosOrganics, MgF₂ por Alfa Aesar y H₂SO₄, butanol y tolueno por Scharlau. La zeolita NH₄β fue suministrada por zeolyst, el NH₄NO₃ por Carlo Erba y el etanol por Panreac Applichem. El polvo de cáscaras de almendras se obtuvo de la Cooperativa UNIO de Reus (Tarragona).

Preparación de fluorohectorita.

Se sintetizaron varias fluorohectoritas de litio de acuerdo con el método de Barrer y Jones quienes utilizaron dos rutas principales como se comentó anteriormente.²⁸ Así, preparamos dos grupos de fluorohectoritas: un grupo mediante reacción en estado sólido a 800 °C y el otro grupo mediante reacción en fase líquida a 850 °C.

El grupo de fluorohectoritas preparado a 800 °C (FH800s), con fórmula Li_{0.7} [(Mg_{5.3}Li_{0.7}) Si₈O₂₀F₄], se sintetizó mezclando SiO₂ sinterizado, MgO sinterizado, LiF comercial y MgF₂ comercial en una relación molar de 8:4:2:2, respectivamente. El MgO y SiO₂ sinterizados se obtuvieron calentando sus correspondientes compuestos comerciales a 800 °C durante 1 h en un horno de mufla convencional. Para el grupo de muestras preparadas a 850 °C (FH850ns), se mezclaron LiF comercial, MgO comercial y SiO₂ comercial en una mezcla de relación molar 12:4:8, respectivamente, para obtener fluorohectoritas con fórmula Li_{1.16} [(Mg_{4.84}Li_{1.16}) Si₈O₂₀F₄]. Para todos los casos, la mezcla se homogeneizó siguiendo una secuencia de diferentes métodos: molienda, suspensión en acetona en baño de ultrasonidos (Selecta) durante 20 min, y finalmente evaporación del solvente y secado del sólido en estufa a 80 °C durante la noche. El sólido resultante se calentó a continuación en un horno mufla convencional a 850 °C u 800 °C a diferentes tiempos de reacción para estudiar su evolución de la reacción (3, 6, 12 y 24 h a 800 °C y 0,5, 1 y 2 h a 850 °C).

Se purificó la muestra que presentó la mayor cantidad de fase de fluorohectorita. Para ello, se suspendió el sólido en agua y se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente. Finalmente, la suspensión se centrifugó a 600 rpm durante 6 min, la fase líquida se volvió a centrifugar a 4000 rpm durante 30 min, y el sólido obtenido se almacenó y caracterizó. La fluorohectorita purificada se llamará Li-FH.

Preparación de catalizadores

La hectorita deslaminada con Na^+ (Na-DH) se sintetizó siguiendo un método desarrollado previamente por nuestro grupo de investigación utilizando cloruro de trimetildodecilamonio como plantilla.³¹

La hectorita deslaminada H^+ (H-DH) y la fluorohectorita H^+ (H-FH) se prepararon mediante intercambio iónico de Na-DH y Li-FH sintetizados previamente, respectivamente, con una solución acuosa de NH_4NO_3 1 M mediante reflujo durante 1 h. Luego, la suspensión se centrifugó y el sólido resultante se calcinó a 540 °C durante 3 horas y se almacenó.

Se obtuvo zeolita Beta protonada (H- β) a partir de la calcinación de zeolita β - NH_4^+ comercial a 540 °C durante 2 h.

Técnicas de caracterización y análisis

Los valores de la capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.) se determinaron según lo publicado por Bergaya y Vayer (1997).⁴² Las muestras se secaron durante la noche a 200 °C antes de la medición. Para las muestras preparadas con plantilla, dado que el procedimiento de calcinación utilizado para eliminar la plantilla implica la descomposición del catión interlamina NH_4^+ , antes de la medición del C.E.C., las muestras se sometieron a un intercambio iónico con una solución saturada de NaCl durante 36 h, se lavaron varias veces con agua desionizada y se secaron.

El área superficial se midió mediante fisiorción de nitrógeno utilizando un equipo Quadrasorb SI. Las muestras se desgasificaron a vacío a 110 °C durante 12 h antes de las medidas. El área específica se determinó por el método BET, y la distribución de poros se predijo a partir de la rama de desorción de la isoterma aplicando el método BJH.

Los patrones de DRX (difracción de rayos X) se obtuvieron usando un difractor Siemens D5000 (geometría de parafocusing Bragg-

Brentano y goniómetro vertical θ - θ) equipado con un monocromador de haz difractado de grafito curvo y rendijas de Soller de haz difractado, una rendija receptora de 0.06° y contador de centelleo como detector. El rango de difracción angular de 2° estaba entre 2° y 70° . La muestra se colocó sobre un portamuestras de Si (510). Los datos se recopilaron con un paso angular de $0,05^\circ$ a 3 s por paso y rotación de la muestra. La radiación de $\text{CuK}\alpha$ se obtuvo de un tubo de rayos X de cobre que funcionaba a 40 kV y 30 mA. Los archivos JCPDS utilizados para la identificación de las fases cristalinas fueron 01-075-0909 (C) para antofilita y 01-073-5680 (N) para fluorohectorita.

La acidez superficial total de las muestras se determinó mediante NH_3 -TPD realizado en un aparato AC2920. En un experimento típico, se cargaron aproximadamente 0,2 g de muestra tamizada en un tubo de cuarzo en forma de U y se sometió a un pretratamiento de la superficie bajo un flujo de He a 350°C durante 1 h. Luego se enfrió a 100°C y se saturó con NH_3 puro durante 30 min. El NH_3 físicamente adsorbido se eliminó purgando la muestra con He puro durante 30 min. Después de eso, la muestra se calentó de 100 a 800°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La desorción de NH_3 se controló con un detector de TCD. El área de los picos de TPD se correlacionó con la cantidad de NH_3 desorbido sobre la base del experimento de inyección de NH_3 por pulsos. La acidez superficial total se calculó a partir de la cantidad de amoníaco desorbido.

Se obtuvieron micrografías electrónicas de transmisión (TEM) de las muestras con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1011 operando a un voltaje de aceleración de 100 kV y aumento de 80 k. Las muestras se prepararon dispersando 0,1 mg de arcilla en 50 μL de etanol y aplicando una gota de la suspensión resultante sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono.

Se realizó espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) de fluorohectorita en un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM6400, que operaba a un voltaje de aceleración de 15 kV y distancias de trabajo de 15 mm. Todas las muestras se cubrieron con una capa de grafito y el tiempo de acumulación fue de 120 s. Se cuantificaron los contenidos superficiales de Si, Mg y F.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), que se utilizó para la caracterización superficial de las fluorohectoritas, se realizó con un sistema SPECS equipado con una fuente de ánodo de Al XR50 operada a 150 W y un detector Phoibos MCD-9. La presión en la

cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10^{-7} Pa. El área analizada fue de aproximadamente 2 mm x 2 mm. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 25 eV y el paso de energía se fijó en 0.1 eV. Las muestras en polvo se prensaron para obtener gránulos autoportantes. El procesamiento de datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., Reino Unido). Los valores de energía de enlace (BE) se referenciaron al pico de C1s en BE = 284.8 eV. Las fracciones atómicas se calcularon utilizando áreas de pico normalizadas a partir de los parámetros de adquisición después de la resta de la línea base de la señal, factores de sensibilidad experimentales y factores de transmisión proporcionados por el fabricante.

La cromatografía de gases se realizó en un equipo Shimadzu GC-2010 utilizando una columna SupraWAX280 de 60 m, y siguiendo el siguiente programa de temperatura en el horno (2 min a 100 °C; 10 °C/min hasta 250 °C y 6 min a 250 °C) para la identificación del furfural.

Extracción de xilosa de la biomasa.

Se suspendieron 5 o 15 g de cáscaras de almendras molidas en 50 mL de solución de H₂SO₄ al 1% (m/v) bajo agitación magnética en un reactor de teflón de microondas. Luego, la mezcla de reacción se calentó utilizando microondas a 120 °C durante 1 h. El equipo de microondas utilizado fue un Milestone Ethos Touch control laboratory que trabaja a una frecuencia de 2.45 GHz y está equipado con un controlador de temperatura. La radiación microondas se programó para trabajar a un máximo de 400 W. El producto sólido se filtró y la fase líquida se almacenó como “extracto” en el frigorífico. Las concentraciones promedio de xilosa para ambas soluciones de extracto fueron 12 g/L para el extracto de 5 g y 36 g/L para el extracto de 15 g. La concentración de xilosa se determinó mediante cromatografía HPLC con un detector RI utilizando una columna Rezex RHM-Monosacáride H+ (8%).

Reacción catalítica.

Se agregaron 25 mL de extracto o de soluciones acuosas de xilosa junto con 25 mL de tolueno a un reactor de teflón de microondas de 100 mL. A continuación, se añadió a la mezcla líquida el catalizador correspondiente en una proporción de 6,24 g de catalizador por litro de solución acuosa. El reactor cerrado se calentó en microondas (400 W)

a diferentes temperaturas (120, 140, 160 y 180 °C) durante diferentes tiempos (1, 2, 4 h). Finalmente, las diferentes fases obtenidas se filtraron y analizaron por cromatografía de gases. El tiempo de retención del furfural fue de 12.1 min.

El rendimiento de furfural se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{moles de furfural obtenidos}}{\text{moles de furfural teóricos}} \cdot 100$$

Cuando se utilizó extracto de biomasa como reactivo, se calcularon los moles teóricos de furfural asumiendo el valor medio de xilosa para cada extracto individual.

Resultados y discusión

Preparación de fluorohectoritas

Nuestro primer intento de reproducir los resultados de Barrer y Jones²⁸ consistió en realizar la síntesis utilizando reactivos comerciales. El difractorama de la muestra preparada a 800 °C durante 24 h mostró una mezcla compleja de fases cristalinas, que se identificaron como cuarzo, silicatos de magnesio y silicatos de litio. Por el contrario, la fase fluorohectorita se obtuvo junto con cuarzo, antofilita ($Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$) y algunas otras fases para la muestra preparada a 850 °C durante 2 h. La presencia de altas cantidades de cuarzo en ambas muestras se explica por la mezcla no homogénea de los reactivos. Estos resultados no concuerdan con los reportados previamente en la bibliografía.²⁸

Para mejorar la síntesis se decidió aumentar la homogeneidad del sólido mezclando los reactivos sólidos de partida, triturando y suspendiendo la mezcla sólida resultante en unos mililitros de acetona, luego se sometió la suspensión a un baño de ultrasonidos durante 20 min y finalmente, se evaporó el disolvente. Con este procedimiento, la fase de fluorohectorita aumentó significativamente para la muestra calentada a 850 °C durante 2 h, pero aún aparecía una mezcla de un gran número de fases. Para la muestra preparada a 800 °C durante 24 h, nuevamente no se detectó la fase de fluorohectorita. Partículas más pequeñas de reactivos en polvo deberían ser más reactivas y, por lo tanto, la fase de fluorohectorita se debería obtener más fácilmente. Sin embargo, el uso de tiempos de síntesis más largos puede favorecer la descomposición de la fluorohectorita en otras fases más favorecidas termodinámicamente.

Con el fin de aumentar el contenido de fluorohectorita, se estudió con más detalle el comportamiento del sistema con el tiempo y se controló la actividad de los reactivos sinterizándolos antes de realizar la síntesis a 800 °C. Por este motivo, preparamos cuatro muestras con reactivos sinterizados a 800 °C durante 3, 6, 12 y 24 h y tres muestras con reactivos no sinterizados a 850 °C durante 0,5, 1 y 2 h. Los difractogramas de las muestras del FH800s se muestran en la Figura 22. Las fases cristalinas de todas las muestras sintetizadas a 800 y 850 °C se resumen en la Tabla 3.

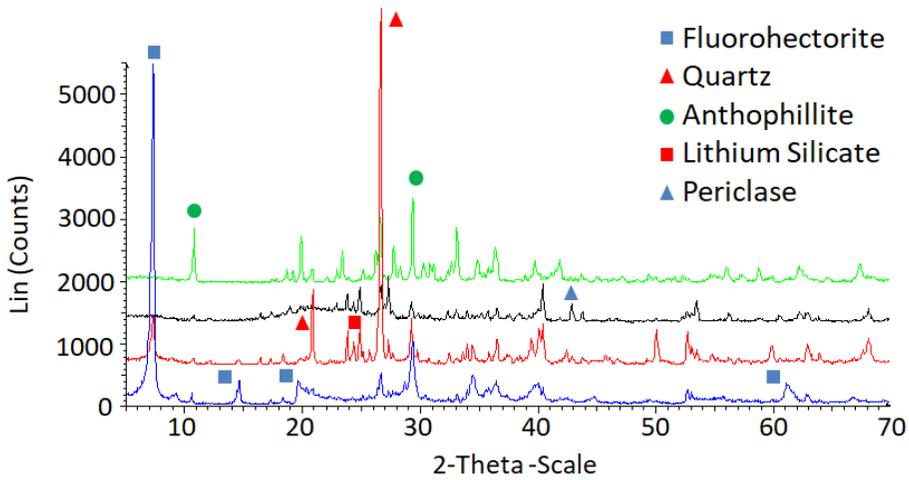


Figura 22. Difractogramas de Rayos X de muestras de FH800 sintetizadas a 800 °C durante 3, 6 y 12 h de abajo hacia arriba.

Tabla 3. Distribución de fases de las muestras caracterizadas por DRX.

Tiempo de síntesis (h)	FH 800 °C (s)				FH 850 °C (ns)		
	3	6	12	24	0,5	1	2
Nombre de muestra	FH800s ₃	FH800s ₆	FH800s ₁₂	FH800s ₂₄	FH850ns ₀₅	FH850ns ₁	FH850ns ₂
Li _{0,7} (Mg _{6-x})Li _x Si ₈ O ₂₀ F ₄	X	X					X
SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X
Li ₂ SiO ₃ / Li ₂ Si ₂ O ₅		X	X		X	X	X
MgO		X	X			X	
LiF					X	X	X
Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	X	X	X	X	X	X	X

La X en negrita indica la fase cristalina predominante de la mezcla. (s): reactivos sinterizados (ns): reactivos no sinterizados.

Para FH800s₃, la fluorohectorita fue la fase cristalina principal, aunque también se observaron antofilita y cuarzo. Esto nos permitió concluir que el uso de reactivos sinterizados junto con tiempos de síntesis cortos (3 h) a 800 °C, son factores cruciales para formar cantidades mayores de la fase de fluorohectorita. La antofilita parece ser la fase

termodinámicamente más favorecida ya que fue la fase principal obtenida en tiempos de síntesis más largos, aunque también apareció en tiempos más cortos en cantidades menores. El cuarzo siempre estuvo presente: después de 3 h como cantidad residual del reactivo SiO_2 , y después de 6 h como fase principal, probablemente, como producto de descomposición de la fluorohectorita. Con respecto a los experimentos a $850\text{ }^\circ\text{C}$, la fase fluorohectorita solo se observó en la muestra FH850ns₂ junto con otras fases, como cuarzo, antofilita, silicatos de litio y fluoruro de litio. Se obtuvieron los mejores resultados para las muestras FH800s₃ y FH850ns₂. De todos modos, FH850ns₂ mostró una mayor complejidad en su composición, lo que indica una menor pureza del material.

A partir de estos resultados, la obtención de fluorohectorita pura, a través de síntesis parece muy difícil. Teniendo en cuenta las diferencias en el tamaño de los componentes detectados en las muestras optimizadas, intentamos purificar el material después de la síntesis (FH800s₃) por centrifugación. Así, el cuarzo, identificado por XRD, se separó parcialmente después de centrifugar a 600 rpm durante 6 min. Tras una segunda centrifugación a 4000 rpm durante 30 min, obtuvimos los mejores resultados para el aislamiento la separación de fluorohectorita. La imagen TEM y el difractograma del material purificado se muestran en la Figura 23. Las características de la fluorohectorita purificada resultante (Li-FH) se resumen y comparan con la hectorita deslaminada con Na^+ (Na-DH) y la zeolita H- β en la Tabla 4.

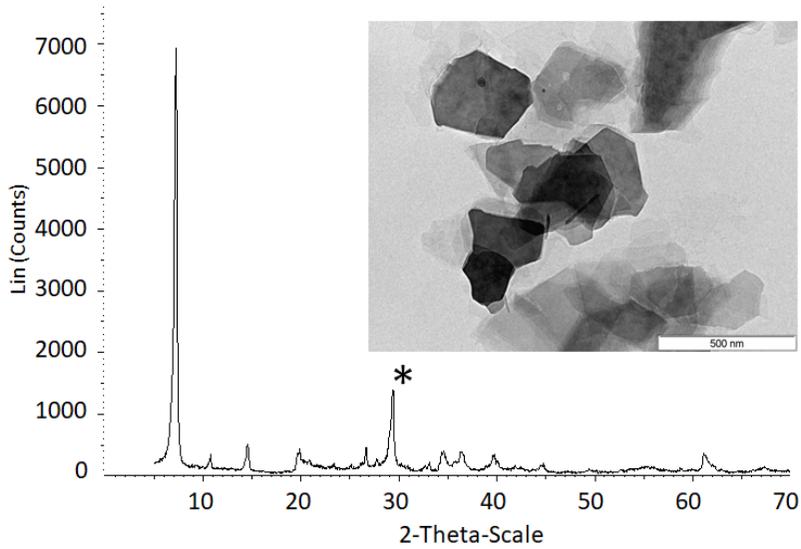


Figura 23. Micrografía TEM y DRX de la fluorohectorita purificada (Li-FH). * Antofilita.

Tabla 4. Caracterización de muestras de Li-FH, Na-DH y H-β.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Porosidad (Å)	CEC (meq/100g)	Si/F (ESEM-EDS)	Si/Mg (ESEM-EDS)
Li-FH	16	20*, 105	105	1.8	1.5
Na-DH	327	17	60	-	-
H-β	584	17	65	-	-

* Radio de poro mayoritario.

El difractograma de Li-FH mostró una reflexión 001 muy bien definida a $2\theta = 7^\circ$ correspondiente a un material laminar con alto orden en la dirección de apilamiento (Figura 23). Sin embargo, también se detectaron algunas cantidades de antofilita y una cantidad muy baja de cuarzo. La formación de fluorohectorita también fue confirmada se confirmó por TEM ya que se visualizaron láminas bien definidas pero sinterizadas con tamaños entre 100 y 400 nm (Figura 23). No se observó la presencia esperada de cristales fibrosos debido a la antofilita.

El análisis EDS-SEM de la muestra de Li-FH permitió confirmar la presencia de flúor. La relación atómica Si/F en el material purificado fue 1.8 (Tabla 4), cerca de la relación esperada para una hectorita totalmente fluorada (valor teórico Si/F = 2). Además, la relación Si/Mg de 1,5 coincidió con la estequiometría teórica de la fluorohectorita $\text{Li}_{0,7}[(\text{Mg}_{5,3}\text{Li}_{0,7})\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4]$. El litio no se puede observar con esta técnica debido a su pequeño número atómico. La cantidad de Li se ha estimado considerando la relación Si/Mg.

La superficie BET de Li-FH, determinada mediante fisisorción de nitrógeno, fue baja ($16 \text{ m}^2/\text{g}$) de acuerdo con su alta cristalinidad y sinterización. La isoterma de adsorción de esta muestra fue identificada principalmente como de tipo II, correspondiente a materiales no porosos, pero con alguna contribución de mesoporosidad relacionada con la presencia de histéresis de tipo H3 según la clasificación IUPAC (Figura 24).⁴¹ La forma de histéresis se puede asociar con agregados de partículas en forma de placa con la formación de poros en forma de rendijas. De hecho, la porosidad presentó una distribución bimodal donde la mayor parte de los poros tenían un radio de alrededor de 20 \AA , pero una parte menor tenía un radio de alrededor de 105 \AA (Figura 24). El CEC de Li-FH fue $105 \text{ meq}/100 \text{ g}$, cerca del valor teórico de $95 \text{ meq}/100 \text{ g}$ considerando la estequiometría y la fluoración esperada.

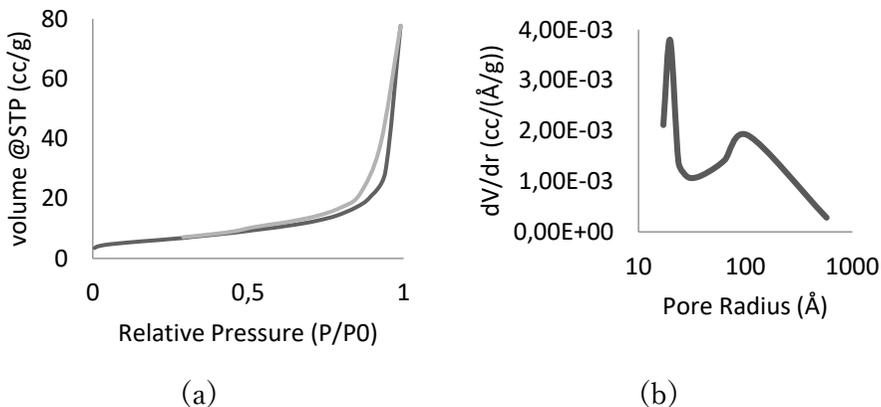


Figura 24. (a) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 , y (b) Distribución del tamaño de poro BJH de la fluorohectorita Li-FH.

La porosidad, el área BET y el valor de CEC de la Na-hectorita deslaminada (Tabla 4) fueron similares a los obtenidos para las hectoritas deslaminadas previamente preparadas en el grupo de investigación.³¹ La fluorohectorita tenía un área superficial mucho

menor pero un valor de CEC más alto que la Na-DH y H- β . Este comportamiento se correlacionará más tarde con los resultados catalíticos. Las propiedades texturales de las formas protonadas de Li-FH y Na-DH (H-FH y H-DH) fueron similares a las obtenidas para sus correspondientes precursores, pero se esperan diferencias significativas en su acidez.

Se realizó XPS de la fluorohectorita Li-FH con el fin de tener información sobre la composición de la superficie y las características electrónicas de esta muestra. La Figura 25 muestra los espectros 2p para Si y Mg 2p y 1s para Li, O y F. La concentración atómica (%), los valores de energía de enlace y las relaciones atómicas se muestran en la Tabla 5.

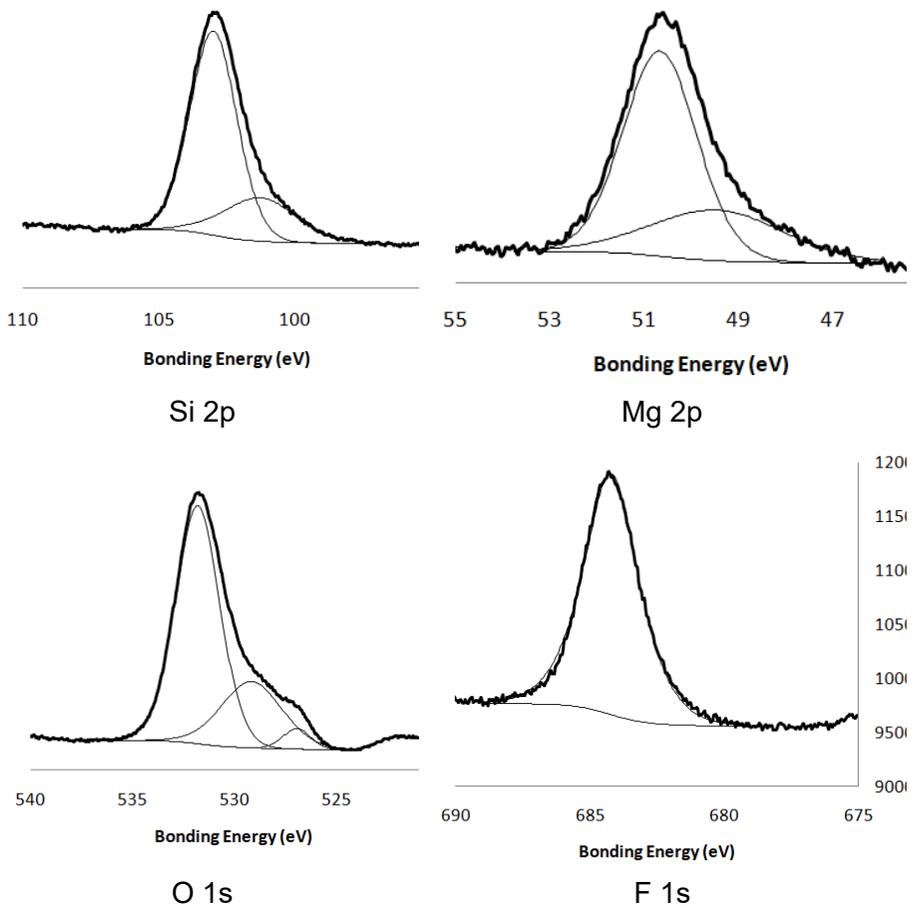


Figura 25. Resultados XPS de los principales elementos presentes en la fluorohectorita.

Después de la deconvolución, podemos observar solo una contribución para el pico F 1s, dos contribuciones para Si y Mg 2p y tres para O 1s. Para los elementos con varias contribuciones máximas, la principal fue siempre la de mayor energía de enlace. No se observó ningún pico debido a Li.

Tabla 5. Concentración atómica superficial, energía de enlace y relaciones atómicas de elementos de fluorhectorita Li-FH determinadas por XPS.

Átomo	Mg 2p	Si 2p	Li 1s	F 1s	O 1s
%	18.8	26.7	0.0	4.7	49.8
B.E(eV)	50.6s; 48.6w	103s; 101.3w	-	684.2	531.8s; 529.2w
Ratios	Si/Mg		Si/O		Si/F
	1.42 (1.5*)		0.54 (0.33*)		5.7 (2*)

*s: fuerte, w: débil, *valores teóricos entre paréntesis.*

La información más significativa de la Figura 25 y la Tabla 5 es que O y F estaban presentes en la superficie en cantidades menores que los valores estequiométricos generales esperados (ver valores * en Tabla 5). Además, no se detectó Li. Esto puede correlacionarse con la contribución de picos menores observada a partir de la deconvolución de los espectros de Si y Mg en la región 2p con energías de enlace (BE) de 101.3 y 48.6 eV, respectivamente, asociadas con una mayor densidad de electrones. Estos resultados pueden estar relacionados con una descomposición inicial de hectorita con pérdida de Li como LiF y Li₂O. Esto concuerda con la disminución de la fase de fluorhectorita observada cuando el tiempo de síntesis es superior a 3 h. La presencia de defectos en la superficie podría tener un potencial interés en la catálisis.

La acidez de los materiales, que se utilizarán como catalizadores ácidos para la transformación de xilosa a furfural, se caracterizó mediante NH₃-TPD (Figura 26, Tabla 6).

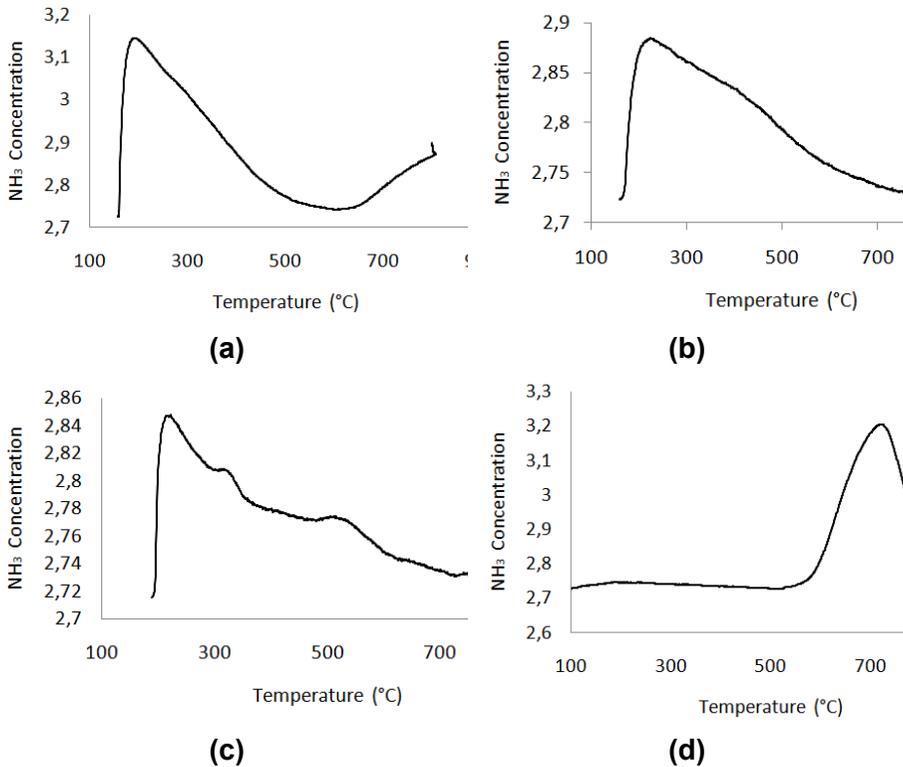


Figura 26. NH_3 -TPD de los catalizadores: (a) Na-DH (b) H-DH (c) Li-FH (d) H-FH.

Tabla 6. Resultados de acidez obtenidos por NH_3 -TPD.

Catalizador	H- β		Na-DH		H-DH		Li-FH		H-FH	
	T°C	meq/g	T°C	meq/g	T°C	meq/g	T°C	meq/g	T°C	meq/g
Fuerza ácida	190	0.83	190	0.9	224	0.67	221	0.08	318	0.05
	342	0.55					316	0.09	721	0.47
							512	0.05		
							627	0.02		
Acidez total (meq/g)	1.38		0.9		0.67		0.23		0.53	
meq/m ²	$2.36 \cdot 10^{-3}$		$2.7 \cdot 10^{-3}$		$2.05 \cdot 10^{-3}$		$14.4 \cdot 10^{-3}$		$33.1 \cdot 10^{-3}$	

Las temperaturas indicadas son las correspondientes a la concentración máxima de NH_3 (meq/g) y han sido calculadas por integración del área debajo de la curva con su correspondiente calibración.

Al considerar los resultados de acidez de los cinco catalizadores comparados en el estudio actual, el orden de la cantidad total de centros

ácidos fue H- β > Na-DH > H-DH > H-FH > Li-FH (Tabla 6). Es importante señalar que para H-FH la acidez es muy fuerte ya que el máximo de la temperatura de desorción para el pico de desorción principal fue de 721 °C. Esto confirma que la fluoración aumentó la fuerza de la acidez, como se esperaba. Además, aunque la fuerza de la acidez de H- β fue mayor que la obtenida para las hectoritas Na-DH, H-DH y Li-FH, fue bastante menor que para la obtenida con H-FH. La acidez de H- β , como se describe en la bibliografía, puede asignarse a los centros ácidos de Brønsted con alguna contribución de los centros ácidos de Lewis debido a la presencia de defectos estructurales.⁹⁴ Otro aspecto a tener en cuenta es la mayor cantidad de centros ácidos de Na-DH en comparación con H-DH. La acidez debería deberse principalmente a los centros ácidos de Lewis y Brønsted. Sin embargo, la acidez de H-DH fue más fuerte que la acidez de Na-DH, ya que la desorción de NH₃ tuvo lugar a mayor temperatura (224 °C en comparación con 190 °C). La acidez total de Li-FH fue la más baja, pero presentó varias contribuciones, principalmente debido a los centros ácidos de Lewis, pero probablemente con cierta participación de centros ácidos de Brønsted debido a la hidrólisis del catión Li⁺. Curiosamente, las hectoritas fluoradas presentaron una cantidad mucho mayor de centros ácidos por m², especialmente H-FH, que el resto de los catalizadores (Tabla 6).

Ensayos catalíticos

Experimentos preliminares

Con el fin de optimizar las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y concentración de xilosa) se realizaron algunos estudios preliminares utilizando calentamiento por microondas y zeolita H- β como catalizador. La Figura 27 muestra el efecto de la temperatura (120, 140, 160 y 180 °C) en la producción de furfural utilizando extracto de biomasa con una concentración de xilosa de 12 g/L y tolueno como codisolvente en una relación de volumen de agua: tolueno de 1:1 durante 2 h. El furfural se produjo en el medio acuoso, pero este medio también favoreció la formación de huminas, que deberían evitarse mediante la extracción del furfural a la fase tolueno.

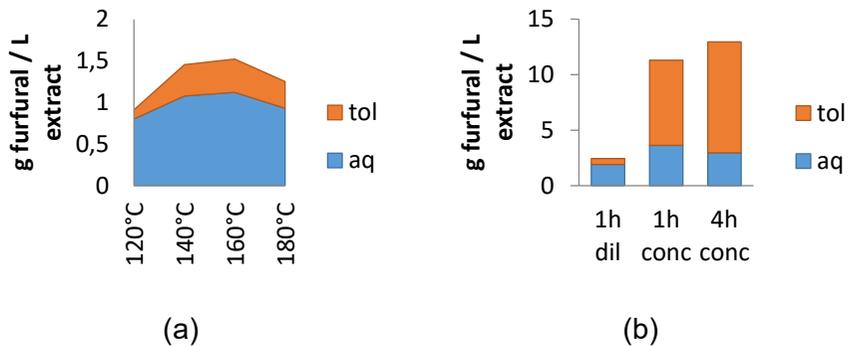


Figura 27. (a) Efecto de la temperatura de reacción y (b) efecto de la concentración del extracto de xilosa y el tiempo de reacción sobre la producción de furfural usando un catalizador de zeolita H- β .

La producción de furfural aumentó de 120 a 160 °C pero a 180 °C disminuyó debido a la formación de mayor cantidad de huminas, probablemente como consecuencia del aumento de la cantidad de furfural en el medio.⁷¹ Sin embargo, la cantidad de furfural siempre fue mayor en la fase acuosa. Con el fin de minimizar la formación de huminas, la reacción se realizó en menor tiempo, el resultado fue un aumento de la producción de furfural (2 g/L frente a 1.5 g/L) pero la mayor cantidad de furfural se detectó nuevamente en la fase acuosa Figura 27b (1h dil).

El rendimiento del furfural fue bajo en todos los casos. Este resultado se puede explicar por la baja eficiencia de la extracción de furfural de la fase acuosa a la fase de tolueno, probablemente debido a la baja concentración de xilosa utilizada en los experimentos. Esto puede dificultar alcanzar el equilibrio en la distribución furfural entre ambos disolventes. Las concentraciones más altas de xilosa en el extracto deberían favorecer concentraciones más altas de furfural y, en estas condiciones, la extracción de furfural a la fase orgánica debería ser más fácil. Por lo tanto, con el fin de aumentar la eficiencia de extracción, se probó una mayor concentración de extracto de xilosa y tiempos de reacción más largos. Se preparó un extracto de mayor concentración de xilosa aumentando tres veces la cantidad inicial de cáscaras de almendras molidas. Con esta solución concentrada de xilosa (36 g/L) se realizaron dos experimentos a 160 °C aplicando microondas durante 1 y 4 h, respectivamente. Los resultados se muestran en la Figura 27b (1h conc. y 4h conc.). El aumento de la producción de furfural fue tres veces mayor probablemente debido a la mayor efectividad de la

extracción de furfural a la fase tolueno, lo que resultó en la formación de una baja cantidad de huminas. Sin embargo, un tiempo de reacción más largo favoreció la formación de mayor cantidad de huminas.

También se utilizó xilosa comercial como alternativa a la biomasa para evitar el aporte de catálisis homogénea y el efecto de esta acidez sobre las hectoritas ya que los extractos obtenidos a partir de cáscaras de almendra eran extremadamente ácidos ($\text{pH} = 0.63$). Con este estudio, buscamos establecer una comparación entre el comportamiento catalítico de las hectoritas sintetizadas. También se utilizó zeolita H- β para comparar.

Efecto del catalizador

El efecto de los catalizadores se estudió utilizando soluciones acuosas de xilosa comercial (Figura 28) y soluciones ácidas de extracto de xilosa obtenidas a partir de biomasa (Figura 29) a 160°C durante 1 y 4 h.

Uso de soluciones acuosas comerciales de xilosa

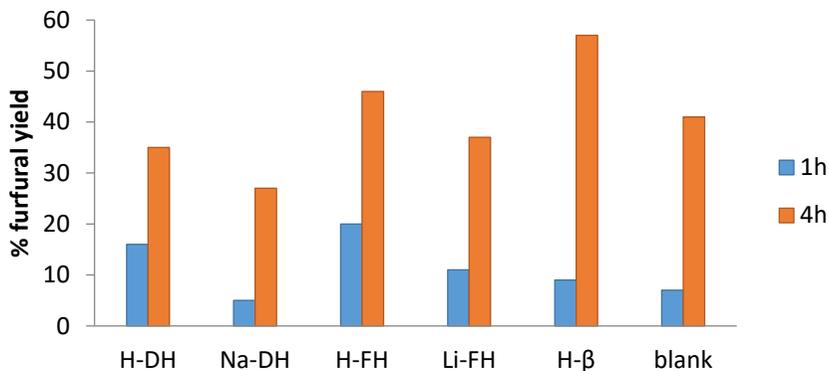


Figura 28. Rendimientos de furfural (%) utilizando soluciones de xilosa (36 g/L) con tolueno como codisolvente en una proporción 1:1 a 160°C durante 1 y 4 h para todos los catalizadores.

Después de 1 h de reacción, se obtuvo el mejor rendimiento de furfural con el catalizador H-FH (20%). El orden fue H-FH > H-DH > Li-FH > H- β > blanco > Na-DH. Este comportamiento catalítico puede explicarse considerando la cantidad, fuerza y tipo de acidez presente en las diferentes muestras. Los centros ácidos de Lewis pueden tener alguna contribución en la producción de furfural, pero también deben ser responsables de la formación de productos de condensación.⁷¹ Los catalizadores Na-DH, Li-FH y H- β , con la presencia de centros ácidos

de Lewis, deberían producir mayores cantidades de productos de condensación y, por tanto, el rendimiento de furfural debería ser menor. El catalizador con la mayor cantidad de centros ácidos de Lewis debería ser Na-DH y, de hecho, este catalizador presentó un valor de rendimiento de furfural similar al del blanco (Figura 28). Para H- β y Li-FH, la presencia de acidez de Brønsted, como se comentó anteriormente, puede explicar su posición en el orden de rendimiento. Por otro lado, los centros ácidos de Brønsted, que favorecieron la formación de furfural, pueden explicar la mayor actividad observada para las hectoritas protonadas (H-FH y H-DH) en comparación con Li-FH y Na-DH, respectivamente. H-FH fue el catalizador con los centros con acidez de Brønsted más fuertes, mientras que H-DH mostró una acidez más débil, pero en cantidades más altas (Tabla 5).

Cuando el tiempo de reacción se incrementó hasta 4 h, el comportamiento catalítico fue diferente y el orden de los catalizadores fue H- β > H-FH> blanco> Li-FH \approx H-DH> Na-DH. La mayor acidez de Lewis del Na-DH podría explicar nuevamente su menor rendimiento de furfural (27%) debido a la formación de productos de condensación. El mayor rendimiento de H- β podría estar relacionado con su mayor acidez total (Tabla 6), ya que, en un tiempo más largo, tanto los centros ácidos de Brønsted más débiles como los centros ácidos de Lewis podrían participar en la producción de furfural.⁷¹

Uso de soluciones de extracto ácido de xilosa a partir de biomasa

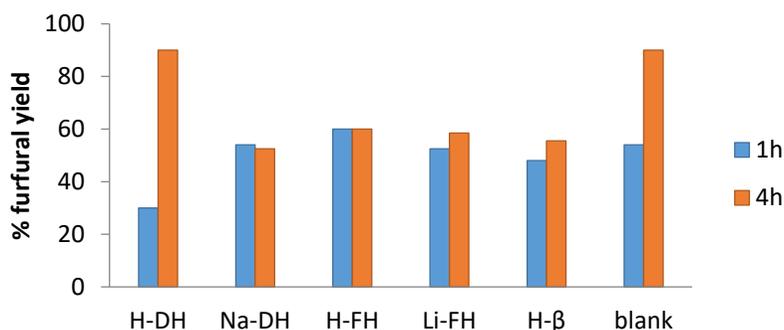


Figura 29. Rendimientos de furfural (%) utilizando solución de extracto de xilosa y tolueno como codisolvente en una proporción de 1: 1 a 160 °C durante 1 y 4 h para todos los catalizadores.

En estos experimentos, después de 1 h de reacción, el orden de los valores de rendimiento de furfural fue H-FH (60)> Na-DH (54) = blanco

(54) \approx Li-FH (53) > H- β (48) > H-DH (30). Los rendimientos de furfural fueron mayores cuando se utilizó el extracto de xilosa obtenido a partir de biomasa que cuando se utilizaron soluciones acuosas de xilosa comercial (Figura 29). La contribución de la catálisis homogénea debido a la acidez del extracto podría explicar estos valores más altos. Los rendimientos de furfural fueron similares para todos los catalizadores, pero ligeramente superiores para H-FH (60%). Esto puede estar relacionado con sus centros ácidos de Brønsted más fuertes. En contraste, el sistema catalítico menos activo fue H-DH. Estos resultados pueden explicarse por cierta solubilización de Mg^{2+} y Li^+ de la estructura de la hectorita debido a la acidez de la solución del extracto, lo que implica la generación de defectos en la estructura, junto con cierto intercambio entre los iones interlaminares y los protones del extracto (reduciendo el peso de la catálisis homogénea). Para comprobar esta hipótesis, se midió el pH antes y después de la reacción. En las reacciones en blanco no se observó variación, pero cuando se usaron catalizadores sólidos, el pH aumentó de +0,10 (con H- β) a +0,25 (con Li-FH). Estas diferencias deberían estar relacionadas con modificaciones en los catalizadores sólidos debido al medio ácido. Por lo tanto, después de 1 h de reacción, hubo una disminución de la contribución de la catálisis de Brønsted homogénea mientras que la contribución de la catálisis de Brønsted heterogénea compitió con los nuevos centros ácidos de Lewis generados por la destrucción parcial de la estructura de los materiales junto con un intercambio de protones debido al extracto ácido.

En cuanto a los resultados catalíticos obtenidos a mayor tiempo de reacción (4 h), podemos considerar dos grupos de catalizadores:

- 1) el blanco y H-DH con un rendimiento de furfural del 90%, y
- 2) el resto de los catalizadores con rendimientos de furfural similares (52 -60%).

Teniendo en cuenta que, después de 1 h de reacción, el catalizador H-DH era el menos activo, pensamos que en tiempos de reacción más largos, los centros de ácido de Brønsted junto con los nuevos centros de ácido de Lewis en el catalizador de H-DH pueden compensar la pérdida de acidez de los sistemas homogéneos. Por este motivo, el rendimiento de furfural fue similar al obtenido con el blanco. Para el resto de los catalizadores, los resultados catalíticos fueron similares a los obtenidos después de 1 h de reacción. Las modificaciones en los

catalizadores sólidos y el aumento del pH en el medio homogéneo parecen favorecer la formación de huminas. La información estructural sobre las modificaciones del catalizador después de la reacción se obtuvo mediante DRX.

El difractograma del catalizador H-FH después de 4 h de reacción usando un extracto concentrado de xilosa (Figura 30) mostró la presencia de los picos esperados correspondientes a fluorohectorita (001, 004). Además, apareció un pico ancho alrededor de $2\theta = 22^\circ$. Este pico puede estar relacionado con: 1) SiO_2 amorfo obtenido por destrucción parcial de la arcilla por la solubilización de Mg y Li, y/o 2) material orgánico amorfo que cubre la superficie de la arcilla. Esto significa que la estructura laminar de las arcillas se conservó parcialmente, pero cubierta por las huminas producidas durante la reacción. Esto puede explicar la pérdida de actividad observada en este catalizador de 1 a 4 h. Este comportamiento también podría esperarse para el resto de los catalizadores sólidos ácidos.

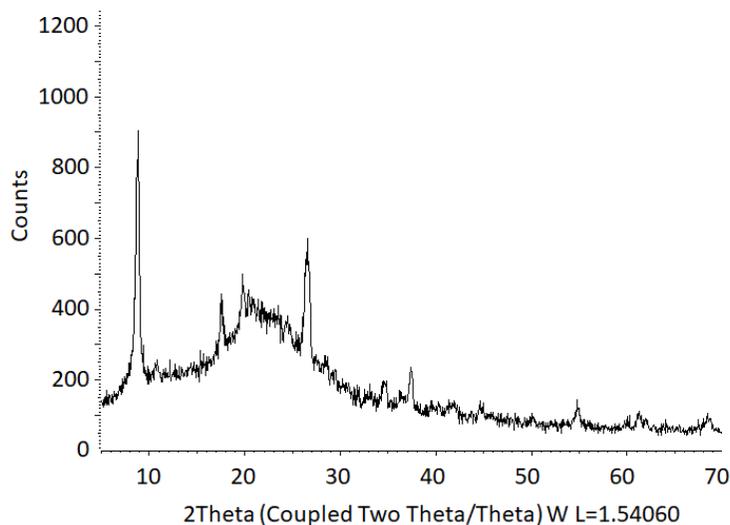


Figura 30. Patrón DRX del H-FH recuperado después de la reacción catalítica.

Conclusiones

Se ha desarrollado una nueva metodología para la preparación de fluorohectorita cristalina. La incorporación de F produjo un aumento significativo de la fuerza ácida para la forma protonada, H-FH. La acidez total por m^2 de la fluorohectorita protonada fue de $33,1 \times 10^{-3} \text{ meq/m}^2$, catorce veces mayor que para la zeolita H- β , que se utilizó como catalizador ácido de referencia. H-FH fue el catalizador más eficaz en tiempos de reacción más cortos (1 h) para la transformación de xilosa en furfural independientemente si la xilosa era comercial o si se había obtenido a partir de cáscaras de almendras, lo que dio como resultado rendimientos de furfural del 20 y 60%, respectivamente. La acidez de Brønsted más fuerte de la fluorohectorita protonada favoreció una producción más rápida de furfural en estas condiciones. Este comportamiento confirma el alto potencial de este material barato y fácil de sintetizar para ser utilizado, en general, como catalizador ácido. Por otro lado, después de 4 h de reacción, los mejores rendimientos de furfural fueron 57% y 90% utilizando xilosa comercial y extracto de biomasa, respectivamente, con la zeolita H- β en el primer caso, y con el blanco y el catalizador H-DH en el segundo caso. La mayor acidez total de H- β puede explicar este resultado sin la contribución de la catálisis homogénea ácida, ya que los centros ácidos de Brønsted y Lewis más débiles podrían catalizar lentamente la producción de furfural con el tiempo. Al utilizar el extracto de biomasa, la interpretación fue más compleja en cuanto al aporte de la catálisis homogénea ácida y la acción del medio ácido sobre los catalizadores sólidos. Las hectoritas tienen propiedades ácidas interesantes para ser utilizadas en catálisis, pero se debe evitar la presencia de ácidos minerales en el medio.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España y Fondos Feder (CTQ2015-70982-C3-3-R), y el reconocimiento de la Generalitat de Catalunya (2017 SGR 798).

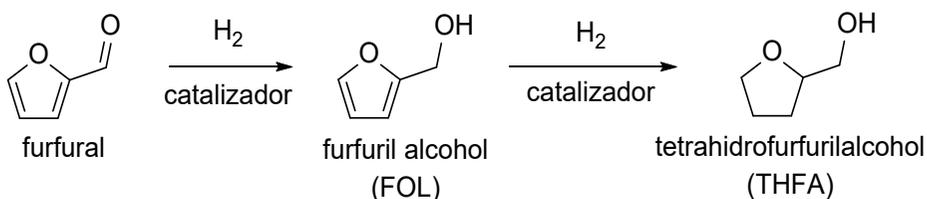
Obtención catalítica de tetrahidrofurfuril alcohol (THFA)

Antecedentes

En el intento de obtener moléculas de interés sin utilizar fuentes fósiles de carbono, se ha mostrado especial interés en los derivados del furfural ya que, como se ha visto, obtener furfural a partir de biomasa es un proceso bastante relevante en la actualidad.

En este sentido, el THFA es uno de los compuestos derivados de furfural que pueden obtenerse y utilizarse en la síntesis de resinas furánicas, en la fabricación de matrices poliméricas, cementos, adhesivos, cubrimientos, o como intermedio sintético para la obtención de otros productos de interés, entre ellos, el más recurrente es el 1,5-pentanodiol.^{95,96}

La conversión de furfural a THFA pasa por una hidrogenación completa del anillo aromático así como del aldehído. Debido a la mayor reactividad del aldehído el primer paso de esta hidrogenación es la formación del furfural alcohol y, posteriormente se reduce el anillo aromático (Esquema 4).⁹⁷



Esquema 4. Etapas de la hidrogenación de furfural a tetrahidrofurfuril alcohol

En esta etapa de hidrogenación, se ha trabajado en hallar las mejores condiciones de temperatura, presión de hidrógeno, y tiempo, así como en el diseño de catalizadores eficientes, selectivos y con el menor impacto medioambiental y económico.

En este ámbito se han publicado muchos trabajos y se han producido gran variedad de resultados. En la siguiente tabla se recogen algunos de ellos, en todos los casos se utilizó H₂ gas como fuente de hidrógeno.

Tabla 7. Algunos resultados de hidrogenación de furfural a THFA utilizando catálisis heterogénea.

Nº	Catalizador	Condiciones de reacción	Disolvente	Presión (bar)	Rend.THFA (%)	Ref.
1	Cu-Ni/CNTs	130 °C 10 h	EtOH	40	90	98
2	Cu-Ni/MgAlO	150 °C 3 h	EtOH	40	95	99
3	Ni/NCNTs	100 °C 7 h	H ₂ O	40	100	100
4	Ni/C	120 °C 2 h	H ₂ O	10	100	101
5	Ni/Ba-Al ₂ O ₃	140 °C 4 h	H ₂ O	40	96	102
6	Ni/AC-SO ₃ H	100 °C 5 h	iPrOH	40	100	103
7	Ni-Raney/AlOH	180 °C 1.25 h	iPrOH	30	99	104
8	Ni-Zr/AlOH	180 °C 1.25 h	iPrOH	30	96	104
9	Pd/AlSBAred	90 °C 20 h	EtOAc	50	91	105
10	Pd/MAGSNC	90 °C 20 h	EtOAc	50	83	106
11	Pd/C	150 °C 150 h	EtOAc	50	80	106
12	Pd-Pt/TiO ₂	30 °C 240 h	iPrOH	3	95	107
13	Pd/HAP	40 °C 180 h	iPrOH	10	100	108
14	Pd/MIL-101 (Cr)-NH ₂	40 °C 240 h	H ₂ O	40	100	109
15	Pd-Ni/MWNT	130 °C 300 h	EtOH	30	83	110
16	Ru/ZrO ₂ + Pd/Al ₂ O ₃	30 °C 4 h	H ₂ O	5	100	111

EtOH: Etanol, EtOAc: acetato de etilo, iPrOH: isopropanol

En esta tabla se puede ver como se han utilizado metales con una actividad catalítica bastante conocida en hidrogenaciones como cobre, níquel, paladio o rutenio. En todos los casos se ha dispersado el metal en diferentes soportes, desde carbonos hasta dióxido de titanio. Las temperaturas de reacción varían entre 30 °C y 280 °C y la presión de hidrógeno entre 5 y 50 bar. Por lo que se observa claramente que hay algunas reacciones que conllevan a condiciones más agresivas que otras en función del catalizador usado.

En todos estos artículos se han utilizado metales soportados con el fin de aumentar al máximo la superficie expuesta del metal y de ese modo mejorar su actividad catalítica. Por otro lado, se comprueba en varias entradas (1, 2, 8) que se estudia también el efecto de la combinación entre diferentes metales.

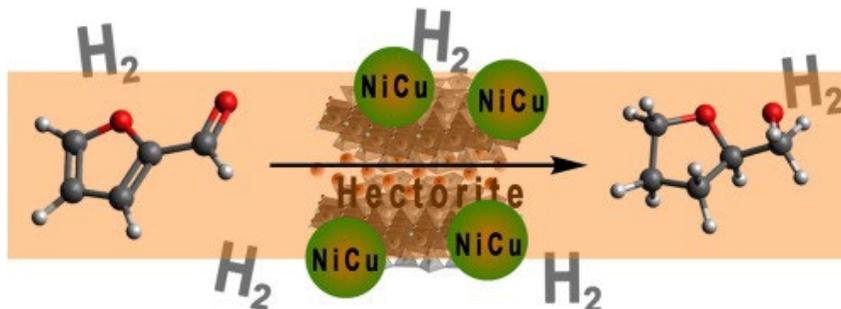
Esto se debe a que, como se ha comentado anteriormente hay dos procesos de reducción por un lado el aldehído y por otro lado el anillo aromático. Y los distintos metales tienen diferente capacidad de reducir un tipo de grupo funcional u otro.

Por lo general, los catalizadores mostrados anteriormente en la tabla, suelen presentar buena actividad catalítica. Sin embargo, desde hace tiempo se evita utilizar metales de transición como el paladio, el platino o el rutenio debido a su alto precio y su baja disponibilidad. Esto hace que se intensifique la búsqueda de materiales más económicos y que se le dé prioridad a alternativas como el níquel o el cobre.

Otro aspecto que optimizar es el material que se utiliza como soporte. Una variable es, de nuevo el tema económico, pero también influye el hecho de que sea menos contaminante y menos perjudicial para el medio ambiente. En ese camino hay algunos trabajos con hidroxiapatita, alúmina, o carbono como soporte. Sin embargo, hay pocas publicaciones utilizando arcillas para cumplir este objetivo.^{112,113}

En cuanto a las condiciones, se debe tender a utilizar condiciones lo más suaves posibles puesto que el hidrógeno es un gas explosivo y es conveniente reducir al máximo la temperatura y la presión de este gas.

Efecto de la Formación de Aleación NiCu y uso de Furfural Derivado de Biomasa en la Hidrogenación Catalítica de Furfural a THFA

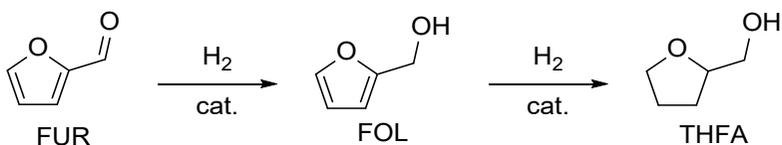


Resumen

Se prepararon, caracterizaron y probaron varios catalizadores de Ni, Cu y Ni-Cu soportados en hectorita mesoporosa para la hidrogenación de furfural comercial con el fin de obtener alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA). La mayor selectividad a THFA (95 %) para una conversión total se logró con el catalizador Ni-Cu preparado con una relación molar Ni:Cu de 1:1 después de 4 h de reacción. Esto puede explicarse por la formación de aleación de NiCu en altas cantidades para esta muestra (88 %), según lo detectado por DRX. La menor selectividad a THFA obtenida con otros catalizadores bimetálicos preparados con relaciones molares de Ni:Cu de 6:1 y 1:6 se atribuyó al menor porcentaje de aleación de NiCu junto con la menor riqueza de Ni de la aleación de NiCu. Además, el mejor catalizador dio un rendimiento a THFA de 90 %, en la fase de tolueno, y de 80 % en la fase acuosa neutralizada, al utilizar un extracto de biomasa de furfural obtenido a partir de cáscaras de almendra en lugar de furfural comercial. Después de varias reutilizaciones del catalizador empleado en la fase de tolueno, se observó una disminución de THFA debido al aumento del tamaño de cristalito de la fase de Cu, según se observó por DRX, que debería decorar las partículas activas de la aleación de NiCu.

Introducción

La producción de combustibles y compuestos químicos a partir de biomasa está adquiriendo importancia como alternativa ambiental a su obtención a partir del petróleo. La lignocelulosa, la biomasa renovable más abundante, se considera la principal materia prima en términos de biorrefinería, ya que su naturaleza no comestible no compite con los cultivos alimentarios y es menos costosa que las materias primas agrícolas convencionales. La biomasa de lignocelulosa consta de tres tipos de polímeros, celulosa (40 a 50%), hemicelulosa (25 a 35%) y lignina (15 a 20%). Uno de los desafíos de la conversión de biomasa es obtener moléculas diana que luego se puedan transformar en productos de alto valor añadido. El furfural (FUR) es un componente importante para la producción de productos químicos de base biológica. Se obtiene mediante la deshidratación catalizada de azúcares a partir de xilosa, extraída de la hemicelulosa, que proviene de residuos agrícolas, como mazorcas de maíz, cáscaras de avena, cáscaras de almendras y cáscaras de avellanas.⁷ El furfural se puede convertir, mediante hidrogenación catalítica, en diferentes productos de interés, como alcohol furfurílico (FOL), ciclopentanona (CPO) o alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA).⁶⁸ El THFA, que es el principal producto hidrogenado, puede utilizarse como solvente ambientalmente benigno. La producción tradicional de alcohol tetrahidrofurfurílico se lleva a cabo en dos pasos a partir de furfural con alcohol furfurílico como intermedio (Esquema 5). La reacción se puede realizar en fase líquida o gaseosa.¹¹⁴



Esquema 5. Hidrogenación catalítica de furfural para la obtención de THFA.

La hidrogenación directa de furfural a THFA se ha estudiado con metales nobles y sus aleaciones, obteniéndose muy buenos resultados especialmente para Pd, Ru y Rh.^{70,115,116} Si bien la actividad de estos catalizadores fue buena, su alto coste y el hecho de que estos elementos están en riesgo hace necesario buscar catalizadores basados en metales no nobles como el Ni⁷⁰ o el Cu⁹⁹. Se obtuvieron

buenos resultados con un catalizador de níquel monometálico soportado en nanotubos de carbono a 403 K y 40 bar de H₂ después de 10 h de reacción (84.3% de rendimiento a THFA),⁹⁸ un catalizador de Ni/C derivado de MOFs a 393 K y 40 bar de H₂ después de 2 h de reacción (conversión total y selectividad total a THFA)¹⁰¹ y un catalizador de Ni/g-Al₂O₃ a 353 K y 40 bar de H₂ después de 2 h de reacción (conversión del 99.8% y selectividad a THFA del 99.5%).¹¹⁷ Sin embargo, los problemas de lixiviación dificultan su reutilización.⁶⁸ Nakagawa et al. desarrollaron un catalizador de níquel soportado sobre sílice que alcanzó valores de selectividad a THFA del 100% y un rendimiento del 94% a 403 K en la fase gaseosa.¹¹⁸ Los autores proponen que el mecanismo de reacción implica una fuerte adsorción de furfural a través del enlace CO (η^2 -C, O), el cual es atacado por dos átomos de hidrógeno previamente adsorbidos, produciendo finalmente el FOL. Para obtener THFA, el grupo -CH₂OH del alcohol furfurílico se adsorbe sobre la superficie del níquel. El paso determinante de la velocidad es la hidrogenación del furano, que evoluciona hasta la obtención de THFA. El uso de sistemas catalíticos bimetalicos puede favorecer la formación de interesantes catalizadores estables basados en metales no nobles. Entre estos, se ha demostrado que los nanocatalizadores de Cu-Ni son muy eficientes para diferentes reacciones.^{98,101,117-119} Sin embargo, es difícil obtener una composición homogénea, especialmente con una carga de metal alta, ya que el potencial de reducción estándar para Cu y Ni son muy diferentes. Se consiguió una buena dispersión utilizando hidróxidos dobles laminares (LDH) de Ni y Cu como precursores de catalizadores.¹²⁰ Se obtuvo un rendimiento del 93% hacia THFA a 423 K, 40 bar de presión de H₂ durante 3 h, utilizando etanol como disolvente. Los subproductos más importantes que compiten con la formación de THFA, son ciclopentanona (CPO), ciclopentanol (CPL) y huminas. Las huminas se forman en condiciones acuosas ácidas y pueden afectar la actividad catalítica ya que pueden cubrir la superficie del catalizador.

Más recientemente, utilizando catalizadores bimetalicos de níquel-cobalto soportados en SBA-15 se logró conversión total y 90.4 % de selectividad a THFA a 363 K, 70 bar de presión de H₂ y 6 h de reacción,¹²¹ mientras que el catalizador bimetalico de aleación de Ni-Co derivado de MOF presentó una conversión casi total y 99.1 % de selectividad THFA a 353 K, 30 bares de presión H₂ y 8 h de reacción.¹²² Además, varios autores estudiaron los sistemas catalíticos a

temperaturas muy bajas. Ruan y colaboradores reportaron una alta selectividad (90.0% y 92.4%) a alcohol furfurílico (FOL) a 278 K o 283 K, respectivamente, 50 bares de presión de H₂ y 1 h de reacción usando un Pd/Ni/Ni atalizador (OH)₂/C.¹²³ Nakagawa y colaboradores publicaron la hidrogenación de furfural a THFA con alta selectividad (94 %) en medio acuoso usando un catalizador bimetálico Pd-Ir/SiO₂ a baja temperatura (275 K) después de 6 h de reacción. Sin embargo, se requería una alta presión de hidrógeno (80 bares).¹²⁴

Las hectoritas ($M^{n+}_{x/n} \cdot yH_2O[Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH.F)_4$), y compuestos de hectorita relacionados, son materiales estratificados, con alta capacidad de intercambio catiónico (CEC), propiedades superficiales y ácidas interesantes,¹²⁵ lo que los hace aptos para ser utilizados como soportes catalíticos para esta reacción. De hecho, se ha observado una gran selectividad a THFA (>98,7%) en la hidrogenación de FOL a bajas temperaturas (313 K) y 20 bar de H₂ después de una hora de reacción utilizando nanopartículas de Ru intercaladas en hectorita.¹²⁶ Las hectoritas deslaminadas se pueden sintetizar utilizando sales de amonio cuaternario durante el tratamiento hidrotérmico, como proponen Iwasaki y colaboradores,²⁹ o preparando arcillas de polímero-hectorita.³⁰ Los mesoporos de las hectoritas deslaminadas se obtienen después de retirar la plantilla por calcinación que da lugar a altas áreas superficiales. Estos mesoporos corresponden al espacio liberado tras la eliminación de la plantilla.

El objetivo de este trabajo es el diseño de catalizadores estables y activos en la hidrogenación de furfural comercial a THFA con un bajo aporte de centros ácidos para evitar reacciones secundarias. Se prepararán varios catalizadores de Cu, Ni y Ni-Cu soportados sobre hectorita mesoporosa y se caracterizarán ampliamente mediante técnicas XRD y XPS. Se eligió la hectorita mesoporosa por sus interesantes propiedades, como alta área y mesoporosidad junto con su bajo coste. El mejor catalizador se probará utilizando un extracto de biomasa, obtenido de cáscaras de almendra, como fuente de furfural. También se comprobará la reutilización de este catalizador.

Experimental

Reactivos y materiales comerciales

Todos los reactivos comerciales fueron de calidad analítica. Se adquirieron nitrato de níquel hexahidratado, nitrato de cobre (II) hexahidratado, silicato de sodio, ácido nítrico, cloruro de magnesio hexahidratado, fluoruro de litio, cloruro de trimetildodecilamonio (TMDACI) y furfural en Sigma-Aldrich, alcohol furfurílico en Alfa Aesar y alcohol tetrahidrofurfurílico en Acros Organics. El furfural comercial se destiló a presión reducida antes de su uso. Las cáscaras de almendra molidas se obtuvieron de la Cooperativa UNIO en Reus (Tarragona).

Preparación de catalizadores.

Se preparó una hectorita deslaminada mesoporosa (DH), con fórmula general $\text{Na}_x\text{Si}_8\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x\text{O}_{20}(\text{OH}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$, siguiendo el método desarrollado previamente en nuestro grupo de investigación.^{31,127} El uso de cloruro de trimetildodecilamonio como molde durante la síntesis de la hectorita favoreció su deslaminación dando como resultado un material de alta superficie (353 m²/g).

Se añadieron 25 mL de una solución etanólica que contenía las cantidades apropiadas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para tener 40% en peso de metal en los catalizadores finales a 1 g de hectorita mesoporosa usando diferentes relaciones molares de Ni:Cu: 1:0, 0:1, 6:1, 1:1 y 1:6. Luego, el disolvente se evaporó en un rotavapor. El sólido resultante se secó a 353 K durante la noche y se calcinó a 723 K durante 5 h (P-Ni-DH, P-Cu-DH, P-Ni6Cu-DH, P-NiCu-DH y P-NiCu6-DH, respectivamente). Finalmente, los precursores catalíticos se redujeron en un reactor tubular de lecho fluidizado a 1.25 mL/s de flujo de H₂ a 723 K durante 6 h (catalizadores Ni-DH, Cu-DH, Ni6Cu-DH, NiCu-DH y NiCu6-DH).

Preparación de furfural a partir de biomasa

Se añadieron 50 mL de ácido sulfúrico al 1% en peso a 15 g de cáscaras de almendras molidas. Esta mezcla se calentó a 393 K en un reactor de autoclave de teflón usando microondas (Milestone Ethos Touch Control, 400 W) durante 1 h con agitación. La mezcla se filtró y la fase líquida se almacenó como extracto. Se agregaron 25 mL de tolueno a 25 mL de este extracto y se calentó a 433 K en un reactor de autoclave de teflón usando microondas (400 W) durante 4 h con agitación. Tanto la

fase orgánica como la acuosa se separaron y se almacenaron en la nevera. Las concentraciones de furfural se determinaron mediante cromatografía de gases. Las concentraciones medias de furfural fueron: 4 g/L en la fase acuosa y 16 g/L en la fase de tolueno.

Técnicas de caracterización

Se utilizó difracción de rayos X para identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes en los precursores catalíticos y catalizadores. Los experimentos se realizaron con un difractómetro Siemens D5000 (geometría de parafoocusing Bragg-Brentano y goniómetro vertical $\theta - \theta$) equipado con un monocromador de haz difractado de grafito curvo y rendijas de Soller de haz difractado, una rendija receptora de 0.06° y un contador de centelleo como un detector. El rango de difracción angular 2θ estaba entre 5° y 70° . La muestra se colocó en un portamuestras de Si (510). Los datos se recopilaron con un paso angular de $0,05^\circ$ a 3 s por paso y rotación de la muestra. La radiación CuK_α se obtuvo a partir de un tubo de rayos X de cobre que funcionaba a 40 kV y 30 mA. Los archivos JCPDS utilizados para la identificación de las fases cristalinas fueron 00-003-0168, 01-077-9326, 00-004-0836, 00-047-1049, 00-048-1548, 01-083-3568, para hectorita, Ni, Cu, NiO (bunsenita), CuO (tenorita), Cu_2O , respectivamente. El análisis de fase cuantitativa relativa se obtuvo refinando el factor de escala de Rietveld para cada fase y aplicando las correspondientes ecuaciones conocidas.³⁹ El ancho de pico de cada fase se modeló con el método Double-Voigt¹²⁸ considerando solo la contribución de Lorentz del efecto de tamaño de cristalito y descartando cualquier contribución de la microdeformación al ancho de pico. La amplitud integral promediada se obtuvo a partir de la función de Voigt ajustada resultante al difractograma completo. El tamaño de cristalito de los catalizadores se determinó mediante el método de refinamiento de Rietveld¹²⁹ utilizando el software TOPAS v6.^{130,131} La línea base se modeló con un polinomio de Chebyshev de segundo orden. La contribución instrumental al perfil de difracción se calculó con el Método de parámetros fundamentales.¹³² Luego se aplicó la ecuación de Scherrer¹³³ para obtener el tamaño aparente de cristalito.

La reducibilidad de los precursores catalíticos se analizó utilizando un aparato micrométrico Autochem AC2920 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para cada experimento, se calentaron 100 mg de muestra entre temperatura ambiente y 1173 K a una

velocidad de 10 K / min bajo un flujo de H₂ al 5% en argón (50 mL / min). La cantidad de hidrógeno consumida se controló mediante TCD.

Se llevó a cabo Microscopía electrónica de barrido (ESEM) combinada con microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) para confirmar la presencia de aleación NiCu usando un microscopio electrónico JEOL 6400 (resolución de 3,5 nm a 20 kV) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (Inca-Energy, Oxford Instruments) y un detector Si(Li) con una resolución de 1.38 eV.

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), que se utilizó para la caracterización superficial de los precursores catalíticos y catalizadores, se realizó con un sistema SPECS equipado con una fuente de ánodo de Al XR50 operada a 150 W y un detector Phoibos MCD-9. La presión en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10⁻⁷ Pa. El área analizada fue de aproximadamente 2 mm x 2 mm. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 25 eV y el paso de energía se fijó en 0,1 eV. Las muestras en polvo se prensaron para obtener gránulos autoportantes. El procesamiento de datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., Reino Unido). Los valores de energía de enlace (BE) se referenciaron al pico de C1s en BE = 284,8 eV.

Las fracciones atómicas se calcularon utilizando áreas de pico normalizadas a partir de los parámetros de adquisición después de la resta de la línea de base, factores de sensibilidad experimentales y factores de transmisión proporcionados por el fabricante.

Actividad catalítica

La hidrogenación catalítica de furfural se realizó en un reactor autoclave de acero inoxidable de 50 mL equipado con un agitador, una válvula de presión y un aparato automático de control de temperatura. El reactor se conectó al flujo de hidrógeno. Cuando se usa furfural comercial: se añaden 30 mL de una solución acuosa de 50 g/L de furfural comercial junto con 600 mg de catalizador. Para los ensayos catalíticos con el furfural obtenido a partir de biomasa, se adicionaron 30 mL de la fase acuosa u orgánica con la misma cantidad de catalizador. Luego, el reactor se selló y se purgó tres veces con H₂ para eliminar el aire. Posteriormente, se cargó completamente H₂ en el reactor hasta 40 bar de presión y se calentó hasta 413 K y 600 rpm durante el tiempo de

reacción correspondiente (0,5, 1, 2 o 4 h). Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases (GC).

Para las pruebas de reutilización, el catalizador se separó de la solución en tolueno del extracto de furfural por centrifugación (5 min a 4000 rpm), luego se limpió con etanol por centrifugación tres veces y finalmente se secó bajo flujo de nitrógeno. Antes de cada reutilización, el catalizador se activó en un reactor tubular de lecho fluidizado con 1.25 mL/s de flujo de H₂ a 723 K durante 2 h.

Análisis de los productos de reacción

Las mediciones de GC se realizaron en un cromatógrafo de la serie Shimadzu GC-2010A equipada con autoinyector y FID de la serie AOC-20i. La columna fue una Suprawax-280 (60 m x 0,25 µm x 0,50 µm). 1-butanol fue el estándar interno. La cuantificación de los productos se determinó en base a los datos de GC utilizando el método de patrón interno para determinar la conversión y selectividad de los productos principales calculados como se indica a continuación.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{Número de moles de furfural convertido}}{\text{Número de moles de furfural inicial}}$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Número de moles de furfural convertido a THFA}}{\text{Número de moles de furfural convertido}}$$

Resultados y discusión

Caracterización de los precursores catalíticos

La Figura 31 muestra los difractogramas de los precursores catalíticos. La cuantificación de las fases de óxido metálico y sus tamaños de cristalito se indican en la Tabla 8. En ningún caso se detectaron picos debidos a los nitratos metálicos de partida. Todas las muestras exhibieron los picos característicos de baja cristalinidad atribuidos a la fase hectorita (indicados con * en la Figura 31). La ausencia, en ángulos inferiores ($2\theta = 0-10$), del pico correspondiente a la reflexión 001, relacionado con el apilamiento de capas, confirmó la deslaminación de la hectorita. Los difractogramas de los precursores catalíticos P-Cu-HD y P-Ni-Cu-HD mostraron la presencia de los picos debidos a la fase monoclinica de CuO y la fase cúbica de NiO, respectivamente. Con respecto a los difractogramas de los precursores catalíticos de Ni-Cu, surgen algunas diferencias. Así, para la muestra de Ni-Cu con mayor contenido de Ni (P-Ni6Cu-DH), solo se detectaron los picos correspondientes a la fase NiO. Esto podría explicarse por el límite inferior de detección del equipo DRX para el CuO, que está presente en cantidades bajas en esta muestra. En nuestra opinión, la otra posible explicación, que podría ser una menor cristalinidad del CuO, se puede descartar teniendo en cuenta el mayor tamaño de cristalito del CuO, al detectarse para las otras muestras de NiCu, en comparación con el tamaño de cristalito del NiO que se comenta más adelante. Para el P-NiCu-DH, preparado con una relación molar Ni:Cu 1:1, se identificaron claramente los picos correspondientes a las fases cristalinas de NiO y CuO. Además, se observó una nueva fase correspondiente al Cu₂O para esta muestra (11%, Tabla 8). Esto podría estar relacionado con el conocido carácter no estequiométrico del óxido de níquel, que podría resultar en la oxidación de algunos átomos de Ni (II) a Ni(III), permitiendo luego la reducción de algunos átomos de Cu(II) a Cu(I). Finalmente, el difractograma de P-NiCu6-DH mostró principalmente la presencia de la fase CuO junto con NiO y Cu₂O en menores cantidades (Tabla 8).

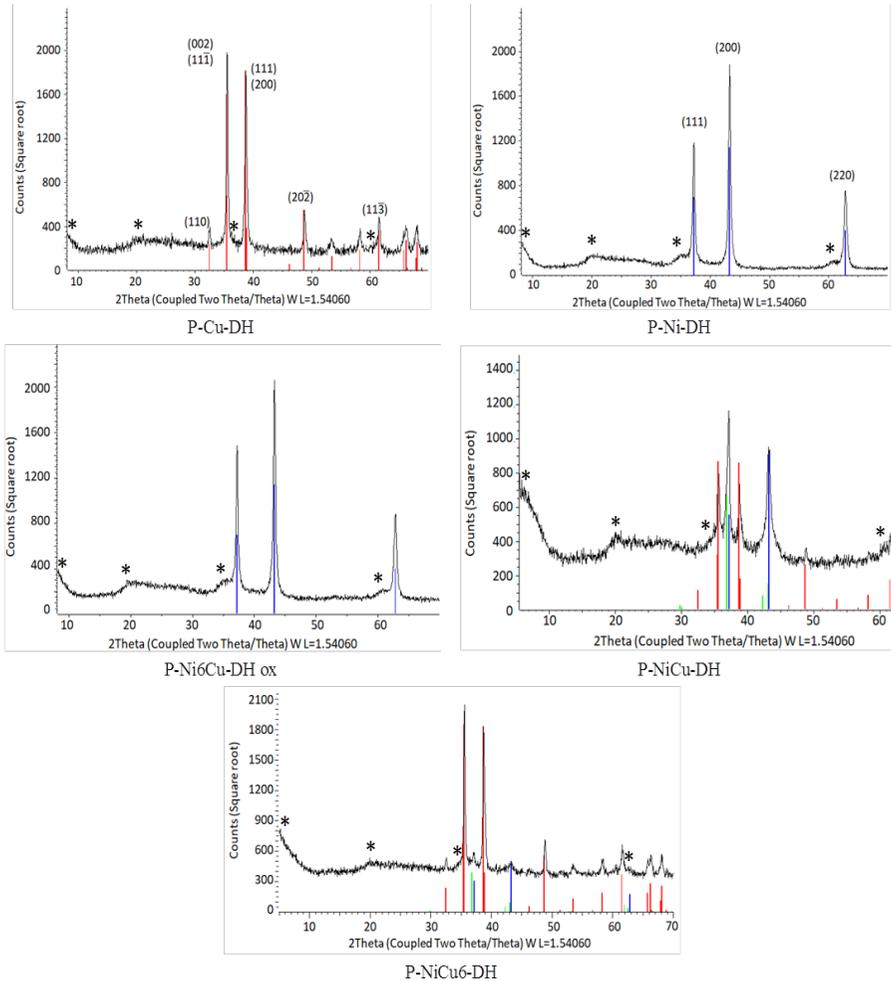


Figura 31. Difractogramas de los precursores catalíticos para todos los catalizadores. * fase de hectorita; línea roja: fase CuO; línea azul: fase NiO; línea verde: fase Cu₂O.

No se observó formación de solución sólida entre ambos óxidos metálicos para ninguno de los precursores catalíticos de NiCu. Este hecho se puede explicar por la diferente estructura cristalina de ambos óxidos. De estos resultados, podemos concluir que hay partículas independientes de NiO, CuO y Cu₂O en estos precursores catalíticos.

Tabla 8. Caracterización de los precursores catalíticos mediante DRX

Precursores catalíticos	Fases cristalinas (%)			Tamaño de cristalito (nm) ^a		
	CuO	NiO	Cu ₂ O	CuO	NiO	Cu ₂ O
P-Ni-DH	--	100	--	--	17.6	--
P-Ni6Cu-DH	--	100	--	--	17.7	--
P-NiCu-DH	19.6	69.3	11.0	33.0	5.8	44.0
P-NiCu6-DH	72.4	24.7	2.7	37.0	2.4	*
P-Cu-DH	100	--	--	39.7	--	--

^a Calculado usando la ecuación de Scherrer. * No fue posible calcular.

En cuanto a los tamaños de cristalitos de los óxidos metálicos resumidos en la Tabla 8, podemos observar que los tamaños de cristalito de CuO y Cu₂O fueron notablemente superiores a los de la fase cristalina de NiO en todos los casos. Un aumento en el contenido de Cu para los precursores catalíticos dio lugar a un aumento del tamaño de cristalito de CuO junto con una disminución del tamaño de cristalito de NiO. Es bien sabido que el Cu(NO₃)₂ comienza a descomponerse a temperaturas más bajas que el Ni(NO₃)₂,¹³⁴ por lo que cuando los cristales de NiO comienzan a crecer, ya se han formado cristales de CuO que bloquean el crecimiento de NiO. Además, el nitrato de níquel es menos soluble en etanol que el nitrato de cobre. Como consecuencia, el nitrato de níquel se depositó primero, lo que llevó a menos sitios para que el nitrato de cobre se depositara, lo que resultó en partículas de cobre menos dispersas con tamaños de cristalito más altos. Curiosamente, para la muestra P-Ni6Cu-HD, CuO no afectó la cristalización de NiO, que tenía un tamaño de cristalito similar al NiO de la muestra P-Ni-HD, que no contiene cobre. Esto se puede explicar por la cantidad mucho menor de CuO presente en esta muestra.

Con el fin de confirmar la presencia de especies de Ni(III) en los precursores catalíticos en los que se detectó Cu₂O mediante DRX, se realizaron experimentos de XPS para P-NiCu-DH y Ni-DH para su comparación (Figura 32).

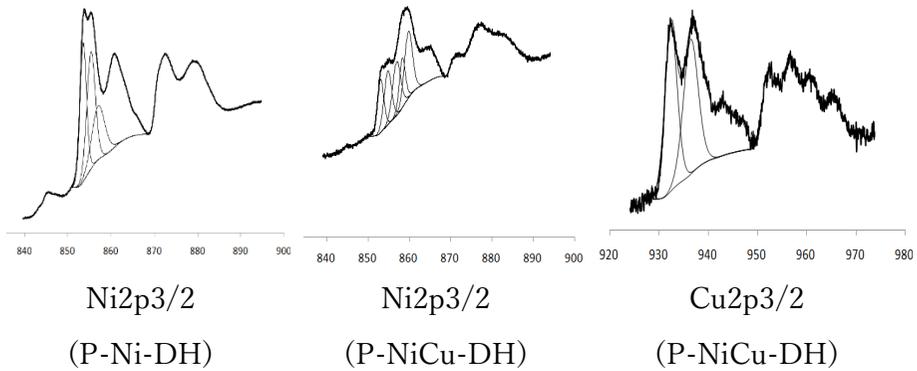


Figura 32. Espectros XPS para las regiones Ni2p3/2 y Cu2p3/2 para precursores catalíticos que contienen níquel P-Ni-HD y P-NiCu-HD.

Las regiones Ni 2p3/2 de ambas muestras se deconvolucionaron en dos señales principales superpuestas con BE a 853,1-854,8 y 857,0-858,9 eV. El componente de BE más bajo se atribuye al NiO, y el componente de BE más alto se atribuye a las especies de Ni(III), teniendo en cuenta que los estados de oxidación más altos implican una energía de enlace más alta.^{135,136} La presencia de especies de Ni(II) y Ni(III) puede explicarse por el muy conocido carácter no estequiométrico del NiO, que se confirmó por el color negro observado para esta muestra. Curiosamente, el pico correspondiente a Ni(III) aumentó para las muestras de óxido de NiCu (Figura 32). Los espectros XPS de Cu2p3/2 del P-NiCu-DH también confirmaron la presencia de dos picos principales superpuestos a 932.9 y 936.8 eV por deconvolución de la señal de Cu2p3/2. El pico a 932.9 eV se puede atribuir a la reducción de especies de Cu, probablemente el Cu₂O detectado mediante DRX, mientras que una energía de enlace más alta de 936.8 eV se puede asignar a CuO.^{135,136}

La reducibilidad de los óxidos metálicos soportados en hectorita se estudió mediante la técnica de reducción a temperatura programada (Figura 33).

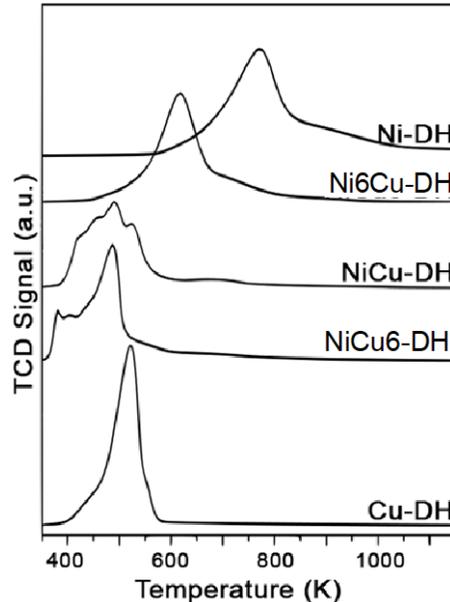


Figura 33. Perfiles de TPR para los precursores catalíticos.

La reducibilidad de los óxidos metálicos a sus metales correspondientes depende de muchos factores, como la naturaleza y el tamaño de partícula de los metales junto con su interacción con el soporte.¹³⁷ Para muestras monometálicas (Cu-HD y Ni-HD), se observó un pico de reducción principal acompañado de varios hombros a su alrededor. La reducibilidad de CuO fue considerablemente menor que la observada para NiO. Esto confirma la interpretación comentada anteriormente en los resultados de DRX. El perfil del TPR de Ni₆Cu-DH (la muestra bimetalica con el mayor contenido de Ni) fue similar al de Ni-DH, pero se observó un cambio claro del pico de reducción principal a temperaturas más bajas. Esto significa que la presencia de CuO, incluso en cantidades bajas, favoreció la reducibilidad del NiO presente en esta muestra. Al aumentar el contenido de Cu (NiCu-DH y NiCu₆-DH), observamos la aparición de nuevos picos de reducción que pueden estar relacionados con la interacción entre especies de Ni pero especialmente las diferentes especies de Cu (CuO y Cu₂O) con el soporte, aumentando la reducibilidad de ambas muestras.

3.2. Caracterización de catalizadores

La Figura 34 muestra los difractogramas de los catalizadores. La cuantificación de las fases cristalinas y sus tamaños de cristalito se indican en la Tabla 9.

Tabla 9. Caracterización de los catalizadores mediante DRX.

Catalizadores	Fases cristalinas (%)				Tamaño de cristalito (nm) ^a		
	Ni	Cu	NiO	Aleación NiCu	Ni	Cu	Aleación NiCu
Ni-DH	60	--	40	--	16.4	--	--
Ni6Cu-DH	--	--	40	60	--	--	9.0
NiCu-DH	--	12	--	88	--	31.8	6.6
NiCu6-DH	--	*	*		--	**	**
Cu-DH	--	100	--	--	--	58.3	--

^a Calculado usando la ecuación de Scherrer. * No fue posible cuantificar. ** No fue posible calcularlo

La difracción de rayos X del catalizador Cu-DH mostró la presencia de los picos correspondientes a la fase cristalina de Cu mientras que el difractograma del catalizador Ni-DH exhibió picos que pueden ser asignados a las fases NiO y Ni (Figura 34). Esto concuerda con los estudios de reducibilidad realizados anteriormente para sus correspondientes precursores catalíticos por TPR.

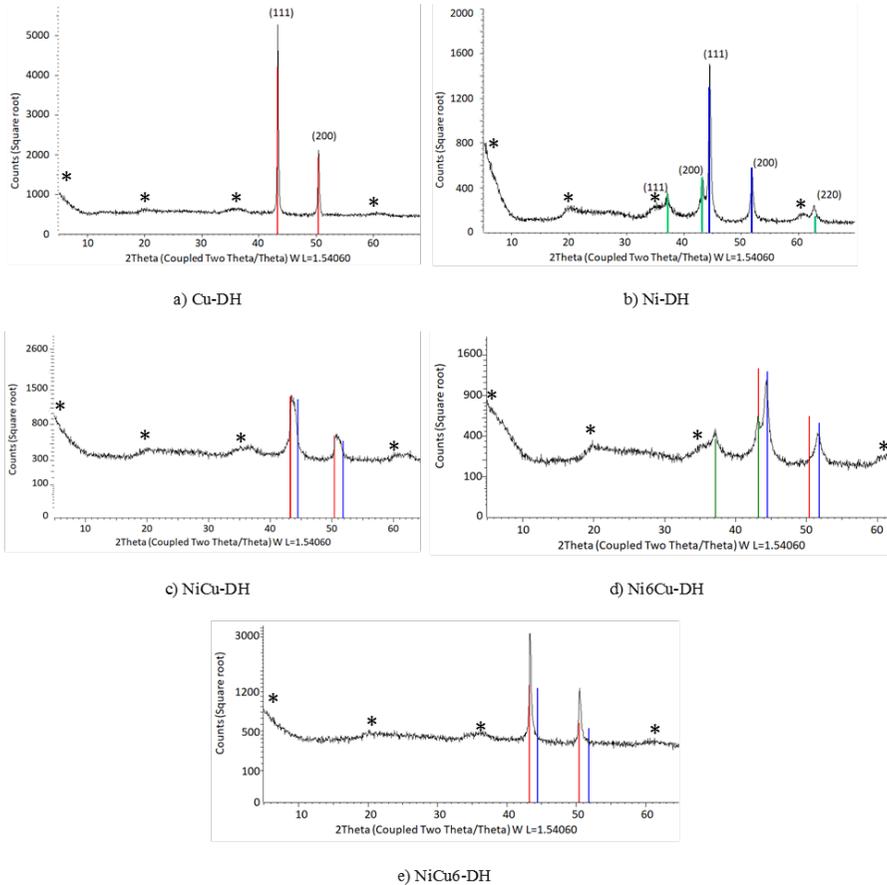


Figura 34. Difractogramas de los catalizadores. * fase de hectorita; línea roja: fase Cu; línea azul: fase Ni y línea verde: fase NiO.

Curiosamente, para los catalizadores bimetálicos, observamos la formación de una aleación de Ni-Cu para todas las muestras puesto que los picos de las fases metálicas se desplazaron con respecto a las correspondientes posiciones del cobre y el níquel puros (Figura 34), Comparando el patrón XRD de los catalizadores Cu-DH, CuNi-DH y Ni-DH en el rango 2θ ($40-50^\circ$) (Figura 35), la posición del pico correspondiente a la reflexión 111 para el catalizador CuNi-DH se ubicó claramente en $2\theta = 44.0^\circ$ entre la posición del Cu metálico ($2\theta = 43.5^\circ$) para Cu-DH y Ni metálico ($2\theta = 45.0^\circ$) para Ni-DH. El hecho de que todo el NiO se redujera para este catalizador bimetálico confirmó una interacción positiva entre Cu y Ni en términos de reducibilidad. Es importante tener en cuenta que Ni y Cu cristalizan en la misma

estructura cristalina en una celda cúbica centrada en todas las caras. A pesar de que los óxidos no formaron una solución sólida, una vez reducidos, ambos metales se reorganizan en la misma fase cristalina formando una aleación.

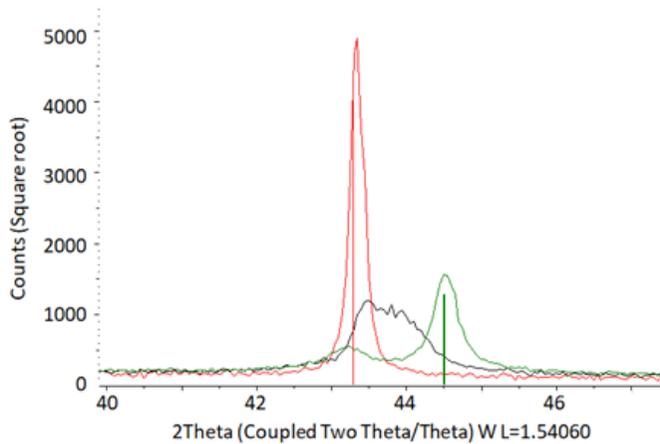


Figura 35. Posición del pico correspondiente a la reflexión 111 para Cu-DH (línea roja), NiCu-DH (línea negra) y Ni-DH (línea verde).

El difractograma del catalizador con el mayor contenido de Ni (Ni₆Cu-DH) mostró la presencia de NiO además de la fase de aleación de Ni-Cu. (Figura 34) Esto significa que todo el Ni reducido está formando una aleación con Cu, y confirma la menor reducibilidad del NiO con respecto a los óxidos de cobre. En cambio, para el catalizador con mayor contenido de Cu (NiCu₆-DH), fue difícil de distinguir entre el NiCu y el Cu cristalino formado ya que los picos eran muy cercanos, pero no se detectó NiO ni Ni. (Figura 34) Por tanto, podemos concluir que todo el Ni está formando parte de la aleación, pero en diferentes cantidades dependiendo de la relación Ni:Cu del catalizador.

La Figura 36 muestra el ajuste realizado a partir de los difractogramas de los catalizadores bimetálicos utilizando el método de Rietveld para cuantificar sus fases cristalinas. Los resultados de la cuantificación junto con el cálculo de los tamaños de cristalito se indican en la Tabla 9 para todos los catalizadores.

Es importante resaltar que para los catalizadores bimetálicos no solo el porcentaje de aleación fue diferente, sino que también el porcentaje de Ni y Cu en la aleación debe ser diferente en cuanto a las relaciones molares Ni: Cu y las fases presentes para cada uno. Ambos factores podrían afectar los resultados de la actividad catalítica. La relación de NiCu calculada a partir del parámetro de celda de la fase de aleación de NiCu según la ley de Vegard para estos catalizadores fue NiCu_{1.14} para NiCu-DH, NiCu₁₁ para NiCu6-DH y Ni₅Cu para Ni6Cu-DH. Estos resultados también mostraron que todas las aleaciones de NiCu eran ricas en cobre. Esto es consistente con los resultados reportados previamente en la bibliografía con respecto a los sistemas bimetálicos de Ni-Cu,^{138,139} y se ha justificado en termodinámica ya que el menor calor de sublimación del cobre en comparación con el níquel da como resultado una mayor ocupación de los sitios superficiales de las partículas bimetálicas por cobre.¹³⁹

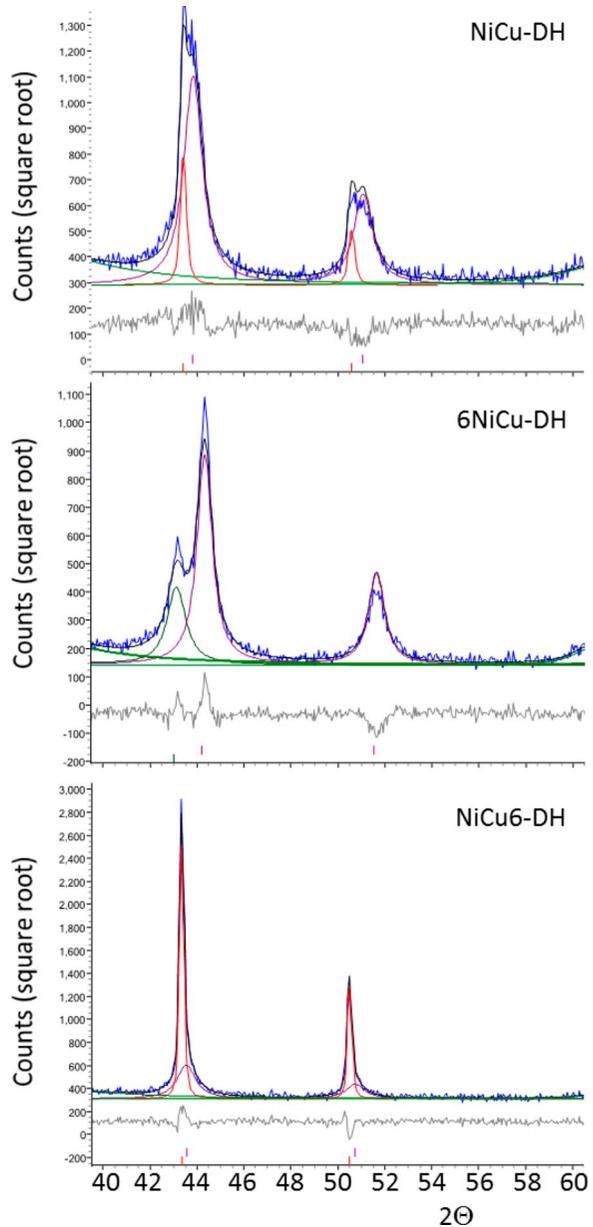


Figura 36. Ajuste de las fases cristalinas para catalizadores bimetálicos mediante el

El tamaño del cristalito siempre fue mayor para las partículas de cobre metálico, siendo las de la aleación las más pequeñas (Tabla 9). Esto implica una mayor dispersión de partículas cuando ambos metales se unen, confirmando nuevamente una interacción entre metales.

La Figura 37 muestra la micrografía electrónica de barrido y el mapa de distribución elemental de Ni y Cu obtenidos por ESEM-EDX para el catalizador NiCu-DH. La distribución de Ni y Cu fue bastante homogénea a lo largo de la muestra. La proximidad observada entre los puntos rojos y verdes, debido a Ni y Cu, respectivamente, podría confirmar la formación de la aleación NiCu, en concordancia con los resultados reportados previamente por otros autores.¹⁴⁰

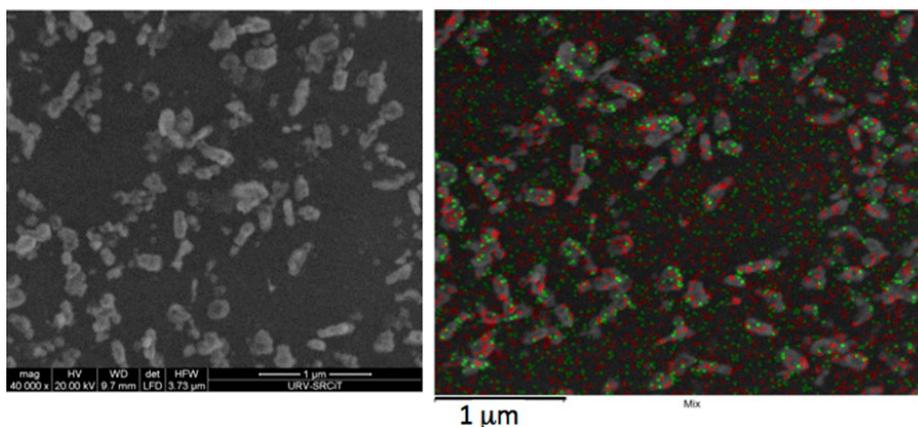


Figura 37. Imagen ESEM y mapeo de Ni y Cu obtenidos por EDX para catalizador NiCu-DH. Ni: puntos rojos; Cu: puntos verdes.

Actividad catalítica

Se evaluaron catalizadores de Ni, Cu y NiCu en la hidrogenación de furfural comercial para obtener THFA. En primer lugar, estudiamos el efecto del tiempo de reacción, de 0.50 h a 4 h, sobre el rendimiento de THFA utilizando catalizador NiCu-DH (Figura 38).

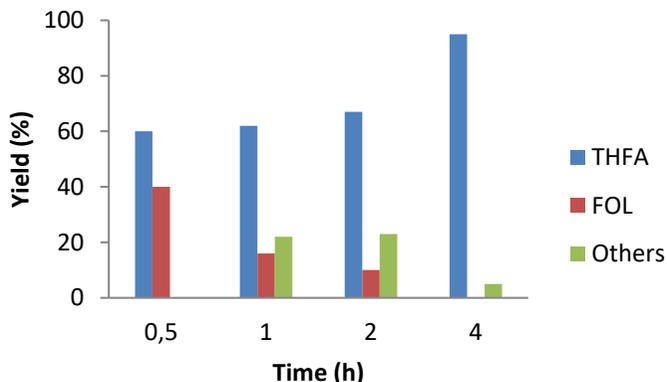


Figura 38. Valores de rendimiento de los productos en función del tiempo de reacción del catalizador NiCu-DH.

Para todos los tiempos de reacción, la conversión fue total. Un aumento en el tiempo de reacción dio lugar claramente a un aumento del rendimiento de THFA, que fue del 95% después de 4 horas de reacción. El alcohol furfurílico es un intermedio en la hidrogenación de furfural a THFA (Esquema 5). Luego, el rendimiento de FOL disminuyó con el tiempo, mientras que el rendimiento de THFA aumentó en la medida en que FOL se transformó en THFA, como se esperaba. No se detectaron otros productos de reacción mediante cromatografía de gases. Los demás productos hasta el 100 % deben ser principalmente productos de polimerización, como las huminas, debido a la catálisis ácida. La cantidad de otros productos disminuyó al aumentar el tiempo de reacción. Esto podría estar relacionado con una mayor capacidad de hidrogenación de los catalizadores con el tiempo, probablemente debido a alguna desactivación de los centros ácidos. A partir de estos resultados, establecimos 4 h como tiempo de reacción para los siguientes experimentos.

Para estudiar la influencia de la formación de la aleación de NiCu sobre la actividad catalítica, se probaron catalizadores monometálicos y bimetálicos, previamente preparados, para esta reacción (Figura 39). La hectorita deslaminada, que también se verificó para observar su influencia, dio lugar a una baja conversión (33%) y una selectividad nula a THFA, como era de esperar, por la ausencia de la fase metálica, responsable de la hidrogenación.

En cuanto a los catalizadores monometálicos, Cu-DH mostró una mayor conversión y selectividad a THFA que Ni-DH. Esto se puede explicar

por la mayor cantidad de fase metálica en Cu-DH ya que para Ni-DH, NiO no se redujo totalmente. Curiosamente, al comparar los catalizadores bimetálicos, el catalizador que tenía la mayor cantidad de aleación de NiCu (Tabla 9), NiCu-DH, condujo a la mayor selectividad a THFA (95%) para una conversión total. Con respecto a los catalizadores Ni₆Cu-DH y NiCu₆-DH, la mayor selectividad al THFA lograda por Ni₆Cu-DH debe estar relacionada con la mayor cantidad de aleación de NiCu presente en esta muestra junto con la mayor cantidad esperada de Ni presente en la aleación, como se deduce de su relación molar Ni:Cu.

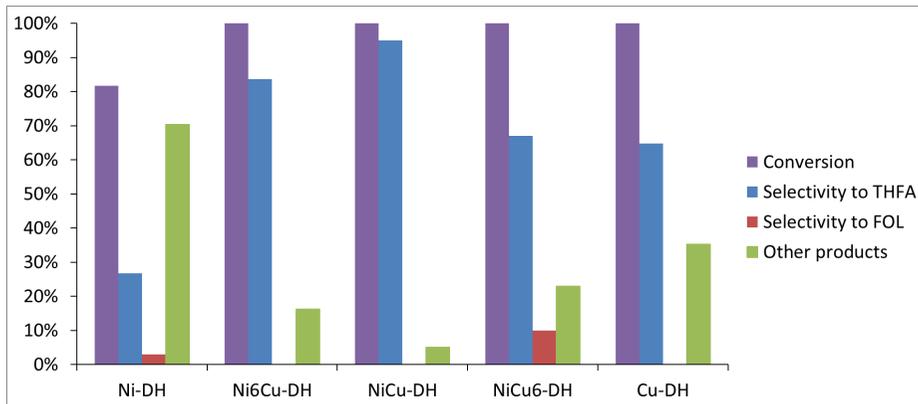


Figura 39. Hidrogenación de furfural para todos los catalizadores.

La Figura 40 muestra la representación del % de rendimiento a THFA respecto al % de aleación de NiCu para catalizadores bimetálicos.

Como podemos observar, existe una clara correlación entre el rendimiento a THFA y el porcentaje de aleación de NiCu presente en los catalizadores, lo que confirma la actividad de la fase de aleación para esta reacción.

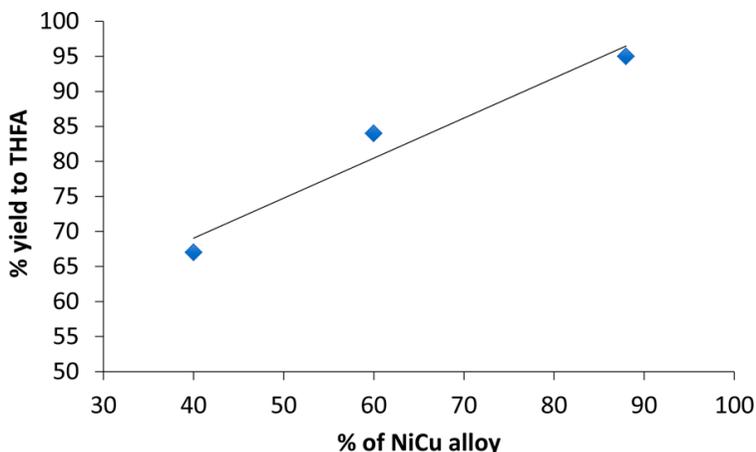


Figura 40. Representación del rendimiento a THFA (%) vs el % de aleación NiCu presente en los catalizadores NiCu.

Para comprobar la actividad del mejor catalizador, se probó NiCu-HD utilizando un extracto de biomasa que contenía furfural en lugar de furfural comercial. Como se comentó en el apartado experimental, el furfural se obtiene en dos fases con valores de concentración de 4 g/L en la fase acuosa y 16 g/L en la fase de tolueno. La reacción se realizó para cada fase por separado. La fase acuosa es ácida, debido al procedimiento de extracción, por lo que se realizaron dos ensayos diferentes para esta fase, uno directamente y otro después de una neutralización previa. Los resultados catalíticos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados catalíticos al utilizar furfural obtenido a partir de biomasa

Fase del extracto de biomasa	Rendimiento (%)			
	THFA	FOL	Otros	
tolueno	90	0	10	
acuosa	neutralizada	80	0	20
	ácida	0	0	100

Se obtuvo la conversión total para todas las fases. En cuanto a la selectividad, no se obtuvo FOL en ningún caso. Para el tolueno y las fases acuosas neutralizadas, esto se puede atribuir principalmente a su transformación en THFA (rendimientos del 80-90%) y también a la formación de otros subproductos. Aunque estos rendimientos parecen similares, es importante tener en cuenta que la solución de tolueno de

furfural estaba mucho más concentrada, cuatro veces, que la solución acuosa. En la solución acuosa ácida, no se obtuvieron ni THFA ni FOL. Es bien sabido que el furfural en medio ácido tiende a polimerizar en huminas. Por tanto, podemos concluir que un medio no ácido es crucial para esta reacción a fin de hacer efectivos los centros metálicos de hidrogenación.

Finalmente, el catalizador NiCu-HD se reutilizó 3 veces en las condiciones comentadas en la sección experimental (Figura 41).

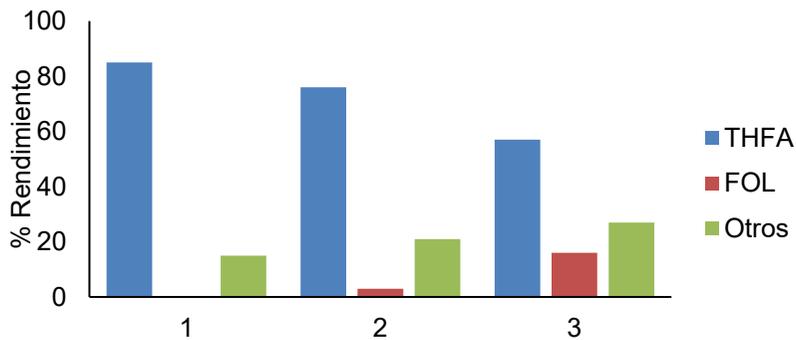


Figura 41. Reutilizaciones catalíticas del catalizador NiCu-HD

Después de tres reutilizaciones, la conversión fue total pero el rendimiento en THFA disminuyó moderadamente a expensas de la formación de FOL y otros subproductos de la reacción. Para explicar este resultado, el catalizador reutilizado se caracterizó mediante DRX y se comparó con el difractograma correspondiente del catalizador fresco (Figura 42).

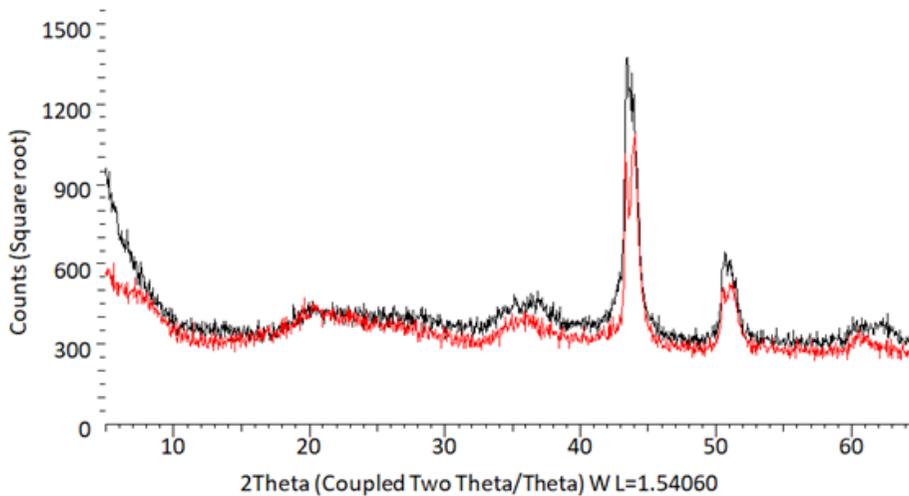


Figura 42. XRD del catalizador NiCu-DH antes (línea negra) y después de la reacción (línea roja).

El difractograma del catalizador reutilizado mostró la presencia de las mismas fases cristalinas (aleación de Cu y NiCu) y en porcentajes similares a los del difractograma del catalizador fresco. Sin embargo, se detectó un aumento en la cristalinidad de la fase de Cu (114,4 nm de tamaño de cristalito frente a 31,8 nm para catalizador nuevo). Teniendo en cuenta la mayor actividad observada para la fase de aleación de NiCu, una decoración de las partículas de aleación de NiCu por estas partículas más grandes de Cu puede explicar la disminución del rendimiento a THFA observado.

Conclusiones

Los precursores catalíticos de catalizadores bimetalicos no mostraron formación de solución sólida debido a las diferentes estructuras de CuO y NiO. Para los catalizadores bimetalicos con mayor contenido de Cu, se detectó una fase de Cu₂O por DRX en bajas cantidades además de las fases de NiO, CuO y hectorita. Esto está relacionado con el conocido carácter no estequiométrico del óxido de níquel, que podría dar lugar a la oxidación de algunos átomos de Ni (II) a Ni (III), permitiendo luego la reducción de algunos átomos de Cu (II) a Cu (I), como lo demuestra XPS. Después de la reducción, los difractogramas de los catalizadores bimetalicos de NiCu mostraron la presencia en diferentes cantidades de la fase de aleación de NiCu. La formación de esta aleación de NiCu junto con la presencia de mayores cantidades de Ni en la aleación se ha relacionado con una mayor selectividad a THFA a partir de los resultados catalíticos. La mayor selectividad a THFA (95%) para una conversión total se logró con el catalizador de Ni-Cu preparado con una relación molar de Ni: Cu 1: 1 después de 4 h de reacción. Al utilizar un extracto de biomasa de furfural obtenido de cáscaras de almendra en lugar de furfural comercial, este catalizador dio como resultado un rendimiento a THFA del 90%, en la fase de tolueno, y del 80% en la fase acuosa neutralizada. El aumento del tamaño de cristalito del Cu después de tres reutilizaciones afectó la actividad de las partículas de aleación de NiCu, lo que provocó una disminución en el rendimiento de THFA.

Agradecimientos

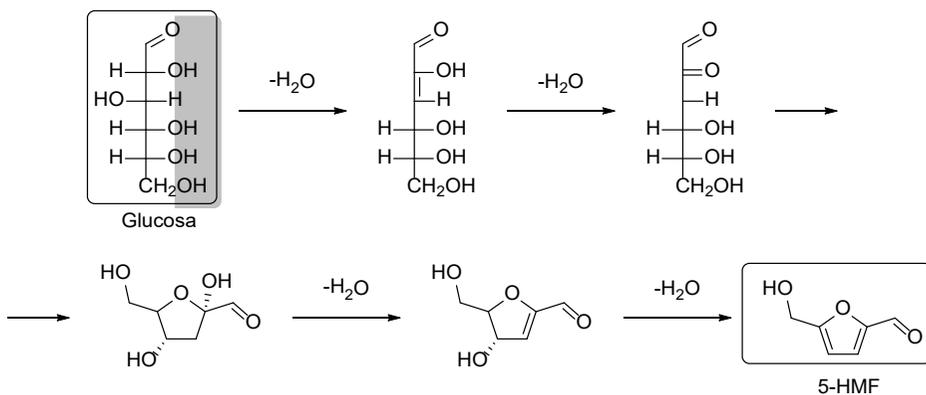
Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España y Fondos Feder (CTQ2015-70982-C3-3-R), y el reconocimiento de la Generalitat de Catalunya (2017 SGR 798).

Transformación catalítica de glucosa a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF)

Antecedentes

En esta tercera etapa del trabajo nos centramos en la obtención de 5-HMF a partir de glucosa. La celulosa que conforma la materia lignocelulósica, como se comentó previamente está formada mayoritariamente por unidades de glucosa.

La glucosa puede convertirse en 5-hidroximetilfurfural mediante diversos procedimientos. En el Esquema 6 se puede ver una propuesta de mecanismo de deshidratación de la glucosa a 5-hidroximetilfurfural en medio ácido.¹⁴¹

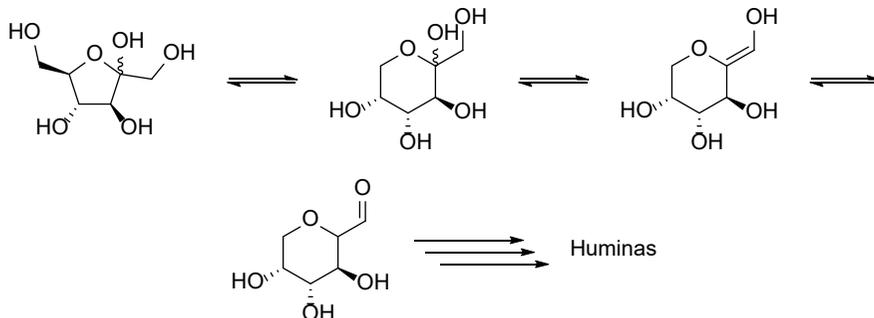


Esquema 6. Mecanismo de deshidratación directa de glucosa a 5-HMF.

Sin embargo, esta propuesta fundamentada en cálculos teóricos y notablemente más sencilla, choca con la propuesta más frecuente que implica una isomerización previa de glucosa a fructosa, ciclación y posterior deshidratación como se puede ver en el Esquema 7.¹⁴²

Esta ruta, si bien aparentemente es más compleja, está basada en varios resultados experimentales. En primer lugar, se ha observado en diferentes ocasiones la presencia de fructosa en reacciones llevadas a cabo con glucosa, y, por otro lado, se ha demostrado también que la fructosa reacciona más rápidamente que la glucosa.¹⁴³

Una de las propuestas que explica la formación de huminas (Esquema 8) también parte de la fructosa que puede isomerizar a D-fructopiranososa y a partir de ahí derivar a huminas.¹⁴⁸



Esquema 8. Una de las posibles vías de formación de huminas.

Por lo tanto, esta reacción supone grandes retos a nivel de selectividad puesto que, si bien se puede obtener 5HMF a partir de glucosa, la gran variedad de productos indeseados que pueden generarse es también bastante amplia. La glucosa puede caramelizar, formar huminas, la fructosa también podría formar huminas y, además, el 5-HMF también tiene la capacidad de polimerizar consigo mismo y de reaccionar con los azúcares presentes, por lo que es un reto hoy en día obtener el producto con valores altos de selectividad. Y es en este aspecto en el que más se está trabajando en relación a este tema.

En la Tabla 11 se recogen algunos resultados llevados a cabo con catalizadores heterogéneos.

Tabla 11. Principales resultados en la obtención catalítica de 5-HMF a partir de glucosa

Nº	Catalizador	Disolvente	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Selectividad 5-HMF(%)	Ref.
1	SAPO-5, MeAPO-5	[BMIM]Cl	100	6-12	2	149
2	2ML-SZ/SBA-15	H ₂ O	100	6	13	150
3	Carbón mesoporoso grafitizado sulfonado	H ₂ O	180	7	40	151
4	SAPO-34	GVL:H ₂ O 10:1	70	0,67	94	152
5	Nb/montmorillonita	MIBK:H ₂ O 7:3	170	3	71	142
6	SnO/H-β	DMSO	150	1	27	153
7	Zeolita tipo L (ROD)	MIBK:H ₂ O	175	1,5	72	154
8	Sn(O)/MCM-41	DMSO	150	1	51	155
9	MoO ₃	THF:H ₂ O	170	0,67	29	156
10	Sn-beta-F, HCl	THF:H ₂ O	160	1	17	157
11	Amberlyst-70	THF:H ₂ O	130	0,83	25	158
12	TiO ₂ -ZrO ₂ : amberlyst 70:1	THF:H ₂ O	175	3	86	159

GVL: γ-valerolactona; MIBK: metilisobutilcetona; DMSO: dimetilsulfóxido; THF: tetrahidrofurano.

Como se puede ver la variabilidad de los resultados es bastante alta obteniéndose selectividades entre el 2 y el 94%.

En cuanto a medios de reacción se ha utilizado desde líquidos iónicos a mezclas de disolventes como THF:H₂O ó GVL:H₂O. Se conoce que el 5-HMF puede reaccionar con agua para dar productos como ácido levulínico, entre otros. Por este motivo una de las estrategias más comunes utilizadas es la de usar disolventes orgánicos como DMSO, MIBK, THF o GVL. Entre estos el DMSO es un disolvente más perjudicial con el medio ambiente debido, sobre todo al hecho de que la eliminación de éste conlleva el gasto de grandes cantidades de

energía. Por su parte, MIBK, THF y GVL son disolventes más benignos, y por lo general, se tienden a preferir en este ámbito.

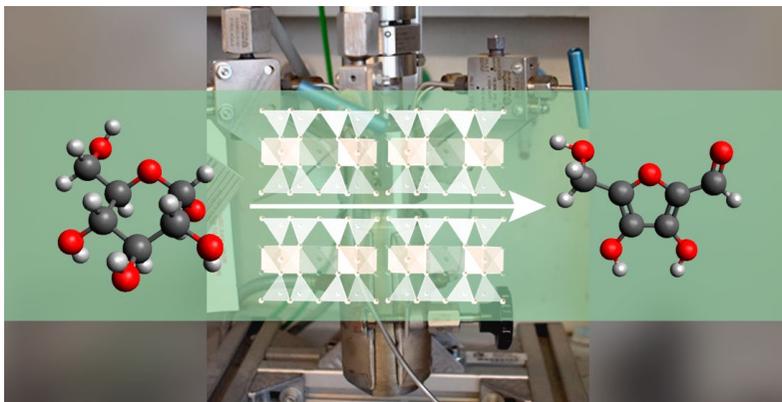
Por su parte THF y GVL son miscibles con agua, y jugando con las proporciones, manteniendo siempre en mayor cantidad la fase orgánica se puede promocionar un desplazamiento de las moléculas de 5-HMF formadas reduciendo su tiempo de contacto con el agua y minimizando su posible degradación.

Con respecto a las temperaturas se ha trabajado un amplio rango, desde los 70 a los 175 °C. Esta reacción conlleva optimizar el balance de la temperatura puesto que a bajas temperaturas la conversión suele ser menor ya que hace falta temperatura para deshidratar, pero al elevarla demasiado se pueden producir polimerizaciones y derivar en subproductos sin interés para nuestra reacción.

Algo similar sucede con el tiempo. Se puede observar que las reacciones se han llevado a cabo entre 40 minutos y 12 h. Este es otro factor a optimizar, de nuevo por el balance entre dar tiempo suficiente para la formación de 5-HMF, pero minimizando la producción de productos no deseados.

En cuanto a los materiales, se han utilizado catalizadores de distinto tipo, todos ellos presentando algún tipo de acidez, ya sea Brønsted, Lewis, o una combinación de ambas.

Arcillas modificadas con tratamientos ácidos para la obtención catalítica de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa



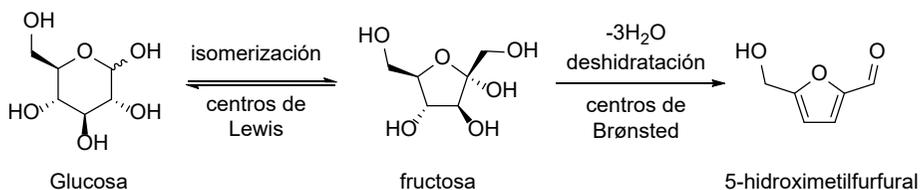
Resumen

El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es una molécula plataforma importante para la síntesis de productos de alto valor añadido. Se ha modificado la acidez de varias arcillas sintetizadas, como una hectorita mesoporosa deslaminada y una fluorohectorita, además de una montmorillonita K10 comercial mediante diferentes metodologías para ser aplicados como catalizadores enpara la obtención catalítica de 5-HMF a partir de glucosa. Se ha estudiado el efecto de la acidez de Brønsted y/o Lewis, la temperatura y tiempo de reacción, y la relación catalizador/glucosa en la conversión pero especialmente en la selectividad a 5-HMF. Comparando los valores de arcillas sintetizadas, la mejor selectividad a 5-HMF (36 %) se obtuvo a 140°C durante 4 h con H-fluorohectorita por la presencia de centros ácidos de Brønsted fuertes, aunque su conversión fue la más baja (33 %) por su baja área superficial y su baja cantidad de centros ácidos de Lewis. Se han llevado a cabo diferentes estrategias, como mezclas físicas de montmorillonita K10, que contiene altas cantidades de centros ácidos de Lewis, con Amberlyst-15, que tiene altas cantidades de centros ácidos de Brønsted o la incorporación de compuestos de renio VII. Se consiguió la mejor selectividad a 5-HMF (62 %) con una mezcla de 44 % en peso de Amberlyst-15 y 56 % en peso de montmorillonita K10 con una conversión del 56 % a 140 °C durante 4 horas. Esta proporción optimiza la cantidad de centros ácidos de Brønsted y Lewis en el catalizador para estas condiciones de reacción.

Introducción

El desarrollo de tecnologías para producir energía y productos químicos a partir de recursos renovables, como alternativa a los productos derivados del petróleo, ha impulsado la valorización de la biomasa.¹⁶⁰⁻¹⁶² La lignocelulosa, la biomasa renovable más abundante, se considera la principal materia prima en un concepto de biorrefinería. La lignocelulosa consta de tres tipos de polímeros, celulosa (40 a 50 %), hemicelulosa (25 a 35 %) y lignina (15 a 20 %). La conversión de la biomasa mediante su fraccionamiento en moléculas plataforma específicas funcionalizadas, entre las que encontramos azúcares (glucosa, xilosa), polioles, furanos (furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido furandicarboxílico y 2,5-dihidroximetilfurano) y ácidos (levulínico); permite la producción de una amplia variedad de biocombustibles y productos químicos.

Entre las diferentes moléculas plataforma que se pueden obtener a partir de biomasa, el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es una de las más versátiles debido a la presencia en la misma molécula de un grupo aldehído aromático, un alcohol y un anillo furano que pueden convertirse en productos de alto valor añadido, como bioplásticos, biocombustibles u otros productos químicos.¹⁶³ El 5-HMF generalmente se obtiene a partir de glucosa mediante dos reacciones consecutivas catalizadas por centros ácidos: la isomerización de glucosa a fructosa catalizada por centros ácidos de Lewis y la deshidratación de fructosa a 5-HMF catalizada por centros ácidos de Brønsted (Esquema 9).^{164,165}



Esquema 9. Etapas del proceso de obtención de 5-HMF a partir de glucosa.

Para el primer paso de isomerización, que es el más difícil debido a la estabilidad del anillo de glucosa de seis carbonos, se han probado

catalizadores enzimáticos, básicos y ácidos de Lewis.¹⁶⁶ En cuanto a los catalizadores básicos, el uso de hidrotalcitas de Mg/Al sintetizadas, calcinadas y rehidratadas condujo a altos valores de conversión de glucosa (73%).¹⁶⁷ Sin embargo, estos sistemas catalíticos requerían una baja concentración de glucosa y un largo tiempo de reacción. En cuanto a los catalizadores ácidos de Lewis, el CrCl_2 disuelto en un líquido iónico produjo un 68% de rendimiento a 100°C después de 3 h mientras que otras sales de Cu(II) o Fe(II) presentaron peores resultados.¹⁶⁸

Los catalizadores heterogéneos también se han aplicado como alternativa a los catalizadores homogéneos debido a sus posibilidades de reutilización. La zeolita Sn-Beta presentó resultados interesantes relacionados con la presencia de SnO_2 como especie *extraframework*.¹⁶⁹ Davis y colaboradores hallaron que la zeolita Sn-beta podría catalizar eficientemente la isomerización de glucosa a fructosa y luego convertir la fructosa generada en 5-HMF rápidamente con ácido clorhídrico a pH bajo.^{144,169} Los iones de Sn^{4+} empleados como ácidos de Lewis fueron activos para la isomerización de la glucosa a fructosa y los grupos Sn-OH parcialmente hidrolizados actuaron como ácido de Brønsted para la deshidratación de la fructosa generada. El uso de catalizadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dio lugar a un rendimiento del 49 % en 5-HMF a 160°C después de 110 min de reacción cuando se añadió H_3PO_4 al sistema catalítico.¹⁷⁰ Estos resultados se han explicado por la presencia de centros ácidos de Brønsted. De esta forma, el 76.3% de rendimiento a 5-HMF obtenido al usar $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a 130°C después de 1.5 h de reacción se atribuyó al efecto sinérgico entre los centros ácidos de Lewis y Brønsted presentes en el catalizador.^{171,172}

Recientemente se ha probado un catalizador sólido basado en carbono preparado a partir de celulosa cristalina por carbonización y posterior sulfonación consiguiendo buenos resultados catalíticos (73% de conversión de glucosa y 65% de selectividad a 5-HMF).¹⁷³ Además, un carbón sulfonado obtenido de un carbón activo dio como resultado una conversión total de glucosa y un 93% de selectividad a 5-HMF a 160°C después de 3 h de reacción.¹⁷⁴

Los minerales de arcillas catiónicas son silicatos microporosos con estructura en capas que contienen láminas con carga negativa. Estas,

además, contienen cationes, para neutralizar la carga de las láminas, así como moléculas de agua en su espacio interlamilar. Las hectoritas son arcillas catiónicas del grupo de las esmectitas, de fórmula $M^{n+}_x/n[(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4]$. Cuando M^{n+} es un H^+ , la arcilla resultante tiene acidez de Brønsted. La acidez de las hectoritas podría mejorarse mediante deslaminación, para aumentar la accesibilidad a los centros ácidos³¹ o mediante la sustitución de los grupos $-OH$ por $-F$, dando lugar a la fluorohectorita.¹⁷⁵ Hay pocas referencias sobre el uso de arcillas para la obtención de 5-HMF a partir de glucosa.¹⁷⁶ La Sn-montmorillonita y la Nb-montmorillonita condujeron a una alta conversión y altos rendimientos, pero valores de selectividad a 5-HMF moderados. Los centros catalíticamente activos en los grupos Nb-OH ayudaron a facilitar la isomerización de la glucosa y la posterior deshidratación con un rendimiento del 70.,52 % de 5-HMF a 170 °C durante 3 h.^{142,176}

El objetivo de este trabajo es estudiar la actividad catalítica de varios materiales arcillosos sintetizados, como la hectorita mesoporosa deslaminada y la fluorohectorita, además de la montmorillonita K10 comercial, los cuales fueron modificados con respecto a la acidez mediante diferentes metodologías, incluyendo la preparación de mezclas físicas con resina macroporosa sulfónica Amberlyst-15, para ser aplicados como catalizadores para la obtención catalítica de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa. Se estudió el efecto de la acidez de Brønsted y/o Lewis, la temperatura y tiempo de reacción, y la relación catalizador/glucosa en los resultados de conversión y selectividad a 5-HMF.

Experimental

La hectorita mesoporosa sódica se sintetizó como hectorita deslaminada (Na-DH) utilizando cloruro de trimetildodecilamonio como plantilla siguiendo un método desarrollado previamente por nuestro grupo de investigación.^{31,127}

La fluorohectorita (Li-FH), de fórmula $Li_{0.7}[(Mg_{5.3}Li_{0.7})Si_8O_{20}F_4]$, se sintetizó mezclando SiO_2 sinterizado, MgO sinterizado, LiF comercial y MgF_2 en una relación 8:4:2:2 relación molar, respectivamente.¹⁷⁵ La mezcla se homogeneizó siguiendo una secuencia de diferentes métodos: molienda, suspensión en acetona bajo baño de ultrasonidos

(Selecta) por 20 min, y finalmente evaporación del solvente y secado del sólido en estufa a 80 °C durante la noche. Luego, el sólido resultante se calentó en un horno de mufla convencional a 800 °C durante 3 h. El producto fue purificado por sedimentación selectiva en centrífuga. Se suspendió el sólido en unos 50 mL de agua y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se centrifugó durante 6 min a 600 rpm y el sobrenadante se centrifugó durante 30 min a 4000 rpm. El sólido sedimentado se secó y se guardó.

La montmorillonita comercial K10 (MK10) (Sigma-Aldrich, Si/Al=2,7) también se probó como catalizador para su comparación.

La H⁺ hectorita deslaminada (H-DH) y H⁺ Fluorhectorita (H-FH) se obtuvieron por intercambio iónico de las muestras previamente sintetizadas de Na-DH y Li-FH con una disolución acuosa 1M de NH₄NO₃. Luego, la suspensión se centrifugó y el sólido resultante se calcinó a 540 °C durante 3 h..

Se prepararon varias mezclas físicas de montmorillonita K10 (MK10) y Amberlyst-15 (A) (Sigma-Aldrich) con diferentes proporciones en peso de A-MK10: 0,4 (28 % en peso de A: 72 % en peso de MK10), 0.8 (44 % en peso de A: 56 % en peso de MK10) y 1 (50 % en peso de A: 50 % en peso de MK10).

La MK10 también se impregnó con la cantidad adecuada de solución acuosa de NH₄ReO₄ para tener un 5 % en peso de renio en la muestra final y luego se calcinó a 300 °C durante 3 h (Re₂O₇/H-DH, Re₂O₇/MK10). Se eligió esta temperatura de calcinación de NH₄ReO₄ para evitar la sublimación de NH₄ReO₄ a temperaturas superiores a 300 °C.¹⁷⁷ A continuación se preparó otro grupo de muestras mezclando Amberlyst-15 con Re₂O₇/MK10 en las mismas relaciones A-Re₂O₇/MK10 que las de las mezclas A-MK10. Finalmente, también se probó Re₂O₇, obtenido calcinando NH₄ReO₄ a 300 °C durante 3 h, para comparar.

Se utilizó difracción de rayos X para identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes en los precursores catalíticos y catalizadores. Los experimentos se llevaron a cabo con un difractómetro Siemens D5000 (geometría de paraenfoco Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ) equipado con un monocromador de haz difractado de grafito curvo y rendijas Soller de haz difractado, una rendija receptora de 0,06° y un

contador de centelleo como detector. El rango de difracción angular de 2θ estuvo entre 5 y 70° . La muestra se colocó sobre un portamuestras de Si (510). Los datos se recogieron con un paso angular de 0.05° a 3 s por paso y rotación de la muestra. La radiación $\text{CuK}\alpha$ se obtuvo de un tubo de rayos X de cobre que opera a 40 kV y 30 mA. Los archivos JCPDS utilizados para la identificación de las fases cristalinas fueron 00-003-0168, 01-075-0909 y 01-073-5680, para hectorita, antofilita y fluorohectorita, respectivamente.

Las áreas BET se calcularon a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C utilizando un Quantachrome Quadrasorb SI surface analyzer y un valor de 0.164 nm² para la sección transversal de la molécula de nitrógeno. La distribución del tamaño de poro se predijo a partir del alade la rama de desorción de la isoterma aplicando el método BJH.

La acidez de Brønsted de los catalizadores se midió mediante valoración potenciométrica. Para ello, 0.1 g de catalizador se puso en contacto con 20 mL de una solución acuosa de NaCl (2M) como agente de intercambio catiónico. Luego, los protones liberados se valoraron potencioméricamente con una solución de NaOH 0.01 M.¹⁷⁸

La reacción catalítica con glucosa comercial (Sigma-Aldrich) se probó en un reactor autoclave de acero inoxidable de 100 mL equipado con un controlador de temperatura y un agitador mecánico. Se disolvieron 2.4 g de glucosa en 50 mL de una mezcla de THF:H₂O ($35:15$) y se añadió el catalizador recién preparado (0.6 g) a la mezcla. La temperatura de reacción se fijó a 140 °C durante 4 ó 24 h, o a 180 °C durante 1 h y la agitación a 600 rpm. Al final de la reacción, la mezcla de reacción se enfrió y los productos de reacción se separaron del catalizador mediante microfiltración.

La conversión a glucosa y selectividad a fructosa se midió utilizando el kit de ensayo de fructosa/glucosa, proporcionado por Cygic Biocon SL.

$$\text{Conv. de glucosa (\%)} = \frac{\text{moles de glucosa consumidos}}{\text{moles de glucosa iniciales}}$$

$$\text{Sel. a fructosa (\%)} = \frac{\text{moles de glucosa convertidos en fructosa}}{\text{moles de glucosa convertida}}$$

El análisis de los productos de reacción mediante cromatografía de gases se realizó en un equipo Shimadzu GC-2010A Series equipado

con autoinyector de la serie AOC-20i y FID. La columna usada fue una Suprawax-280 (60 m x 0,25 μm x 0,50 μm). Se utilizó 1-butanol como patrón interno. La cuantificación de los productos se determinó en base a los datos de GC utilizando el método de patrón interno para determinar la selectividad del producto deseado calculado como se indica a continuación.

$$\text{Sel. a 5HMF (\%)} = \frac{\text{moles de glucosa convertidos en 5HMF}}{\text{moles de glucosa convertidos}}$$

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

La Tabla 12 resume los principales resultados de caracterización obtenidos para las arcillas sintetizadas y para la montmorillonita MK10 comercial.

Tabla 12. Caracterización de las arcillas

Catalizador	Fases cristalinas (XRD)	Área BET ^a (m ² /g)	Acidez ^b (meq/g)
MK10	Montmorillonita	233	---
Na-DH	Hectorita	327	0.90
H-DH	Hectorita	334	0.67
Li-FH	Fluorohectorita y antofilita.	16	0.23
H-FH	Fluorohectorita y antofilita.	21	0.53

^aCalculada a partir de los resultados de fisisorción de nitrógeno ^bObtenido mediante NH₃-TPD.¹⁷⁵

Los difractogramas de las hectoritas mesoporosas deslaminadas (Na-DH y H-DH) mostraron la presencia de los picos correspondientes a la hectorita cristalina con excepción de la reflexión (0 0 1), relacionada con el apilamiento de capas, como era de esperar, debido a la deslaminación. Las altas áreas superficiales BET fueron similares a las obtenidas para hectoritas deslaminadas preparadas previamente en nuestro grupo de investigación.³¹

La Li-FH y su forma protonada (H-FH) presentaron una fase cristalina mayoritaria, identificada como fluorhectorita, junto con antofilita y cuarzo en cantidad residual. Estas muestras tenían áreas superficiales mucho más bajas (16-21 m²/g) que las hectoritas deslaminadas debido a su microporosidad. En un trabajo previo, evaluamos la acidez de este tipo de materiales mediante NH₃-TPD.¹⁷⁵ Los resultados relacionados con la cantidad de centros ácidos se muestran en la Tabla 12. Na-DH mostró mayor acidez que H-DH principalmente debido a la presencia de mayores cantidades de centros ácidos de Lewis pero menor fuerza ácida considerando las temperaturas de desorción de amoníaco. La acidez total de Li-FH fue la más baja, pero presenta varias contribuciones, principalmente centros ácidos de Lewis pero probablemente también una cierta cantidad de centros ácidos de Brønsted como consecuencia de la hidrólisis del Li⁺. Curiosamente, la muestra de H-FH tiene una acidez mucho mayor que Li-FH, lo que confirma la sustitución parcial de F por O en la estructura de la hectorita.

La montmorillonita K10 es una montmorillonita que ha sido sometida a una desaluminación parcial de la estructura. Esto implica la existencia de centros ácidos de Lewis, debido a la presencia de Al³⁺, aunque no debe descartarse que haya cierta cantidad de centros ácidos de Brønsted debido al medio ácido utilizado durante la desaluminación.

Para las muestras preparadas con renio, no fue posible detectar la presencia de compuestos de renio mediante DRX probablemente debido a la baja cantidad incorporada (5% de Re en peso). Teniendo en cuenta la temperatura de calcinación utilizada, se debe esperar principalmente la presencia de Re₂O₇ aunque según estudios encontrados en la bibliografía podría también haber una mezcla de óxidos Re⁶⁺/Re⁷⁺.¹⁷⁹ En todos los casos, actuarían como centros de Lewis, que es nuestro objetivo al incorporarlos en los diferentes materiales.

Actividad catalítica

En primer lugar, se estudió el efecto de la temperatura de reacción y la relación glucosa/catalizador con montmorillonita comercial K10 (MK10) con el fin de encontrar las condiciones óptimas para probar el resto de los catalizadores. Todos los estudios se realizaron con una mezcla de disolventes de THF:H₂O en una relación de volumen de 35:15. A partir de varios experimentos preliminares, realizados en nuestro grupo de

investigación, con diferentes disolventes y mezclas de disolventes, se encontró que este es el mejor disolvente para favorecer la obtención de 5-HMF.

La Figura 43 muestra el efecto de la temperatura de reacción utilizando 2.4 g de glucosa y 0.3 g de catalizador MK10 durante 1 h de reacción.

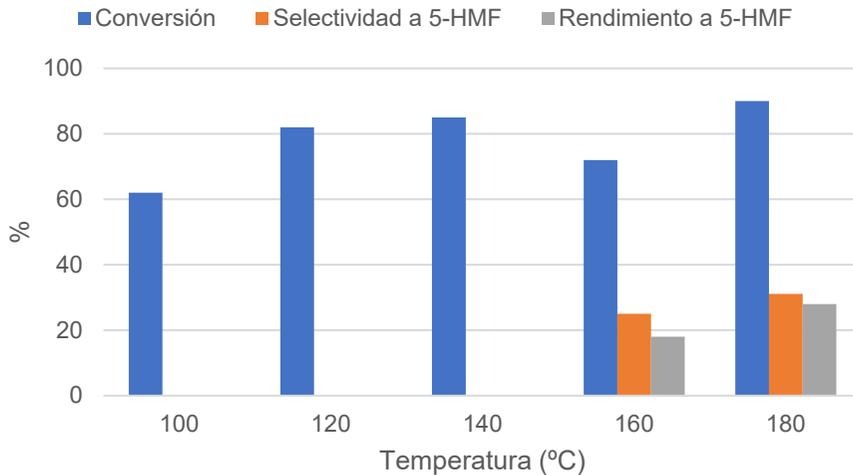


Figura 43. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica del catalizador MK10. Condiciones de reacción: 2.4 g de glucosa, 0.3 g de catalizador, relación en peso de catalizador/glucosa = 0.125, relación de volumen de disolventes (THF:H₂O) = 35:15

Los resultados mostraron un aumento de los valores de conversión con la temperatura, como era de esperar, y la formación del producto deseado, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), a partir de 160 °C. La cromatografía de gases no detectó ningún otro producto de reacción, como ácido levulínico o ácido fórmico. Por lo tanto, los otros productos de reacción deben estar relacionados con la polimerización de glucosa, fructosa y 5-HMF que dan como resultado la formación de subproductos de polimerización.

Posteriormente, se estudió el efecto de utilizar diferentes relaciones glucosa/catalizador en la conversión y selectividad a 5-HMF con MK10 a 180 °C durante 1 h (Figura 44).

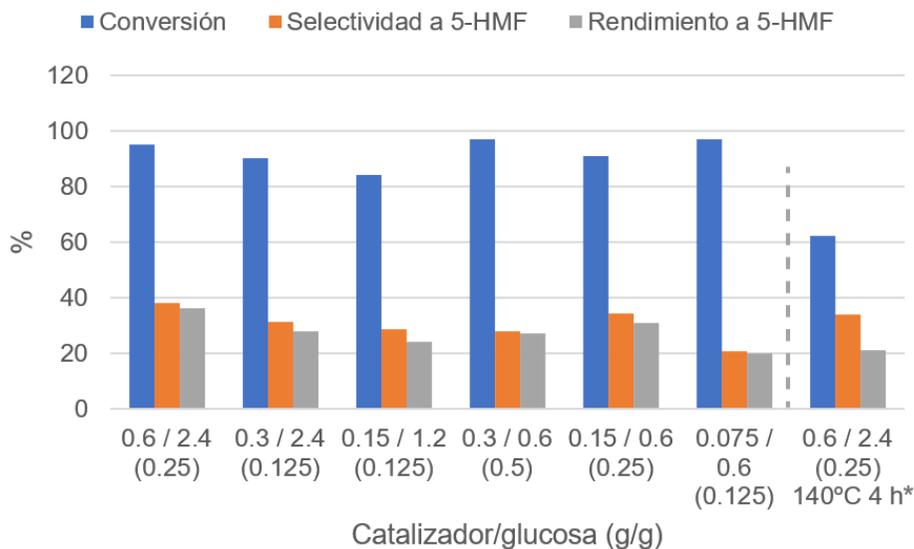


Figura 44. Efecto de las diferentes relaciones en peso de catalizador/glucosa sobre la actividad catalítica de la MK10. Condiciones de reacción: relación de volumen de disolvente (THF:H₂O) = 35:15, temperatura = 180 °C y tiempo de reacción = 1h. *Temperatura de reacción =140 °C y tiempo de reacción = 4 h.

En general, no hay diferencias significativas entre las pruebas catalíticas. La mayor selectividad a 5-HMF (38 %) y el mayor rendimiento a 5-HMF (36 %) se observaron al utilizar 0.6 g de catalizador y 2.4 g de glucosa con una relación de catalizador/glucosa de 0.25. Esta fue la relación optimizada teniendo en cuenta que el segundo mejor resultado se logró con la misma relación utilizando cantidades más bajas de catalizador y glucosa. Se realizó una prueba catalítica más con MK10 utilizando la relación catalizador/glucosa optimizada, disminuyendo la temperatura de reacción (140 °C) y aumentando el tiempo de reacción (4 h) (Figura 44). La selectividad a 5-HMF se mantuvo (34 %) con conversión moderada (62 %).

Seleccionamos estas condiciones de reacción: 0.6 g de catalizador, 2.4 g de glucosa, 140°C, 4 h para probar catalizadores con diferente acidez total y diferente presencia de centros ácidos de Brønsted y/o Lewis. Los resultados correspondientes se muestran en la Figura 45.

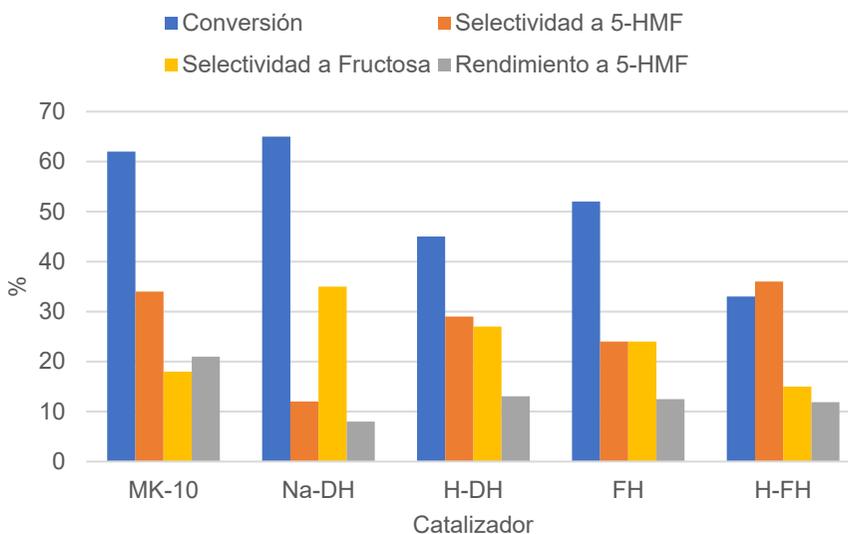


Figura 45. Actividad catalítica de la montmorillonita MK10 comercial y de las arcillas catiónicas sintetizadas y modificadas. Condiciones de reacción: 2.4 g de glucosa, 0.6 g de catalizador, relación catalizador/glucosa = 0.25 en peso, relación de volumen de disolventes (THF:H₂O) = 35:5, temperatura = 140 °C y tiempo de reacción = 4h.

Los catalizadores con mayor cantidad de centros ácidos, especialmente los centros ácidos de Lewis, y áreas superficiales más altas (Tabla 12) (MK10 y Na-DH) mostraron valores de conversión más altos, como era de esperar debido a la importancia de los centros de Lewis para el primer paso de isomerización de la glucosa a la fructosa (Esquema 9). Al comparar la selectividad a 5-HMF y a fructosa obtenida para estos dos catalizadores, la menor cantidad de centros ácidos de Brønsted de Na-DH justifica la menor selectividad a 5-HMF pero la mayor selectividad a fructosa observada, mientras que los centros ácidos de Brønsted que permanecen en la montmorillonita K10, después del tratamiento ácido que se le realizó para obtenerla, favorecieron la transformación de la fructosa a 5-HMF, el segundo paso de la reacción (Esquema 9). La forma protonada de Na-DH, la H-DH, tiene una disminución en la cantidad de centros ácidos de Lewis y un aumento en la cantidad de centros ácidos de Brønsted y, en consecuencia, se observó una menor conversión pero una mayor selectividad a 5-HMF en comparación con NaDH. Para la fluorohectorita (Li-DH), la conversión fue menor y la selectividad a 5-HMF fue mayor que para Na-

DH. La menor cantidad de centros ácidos de Li-DH (Tabla 12) justifica la menor conversión aunque fue mayor que para H-DH, probablemente a causa de las mayores cantidades de centros ácidos de Lewis debido a los cationes Li^+ . Su mayor selectividad a 5-HMF en comparación con el Na-DH debería estar relacionada con la presencia de algunos centros ácidos de Brønsted debido a la hidrólisis del Li^+ . Curiosamente, la mayor selectividad a 5-HMF para este grupo de catalizadores se logró con la fluorohectorita protonada (H-FH), debido a la presencia de centros ácidos de Brønsted más fuertes como se comentó anteriormente, debido a la incorporación de F en su estructura, aunque su conversión fue la más baja debido a la reducida área superficial y la menor cantidad de centros ácidos de Lewis de este catalizador (Tabla 12).

Teniendo en cuenta que la montmorillonita K10 mostró el mejor rendimiento al 5-HMF y uno de los mejores valores de selectividad a 5-HMF, para mejorar estos resultados, se planificó modificar su acidez preparando varias mezclas físicas de MK10 con la resina sulfónica macroporosa, Amberlyst-15 (A), que presenta más cantidad y una acidez de Brønsted más fuerte, para favorecer el segundo paso de la reacción, la formación de 5-HMF a partir de la fructosa (Esquema 9). La Figura 4 muestra los resultados de actividad catalítica obtenidos para estas mezclas A-MK10 en comparación con el resultado catalítico de los catalizadores A y MK10. La cantidad de centros ácidos de Brønsted, determinada por valoración potenciométrica, también se indica en la Figura 46.

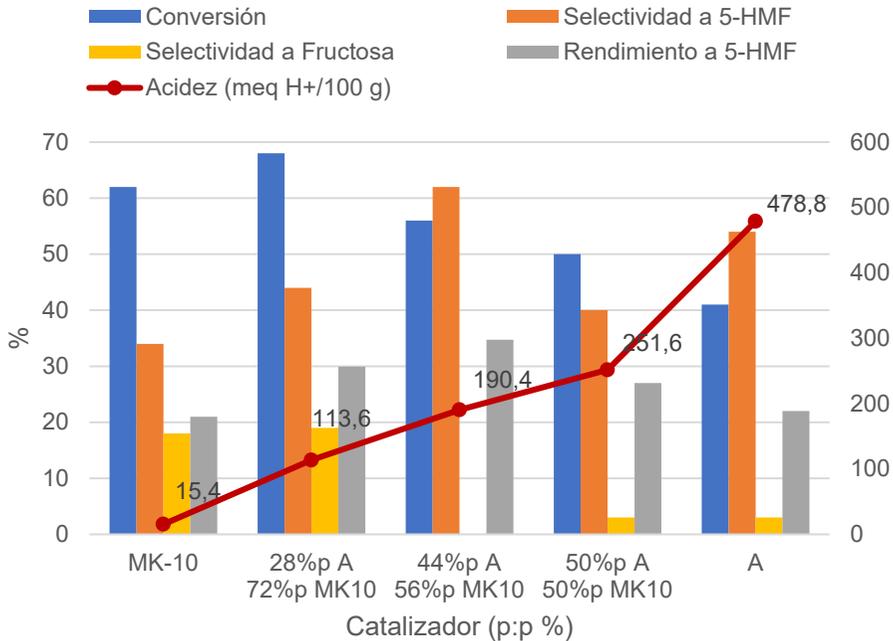


Figura 46. Actividad catalítica de las mezclas físicas A-MK10 en diferentes proporciones en comparación con los catalizadores A y MK10. Condiciones de reacción: 2,4 g de glucosa, 0,6 g de catalizador, relación en peso catalizador/glucosa = 0,25, relación de volumen de disolventes (THF:H₂O) = 35:15, temperatura = 140 °C y tiempo de reacción = 4 h.

La actividad catalítica de Amberlyst-15 (A) mostró una conversión menor pero mayor selectividad a 5-HMF y menor selectividad a fructosa que la del catalizador MK10. Esto confirma nuevamente que los centros ácidos de Lewis son más activos para la transformación general de la glucosa y los centros ácidos de Brønsted son los responsables de la conversión selectiva de fructosa a 5-HMF. Al mezclar físicamente ambos catalizadores en diferentes proporciones de % en peso, se observó claramente un efecto sinérgico. De este modo, la presencia del 28 % en peso de Amberlyst-15 favoreció un aumento de la conversión y también de la selectividad a los valores de 5-HMF debido a estos centros ácidos de Brønsted más fuertes proporcionados por Amberlyst-15 pero con una contribución aún significativa de los centros ácidos de Lewis de la MK10. En el otro extremo, cuando se usó el catalizador con 50 % en peso de A y MK10, se observó menor conversión en comparación con MK10 y el catalizador mixto con el 28 % en peso de A con un ligero aumento de selectividad a 5-HMF con respecto a MK10, pero menor selectividad al 5-HMF con respecto al catalizador mixto con

el 28 % en peso de A. La menor conversión y los valores de selectividad observados se pueden explicar por el cubrimiento de parte de los centros ácidos de Lewis de MK10 por los centros ácidos de Brønsted de A. Entonces, se buscó una combinación optimizada de A-MK10, y se encontró en la proporción 44 % en peso de A y 56 % en peso de MK10 obteniendo un valor de conversión moderado de 56 % y el valor más alto de selectividad a 5-HMF de 62 %.

Otra forma de modificar la acidez de la arcilla MK10 fue soportar un 5 % en peso de renio para aumentar la acidez de Lewis y luego preparar mezclas con Amberlyst-15, con altas cantidades de acidez fuerte de Brønsted. Los resultados catalíticos se muestran en la Figura 47.

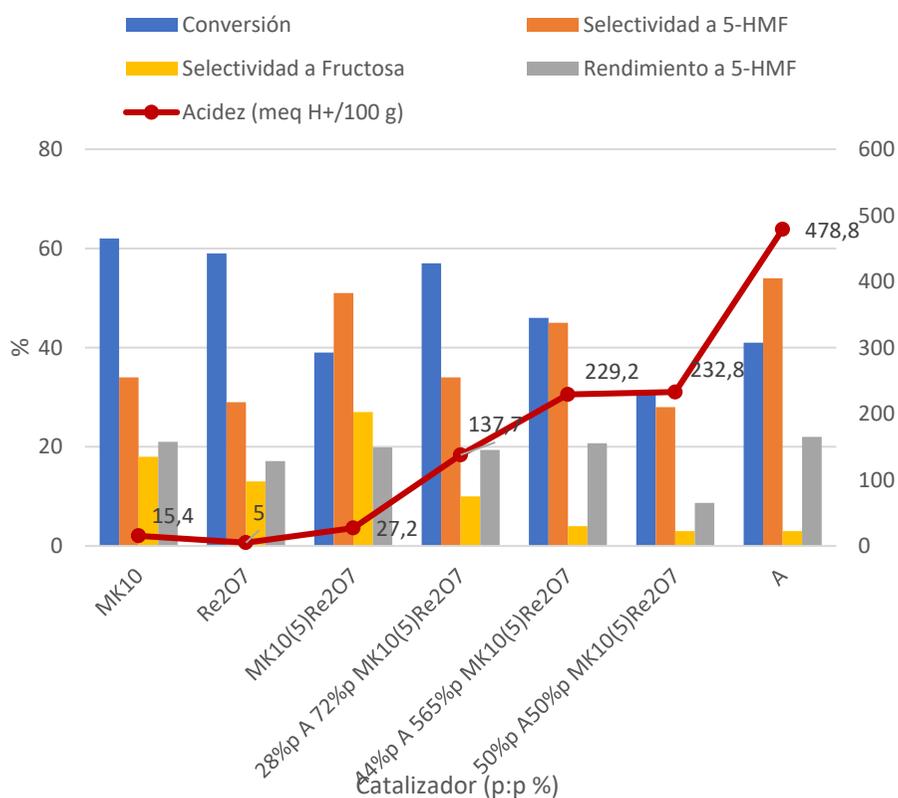


Figura 47. Actividad catalítica de las mezclas físicas A-Re₂O₇/MK10 en diferentes proporciones en comparación con los catalizadores A, MK10, Re₂O₇ y Re₂O₇/MK10. Condiciones de reacción: 2,4 g de glucosa, 0,6 g de catalizador, relación en peso de catalizador/glucosa = 0,25, relación de

volumen de disolvente (THF:H₂O) = 35:15, temperatura = 140 °C y tiempo de reacción = 4 h.

La incorporación de renio en MK10 aumentó la selectividad a fructosa, con respecto a MK10 o Re₂O₇ solos, como era de esperar debido a la mayor cantidad de centros ácidos de Lewis, y condujo a una mayor selectividad a 5-HMF (51 %) que MK10 (34%) y Re₂O₇ (29 %). Esto se puede explicar por la mayor cantidad de centros ácidos de Brønsted del catalizador Re₂O₇/MK10, determinada por valoración (Figura 47), que podría estar relacionada con cierta hidrólisis de los cationes de renio que se hubiera producido durante la reacción. Finalmente, la disminución de la conversión se puede atribuir a una menor área superficial del catalizador debido al procedimiento de impregnación-calcinación empleado.

A partir de estos resultados, el siguiente intento de mejorar la selectividad a 5-HMF fue mezclar este catalizador Re₂O₇/MK10 en diferentes proporciones con Amberlyst-15. Independientemente de las proporciones utilizadas, la selectividad a 5-HMF no mejoró el valor obtenido para el catalizador Re₂O₇/MK10 (Figura 47). La mezcla con mayor selectividad a 5-HMF fue 44 % p/p de Re₂O₇/MK10 y 56 % p/p de Amberlyst-15 llegando a un valor de selectividad a 5-HMF de 45 %. Una posible explicación de este comportamiento catalítico es que el Re₂O₇ sufriera una modificación en sus propiedades ácidas cuando se mezcló con Amberlyst-15. De hecho, se sabe que los cationes de renio se pueden protonar. Esto debería disminuir la cantidad y fuerza de centros de Lewis de las mezclas.

Finalmente, se estudió el efecto del tiempo de reacción para varios catalizadores comparando su actividad catalítica a las 4 y 24 h de reacción (Figura 48).

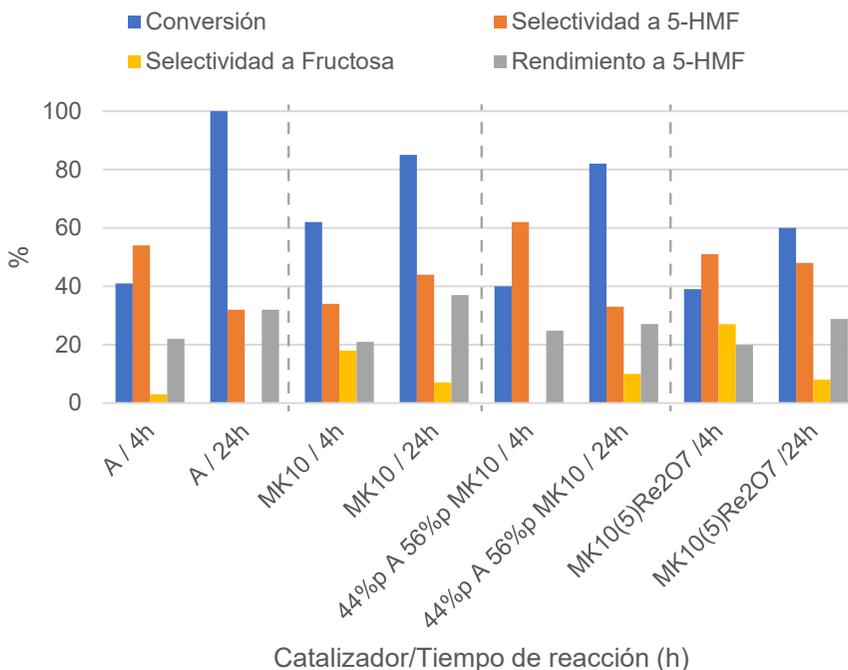


Figura 48. Efecto del tiempo de reacción, 4 y 24 h, sobre la actividad catalítica de varios catalizadores. Condiciones de reacción: 2,4 g de glucosa, 0,6 g de catalizador, relación en peso de catalizador/glucosa = 0,25, relación de volúmenes de disolvente (THF:H₂O) = 35:15, temperatura = 140 °C.

Todos los catalizadores mostraron un aumento de conversión con el tiempo de reacción, pero, a excepción de MK10, este aumento de conversión no implicó un aumento en la selectividad a 5-HMF y, en general, también se observó una disminución de fructosa. Esto significa que el aumento de conversión fue a expensas de otros productos de reacción, probablemente productos de polimerización cuya formación se favorece con el tiempo de reacción. Curiosamente, la selectividad al 5-HMF aumentó un 10% cuando se usó MK10. Este comportamiento podría explicarse porque los centros ácidos de la MK10, que no son muy fuertes, no favorecen tanto la polimerización y pueden continuar transformando a 5-HMF con el tiempo.

Conclusiones

Varias arcillas sintetizadas, como la Na-hectorita y la Li-fluorhectorita deslaminadas, además de la montmorillonita K10 comercial, han sido modificadas con tratamiento ácido mediante diferentes metodologías: incorporación de protones (H-hectorita y H-fluorhectorita), mezclas físicas de montmorillonita K10 con Amberlyst-15 para combinar acidez de Lewis y Brønsted, y la adición de compuestos de renio con acidez de Lewis. Los resultados catalíticos confirmaron la importancia de combinar los centros ácidos de Lewis y Brønsted en las cantidades adecuadas para favorecer la transformación de glucosa en fructosa por los centros ácidos de Lewis y la posterior conversión de fructosa en 5-HMF por los centros ácidos de Brønsted. Las condiciones de reacción optimizadas se establecieron en una temperatura de reacción de 140 °C, tiempo de reacción de 4 h, utilizando 0.6 g de catalizador y 2.4 g de glucosa con una relación catalizador/glucosa = 0.25.

En cuanto a las arcillas sintetizadas, la H-fluorhectorita mostró el mayor valor de selectividad a 5-HMF de 36 % a 140 °C durante 4 h, lo que se puede atribuir a los fuertes centros ácidos de Brønsted que posee debido a la incorporación de F en su estructura durante su preparación. En las mezclas físicas entre Amberlyst-15, con altas cantidades de centros ácidos fuertes de Brønsted, y montmorillonita K10, con altas cantidades de centros ácidos de Lewis, la mejor selectividad a 5-HMF (62 %) se logró con una mezcla de 44 % en peso Amberlyst-15 y 56 % en peso de montmorillonita K10 con un 56 % de conversión. La incorporación de renio en MK10 aumentó la selectividad a fructosa, con respecto a MK10 o Re_2O_7 solo, debido a la mayor cantidad de centros ácidos de Lewis, y condujo a una mayor selectividad a 5-HMF (51 %) que la MK10 (34 %) y el Re_2O_7 (29 %). Esto se ha relacionado con la generación de acidez de Brønsted en el catalizador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{MK10}$ debido a la posible hidrólisis de los cationes renio durante la reacción. Sin embargo, las mezclas físicas de $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{MK10}$ con Amberlyst-15 no mejoraron el valor de selectividad a 5-HMF. Por último, el catalizador MK10 mostró un aumento del 10 % en la selectividad a 5-HMF cuando se aumentó el tiempo de reacción hasta las 24 h. Esto se ha relacionado con la tipología de centros ácidos no muy fuertes presentes en este catalizador que con el tiempo no favorecen la polimerización sino que continúan formando el 5-HMF.

Agradecimientos

Este trabajo está financiado por el proyecto PID2019-110735RB-C22 financiado por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033.

Aplicación de la lignina en la preparación de mezclas bituminosas.

Introducción

Se calcula que más del 90% de kilómetros de carreteras pavimentadas tienen superficie con asfalto. Además, la mayor parte de mercancías se transportan por carretera; el mantenimiento de la carretera sometida al tráfico es crucial para su economía. La construcción de una nueva carretera tiene diversas implicaciones para el medio ambiente, consumiendo gran cantidad de materiales y energía. Asimismo, el precio del crudo, que es la principal fuente del aglutinante bituminoso, ha aumentado notablemente en los últimos años. Esto ha provocado un aumento del precio total de las mezclas de asfalto. Para promover prácticas sostenibles y combatir el aumento de precios, es necesario que se desarrollen materiales y tecnologías novedosas que permitan integrar nuevos materiales, residuos y materiales reciclados más ecológicos en el ciclo de producción de mezclas de asfalto como una solución que mejora tanto la sostenibilidad como la rentabilidad de los asfaltos de los pavimentos.

Los pavimentos de carretera están constituidos por un conjunto de capas superpuestas, relativamente horizontales de varios centímetros de espesor, de distintos materiales adecuadamente compactados. Estas estructuras estratificadas deben soportar la carga del tráfico durante un período de años sin sufrir deterioros que afecten a la seguridad, la comodidad de los usuarios o la propia integridad del pavimento. Las características estructurales del pavimento están relacionadas con las de los materiales empleados en las distintas capas del pavimento, en particular, las propiedades mecánicas y las relacionadas con el grosor de estas capas. En los firmes rígidos, el pavimento es de hormigón, y en los firmes flexibles o semiflexibles, el pavimento está formado por mezclas bituminosas.

Los componentes principales de una mezcla bituminosa utilizada en la construcción de carreteras son (Figura 49):¹⁸⁰

- Áridos: son de naturaleza pétreo y están en proporciones de alrededor de 90-95% sobre el peso total de la mezcla.
- Betún en proporciones de alrededor 4-8% sobre el peso total de la mezcla.

- Aditivos en proporciones variables y dependiendo de la naturaleza y función son añadidos previamente al betún o directamente a la mezcla áridos + betún.

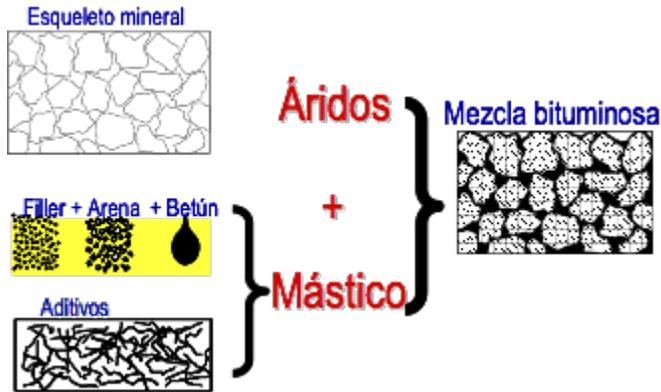


Figura 49. Esquema de componentes de una mezcla bituminosa

Todos los materiales utilizados para la producción de mezclas bituminosas empleadas en la fabricación de pavimentos deben cumplir con determinados requerimientos que tienen como objetivo garantizar la calidad de los materiales empleados así como del producto final y muchas veces son función del tipo de tráfico, climatología y tipos de mezcla a fabricar. Todas estas especificaciones están recogidas por el Ministerio de Fomento en el "Pliego de Condiciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes", conocido como PG-3 y en todas sus modificaciones y órdenes circulares.¹⁸¹

En relación con los componentes principales de las mezclas bituminosas, los áridos aportan el esqueleto que permitirá absorber todas las fuerzas que actúan sobre un pavimento, es decir, todos los esfuerzos que se generan por el tráfico que circula. Para cohesionar este esqueleto, se utiliza un ligante, que es un producto que presenta propiedades reológicas.¹⁸² Así, unas de las características que presenta este ligante, el betún, son las propiedades relacionadas con su termoplasticidad: en caliente es un líquido viscoso, cuando se enfría se endurece cohesionando todos los materiales que envuelve y sufre envejecimiento producido por la oxidación, pérdida de componentes más volátiles, el agua o el tráfico. Los betunes que se utilizan en carreteras son fundamentalmente betunes asfálticos y derivados (betunes fluidificados y flujados y principalmente, emulsiones bituminosas).^{180,182}

Actualmente, el betún se obtiene como subproducto de la producción de petróleo. Pero el petróleo es un recurso no renovable y conseguir betún de alta calidad es cada vez más difícil, obligando a los fabricantes a buscar otras opciones. El elevado coste y el impacto ambiental asociados al uso de betún de petróleo en la construcción de pavimentos constituyen un problema en la industria del asfalto.^{183,184} La sustitución parcial del betún por biomasa renovable para producir un material ligante más económico, más sostenible y fácilmente disponible podría ser una interesante alternativa. Dado que los compuestos químicos y los hidrocarburos presentes en la lignina son similares a los del betún, podría convertirse en un aditivo respetuoso con el medio ambiente para reducir la cantidad de betún necesario. Además, la naturaleza cementosa de la lignina le convierte en un buen material candidato para la construcción de carreteras sostenibles.¹⁸⁵

Se han publicado recientemente varios artículos relacionados con el uso de la lignina como modificadores de betún.^{19,20,186–189} La mayoría de estos trabajos utilizan fibras de lignina o residuos industriales de lignina. Es bien conocido que la lignina varía en pureza en función de las condiciones del proceso y de la materia prima que se utilice.

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de un pavimento asfáltico innovador aplicando fracciones de lignina obtenidas a partir de residuos lignocelulósicos del área de Tarragona (cáscaras de almendras) como sustituto parcial del betún, de origen petroquímico, en la preparación de mezclas bituminosas.

Experimental

Procedimiento de extracción de la lignina a partir de la biomasa

En primer lugar se trataron 5 g de cáscaras de almendras con una solución de 50 mL de H₂SO₄ 1% (m/v) en autoclave con agitación a 120 °C durante 1 h en microondas (400 W) para extraer la xilosa procedente de la hemicelulosa. El sólido resultante se lavó con agua destilada hasta pH > 5 y se secó en la estufa a 40 °C.

Para la extracción de la lignina, se siguió el método Organosolv. Para ello, 2.6 g de sólido seco, procedente de la etapa anterior, se pusieron

en contacto con 50 mL de una solución etanol:agua 3:1 (v/v) durante toda la noche a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla se calentó en autoclave con agitación a 180°C durante 20 minutos en microondas (400 W). El líquido resultante que contiene la lignina solubilizada se separó mediante filtración. El disolvente se eliminó en la estufa a 40 °C, hasta obtener la lignina sólida (Figura 50).



Figura 50. A la izquierda las bandejas con la lignina solubilizada y en la derecha, muestras de lignina seca

Preparación de probetas asfálticas

Para evaluar la sustitución de un aglutinante convencional (betún) con las fracciones de lignina obtenidas a partir de biomasa, se realizan muestras similares a las reales fabricadas mediante un tipo de mezcla bituminosa en caliente ampliamente utilizada en Cataluña como son las mezclas de la familia AC (Hormigón de asfalto), concretamente el tipo de mezcla AC11 SURF 50/70 D. La elección de este tipo de mezcla dentro de la familia de mezclas CA es un compromiso entre la facilidad de preparación y la estabilidad final. Las probetas asfálticas las ha realizado la empresa Engiquia, colaboradora en el proyecto.

Siguiendo esa tipología de mezcla, la composición de la probeta asfáltica ha sido:

- Árido 0/4 de naturaleza calcárea que tiene una granulometría comprendida básicamente entre 0-5 mm de la zona del Garraf.
- Árido 4/10 de naturaleza granítico que tiene una granulometría comprendida básicamente entre 4-12 mm de la zona de Sant Celoni.
- Polvo mineral o hijo carbonato cal que tiene una granulometría mayormente < 0,063 mm de la zona de l'Arboç.
- Betún de petróleo de penetración B50/70 de la refinería de Tarragona.
- Lignina obtenida a partir de la cáscara de almendras

La proporción habitual de ligante empleado para este tipo de mezcla AC11 SURF D es de 5.4% s/mezcla, lo que significa 54 kg de betún por

cada 1000 kg de mezcla final AC11 SURF D. La proporción que se añadirá de lignina en un estudio preliminar es de un 10% respecto a la cantidad total habitual de ligante empleado. Ligando final 5.4% s/m = 4.86% Betún B50/70 + 0.54% Lignina

Materiales pétreos suman un 94.6% del total de la mezcla bituminosa fabricada.

La mezcla de áridos se lleva a temperatura de 180 °C, empleando la misma temperatura para el betún de penetración B50/70. Una vez alcanzada la temperatura se han adicionado en caliente ambos materiales en las proporciones adecuadas (árido y betún) y se ha añadido a temperatura ambiente la lignina. El conjunto se ha mezclado y mantenido la temperatura entre 170-180 °C hasta que todo el árido quede envuelto de ligante y tenga la mezcla un aspecto homogéneo.

La preparación de probetas se ha realizado siguiendo el procedimiento "UNE-EN 12697-30 Mezclas bituminosas. Métodos de ensayo para mezclas bituminosas en caliente. Parte 30: Preparación de la muestra mediante compactador de impactos". Este método consiste en la compactación por impacto por medio de un peso deslizante se deja caer desde una altura definida y un determinado número de golpes. Con esto se consiguen unas probetas de dimensiones de 101.6 mm de diámetro y 63.5 mm de altura aproximadamente.

Para realizar este último proceso se aplica el compactador de impactos, (muy similar al antiguamente conocido como martillo Marshall), aplicando un número concreto de golpes por cada una de las dos caras que presenta esta probeta. Cuando las probetas se utilizan para obtener densidad, estabilidad y deformación Marshall se compactan aplicando 75 golpes por cara. Cuando las probetas se utilizan para obtener los valores de sensibilidad de agua se compactan aplicando 50 veces por cara.

Por tanto de esta mezcla AC11 SURF 50/70 D (10% lignina y 90 % de betún convencional) se ha analizado: la granulometría final obtenida, la dotación de ligante final encontrado, la relación filler/betún empleada y la densidad máxima que presenta esta mezcla. De las probetas preparadas con esta mezcla bituminosa se ha encontrado: el porcentaje o número de huecos en áridos, mezcla o recubiertos con betún, el

porcentaje o valor de sensibilidad al agua, y la estabilidad y deformación Marshall.

Resultados y discusión

El análisis de la mezcla y el ensayo de las probetas realizadas según el procedimiento descrito nos deben indicar si los valores obtenidos están de acuerdo con los valores normativos de mezclas bituminosas aptas para pavimentos en carreteras, si este hecho se cumple nos puede hacer indicativo de que la lignina sería candidata como mínimo para emplearse en una proporción y sustituyendo un cierto porcentaje de ligante, a falta de más ensayos y tramos de prueba real.

Los valores normativos que nos servirán para ver la bondad o no de adicionar lignina son los mostrados en el artículo “542 Mezclas bituminosas en caliente tipo Hormigón bituminoso” redactada en el PG-3 2015. Esta norma es un pliego de prescripciones para obras de carreteras y puentes, por tanto, vías con una intensidad de pesados clasificados, pero hay viales, calles, plazas, cuya intensidad de pesados son inferiores o simplemente inexistentes y por tanto demandar cumplir estrictamente lo que dice esta normativa sería sobredimensionar en demasía el material empleado.

En la siguiente figura, se observa que la granulometría obtenida en esta mezcla cumple dentro del huso granulométrico que comportaría una mezcla AC11 SURF D con marcado CE (línea azul de la Figura 51).

AC11 D SURF

Tamices UNE	% que pasa	Límite inferior	Límite superior
41			
31,1			
22,4			
20			
16	100	100	100
14			
12,5			
11,2	98	90	100
10			
8			
6,3			
5,6	71	51	81
4			
2	45	27	52
0,3	24	7	32
0,21			
0,063	9	2	7

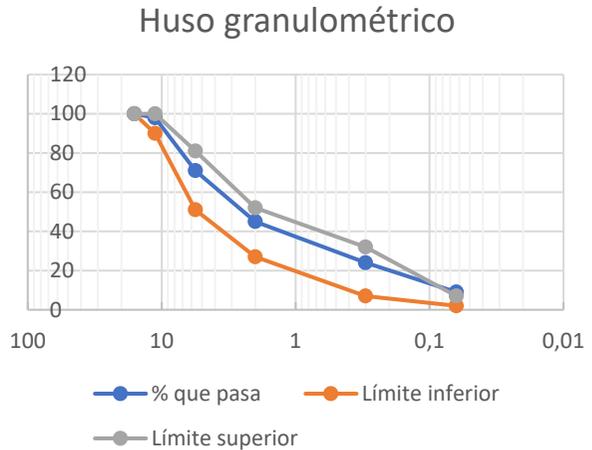


Figura 51. Resultados del análisis granulométrico de la mezcla bituminosa.

En la Tabla 13 se muestran otros resultados de caracterización de la probeta asfáltica preparada:

Tabla 13. Resultados de caracterización de la probeta asfáltica

		Resultados	
Contenido en ligante (UNE-EN-12697-1 y UNE-EN 12697-39)	s/m s/a	5.28	5,57
Relación Filler/betún		1.6	
Temperatura de la mezcla (UNE-EN 12697-13) °C			
Densidad máxima (UNE-EN 12697- 5:2002)kg/m ³		2.487	
Densidad aparente		2.385	

(UNE-EN 12697-6:2003)				
g/cm ³				
Contenido en huecos (UNE-EN 12697-2)			4.1	
Huecos ocupados por betún (UNE-EN 12697-8) %			75	
Huecos en áridos minerales (UNE-EN 12697-8)			16	
Sensibilidad al agua (UNE-EN 12697-12) %			85	
Desgaste Ensayo Càntabro (NLT 362-92). VIA SECA %				
Desgaste Ensayo Càntabro (NLT 362-92) VIA HÚMEDA %				
Valores Marshall (aeropuertos) (UNE-EN 12697-34)	S	Cociente m, SF	16.2	4.9
	F	F _t	3.3	2.5

El porcentaje de huecos en mezcla demandados en mezclas AC aptas por rodadura deberían estar alrededor del 3-6%, para los tráficos pesados. En la probeta encontramos alrededor del 4%. Estos valores son totalmente aptos para capas de rodadura.

El valor de estabilidad, que da idea del valor de ruptura de la probeta colocada dentro de un collar y por aplicación de una carga, es mayor de 15 kN. Este valor no es exageradamente elevado ni demasiado bajo por tanto indica que es suficientemente estable para soportar tráficos pesados intensos, pero no demasiado rígido para ser con el tiempo frágil.

El valor de sensibilidad al agua nos sirve para comprobar la adhesividad árido-ligante ante la acción del agua, por tanto nos muestra un comportamiento indicativo de su durabilidad, respecto al deterioro por

la acción del agua y su evolución para poder soportar el tráfico. Normativamente para el PG-3, debe tener un valor mínimo del 80% para capas base e intermedia y del 85% para capas de rodadura, se ha obtenido un valor de 85% remarcando en este caso que sería totalmente apto para preparar capas de rodadura.

Conclusiones.

Todos los resultados obtenidos y discutidos nos indican que este porcentaje de modificación de ligante con lignina nos permite obtener una mezcla bituminosa con aplicabilidad incluso en tráficos pesados intensos y con posibilidades reales de ser aplicados en cualquier tipo de capa sea rodamiento, intermedia y base.

A partir de estos resultados, queda clara la potencialidad de la lignina obtenida a partir de la cáscara de almendras para la fabricación de mezclas bituminosas para aplicar en la pavimentación de asfaltos. La repetibilidad y homogeneidad de resultados debe ser estudiada, así como también es interesante analizar su comportamiento cuando se está adicionado en mayores proporciones.

Agradecimientos

Este trabajo está financiado por el proyecto PID2019-110735RB-C22 financiado por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033, y por el proyecto 2020/02 financiado por la Diputación de Tarragona.

Conclusiones finales.

Las principales conclusiones de la tesis, en base a los objetivos planteados son:

- Se ha aportado valor añadido a la biomasa de proximidad, en concreto a la cáscara de almendra de las comarcas de Tarragona, mediante su fraccionamiento y posterior transformación en productos de valor añadido, como el furfural, el tetrahidrofurfuril alcohol, el 5-hidroximetilfurfural y la preparación de mezclas bituminosas, utilizando catalizadores de bajo coste económico, basados en arcillas.
- Se ha desarrollado una nueva metodología para la preparación de Li-fluorohectorita que implica una síntesis en estado sólido en tan solo 3 horas y una sedimentación selectiva para separar la fluorohectorita del resto de fases presentes en el material final. Se observó la estructura laminar del compuesto mediante TEM y la presencia de flúor mediante SEM-EDX.
- La H-fluorohectorita, obtenida mediante intercambio catiónico de la fluorohectorita con nitrato amónico y posterior calcinación, mostró una acidez, determinada mediante TPD de amoníaco, de 33.1 meq NH_3/m^2 , 14 veces superior a la de la H- β -zeolita, que se explica por la presencia de flúor sustituyendo oxígeno en la estructura de la fluorohectorita de partida.
- La H-fluorohectorita dio lugar al mayor rendimiento de furfural tanto a partir de xilosa comercial (20 %) como del extracto de xilosa obtenido a partir de las cáscaras de almendras (60 %) a 160°C después de 1 hora de reacción en microondas, a pesar de su baja área superficial (21 m^2/g). La fuerza ácida de los centros de Brønsted del catalizador favorecieron una rápida formación del furfural en las condiciones de reacción utilizadas.
- La H-fluorohectorita fue la arcilla que mayor selectividad a 5-hidroximetilfurfural (36 %) obtuvo cuando se utilizó como catalizador ácido en la transformación de glucosa (36 %) a

140°C en autoclave y 4 h, debido, de nuevo, a la presencia de centros ácidos de Brønsted más fuertes, aunque su conversión fue la más baja (33 %) debido a su baja área superficial y la menor cantidad de centros ácidos de Lewis presentes.

- Los mejores rendimientos de furfural a partir de xilosa comercial se consiguieron con la zeolita H-β (57 % a 160 °C microondas y 4 h de reacción) debido a la mayor cantidad de acidez total (Brønsted y Lewis), y a partir del extracto de xilosa de biomasa con la hectorita deslaminada protonada (H-DH) llegando a un 90 %, a 160 °C microondas y 4 h de reacción, aunque en este caso la explicación resulta más compleja por el efecto que puede tener el medio ácido del extracto de xilosa en los resultados catalíticos.
- La mayor selectividad a 5-hidroximetilfurfural (62 %) a partir de glucosa se logró con una mezcla de 44 % en peso Amberlyst-15 y 56 % en peso de montmorillonita K10 con un 56 % de conversión a 140 °C en autoclave y 4 h de reacción, debido a la combinación apropiada de la cantidad y fuerza de centros ácidos de Lewis (MK10) y de Brønsted (Amberlyst-15).
- Se han preparado nuevos catalizadores bimetálicos NiCu soportados en una hectorita mesoporosa deslaminada de alta área superficial con diferentes proporciones Ni:Cu. Mediante difracción de Rayos X, se observó la presencia en diferentes cantidades de aleación de NiCu en estos catalizadores, y mediante XPS y TPR se han podido establecer las sinergias de reducibilidad existentes entre los óxidos de níquel y de cobre presentes en los precursores catalíticos.
- La mayor selectividad a THFA (95%) para una conversión total se logró con el catalizador de Ni-Cu/hectorita mesoporosa preparado con una relación molar de Ni: Cu 1: 1 después de 4 h de reacción a 140 °C y 40 bar de H₂ a partir de la hidrogenación de furfural comercial. Con el furfural obtenido a partir del extracto de xilosa de biomasa, este catalizador dio como resultado un rendimiento a THFA del 90%, en la fase de tolueno, y del 80% en la fase acuosa neutralizada. La formación de la aleación de

NiCu con una mayor riqueza en Ni explica la mayor selectividad a tetrahydrofurfuril alcohol (THFA) observada.

- La reutilización 3 veces del catalizador de Ni-Cu/hectorita mesoporosa preparado con una relación molar de Ni: Cu 1: 1 en la fase tolueno mantuvo la conversión total pero el rendimiento de THFA disminuyó moderadamente a expensas de la formación de furfuril alcohol y otros subproductos de la reacción. debido al aumento del tamaño de cristalito de la fase de Cu, según se observó por DRX, que podría decorar las partículas activas de la aleación de NiCu.
- Cuando se sustituyó parcialmente el betún, de origen petroquímico, por un 10 % de lignina obtenida a partir de cáscara de almendras, se obtuvo una mezcla bituminosa con aplicabilidad incluso en tráfico pesado intenso y con posibilidades reales de ser aplicados en cualquier tipo de capa sea rodamiento, intermedia y base
- La utilización de microondas permitió obtener las diferentes fracciones de biomasa utilizadas en esta tesis, la xilosa y la lignina, en menor tiempo respecto a lo publicado en la bibliografía, con el consiguiente ahorro energético. También se ha aplicado en la obtención catalítica de furfural.

Bibliografía

- (1) Le Quéré, C.; Andrew, R. M.; Friedlingstein, P.; Sitch, S.; Pongratz, J.; Manning, A. C.; Korsbakken, J. I.; Peters, G. P.; Canadell, J. G.; Jackson, R. B.; Boden, T. A.; Tans, P. P.; Andrews, O. D.; Arora, V. K.; Bakker, D. C. E.; Barbero, L.; Becker, M.; Betts, R. A.; Bopp, L.; Chevallier, F.; Chini, L. P.; Ciais, P.; Cosca, C. E.; Cross, J.; Currie, K.; Gasser, T.; Harris, I.; Hauck, J.; Haverd, V.; Houghton, R. A.; Hunt, C. W.; Hurtt, G.; Ilyina, T.; Jain, A. K.; Kato, E.; Kautz, M.; Keeling, R. F.; Klein Goldewijk, K.; Körtzinger, A.; Landschützer, P.; Lefèvre, N.; Lenton, A.; Lienert, S.; Lima, I.; Lombardozzi, D.; Metz, N.; Millero, F.; Monteiro, P. M. S.; Munro, D. R.; Nabel, J. E. M. S.; Nakaoka, S.; Nojiri, Y.; Padín, X. A.; Pregon, A.; Pfeil, B.; Pierrot, D.; Poulter, B.; Rehder, G.; Reimer, J.; Rödenbeck, C.; Schwinger, J.; Séférian, R.; Skjelvan, I.; Stocker, B. D.; Tian, H.; Tilbrook, B.; van der Laan-Luijkx, I. T.; van der Werf, G. R.; van Heuven, S.; Viovy, N.; Vuichard, N.; Walker, A. P.; Watson, A. J.; Wiltshire, A. J.; Zaehle, S.; Zhu, D. Global Carbon Budget 2018 (Pre-Print). *Earth Syst. Sci. Data Discuss.* **2018**, pre print (November), 1–54. <https://doi.org/10.5194/essd-2017-123>.
- (2) Lindsey, R. If carbon dioxide hits a new high every year, why isn't every year hotter than the last? <https://www.climate.gov/news-features/climate-qa/if-carbon-dioxide-hits-new-high-every-year-why-isn't-every-year-hotter-last> (accessed Feb 10, 2022).
- (3) W.F. W.F., W. R. The Manufacture of Gasoline and Benzene-Toluene from Petroleum and Other Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* **1916**, 8 (4), 351–361.
- (4) Tuncan, A. Petroleum-Contaminated Drilling. **1992**, No. Epa, 489–505.
- (5) Nummelin, M. EU Climate policy - Ministry of the Environment <https://ym.fi/en/eu-climate-policy> (accessed Feb 10, 2022).
- (6) Lucia, L. A. Lignocellulosic Biomass: A Potential Feedstock to Replace Petroleum. *BioResources* **2008**, 3 (4), 981–982. <https://doi.org/10.15376/biores.3.4.981-982>.
- (7) Cai, C. M.; Zhang, T.; Kumar, R.; Wyman, C. E. Integrated Furfural Production as a Renewable Fuel and Chemical Platform from Lignocellulosic Biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, 89 (1), 2–10. <https://doi.org/10.1002/jctb.4168>.

- (8) Taylor, R.; Natrass, L.; Alberts, G.; Robson, P.; Chudziak, C.; Bauen, A.; Marsili Libelli, I.; Lotti, G.; Prussi, M.; Nistri, R.; Chiaramonti, D.; López Contreras, A.; Bos, H.; Eggink, G.; Springer, J.; Bakker, R.; van Ree, R. From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/EC_Sugar_Platform_final_report.pdf (accessed Feb 10, 2022).
- (9) Innovations Directorate-General for Research and Innovations; European Commission; Fraunhofer ISI; University of Bologna. Top 20 innovative bio-based products: Task 3 of “Study on Support to R&I Policy in the Area of Bio-based Products and Services” <https://data.europa.eu/doi/10.2777/85805> (accessed Feb 10, 2022).
- (10) BioPlat.; SusChem.; Ministerio de Economía.; Competitividad, I. y. Manual Sobre Biorrefinerías En España. *Minist. Econ. Ind. Y Compet.* **2017**, 1–92.
- (11) Chen, H. *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*; 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7>.
- (12) Karinen, R.; Vilonen, K.; Niemelä, M. Biorefining: Heterogeneously Catalyzed Reactions of Carbohydrates for the Production of Furfural and Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* **2011**, 4 (8), 1002–1016. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000375>.
- (13) Furfural market Global Forecast to 2024 | MarketsandMarkets <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/furfural-market-101056456.html> (accessed Feb 10, 2022).
- (14) More, A. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Market Size - Top manufacturers Entry, Global Industry Analysis, Market Share, Growth, Trends, Segmentation and Forecast | CAGR % [[Reports Page No 88] <https://www.marketwatch.com/press-release/5-hydroxymethylfurfural-5-hmf-market-size---top-manufacturers-entry-global-industry-analysis-market-share-growth-trends-segmentation-and-forecast-cagr-reports-page-no-88-2021-12-03> (accessed Feb 10, 2022).
- (15) Duval, A.; Lawoko, M. A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-Structured Materials. *React. Funct. Polym.* **2014**, 85, 78–96. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>.
- (16) Watkins, D.; Nuruddin, M.; Hosur, M.; Tcherbi-Narteh, A.; Jeelani, S. Extraction and Characterization of Lignin from Different Biomass Resources. *J. Mater. Res. Technol.* **2015**, 4

- (1), 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>.
- (17) Vinardell, M. P.; Ugartondo, V.; Mitjans, M. Potential Applications of Antioxidant Lignins from Different Sources. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27* (2), 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.011>.
- (18) Melro, E.; Filipe, A.; Sousa, D.; Medronho, B.; Romano, A. Revisiting Lignin: A Tour through Its Structural Features, Characterization Methods and Applications. *New J. Chem.* **2021**, *45* (16), 6986–7013. <https://doi.org/10.1039/d0nj06234k>.
- (19) Kowalski, K. J.; Król, J.; Radziszewski, P.; Casado, R.; Blanco, V.; Pérez, D.; Viñas, V. M.; Brijsse, Y.; Frosch, M.; Le, D. M.; Wayman, M. Eco-Friendly Materials for a New Concept of Asphalt Pavement. *Transp. Res. Procedia* **2016**, *14*, 3582–3591. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.426>.
- (20) Zabelkin, S.; Bikbulatova, G.; Grachev, A.; Bashkirov, V.; Burenkov, S.; Makarov, A. Modification of Bitumen Binder by the Liquid Products of Wood Fast Pyrolysis. *Road Mater. Pavement Des.* **2019**, *20* (5), 1182–1200. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1439765>.
- (21) Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>.
- (22) Garlapati, V. K.; Chandel, A. K.; Kumar, S. P. J.; Sharma, S.; Sevda, S.; Ingle, A. P.; Pant, D. Circular Economy Aspects of Lignin: Towards a Lignocellulose Biorefinery. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *130* (May), 109977. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>.
- (23) Guggenheim, S.; Martin, R. T.; Alietti, A.; Drits, V. A.; Formoso, M. L. L.; Galán, E.; Köster, H. M.; Morgan, D. J.; Paquet, H.; Watanabe, T.; Bain, D. C.; Ferrell, R. E.; Bish, D. L.; Fanning, D. S.; Guggenheim, S.; Kodama, H.; Wicks, F. J. Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43* (2), 255–256. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>.
- (24) Brigatti, M. F.; Galán, E.; Theng, B. K. G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In *Handbook of Clay Science*; Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd., 2013; pp 21–25.
- (25) Klopogge, J. T.; Komarneni, S.; Amonette, J. E. Synthesis of Smectite Clay Minerals: A Critical Review. *Clays Clay Miner.*

- 1999**, 47 (5), 529–554.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470501>.
- (26) Brigatti, M. F.; Galán, E.; Theng, B. K. G. Smectites. In *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd., 2013; pp 42–43.
- (27) Kalo, H.; Möller, M. W.; Kunz, D. A.; Breu, J. How to Maximize the Aspect Ratio of Clay Nanoplatelets. *Nanoscale* **2012**, 4 (18), 5633–5639. <https://doi.org/10.1039/c2nr31322g>.
- (28) Barrer, R. M.; Jones, D. L. Chemistry of Soil Minerals. Part VIII. Synthesis and Properties of Fluorhectorites. *J. Chem. Soc. A* **1970**, No. 0, 1531–1537. <https://doi.org/10.1039/J19700001531>.
- (29) Iwasaki, T.; Reinikainen, M.; Onodera, Y.; Hayashi, H.; Ebina, T.; Nagase, T.; Torii, K.; Kataja, K.; Chatterjee, A. Use of Silicate Crystallite Mesoporous Material as Catalyst Support for Fischer-Tropsch Reaction. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 130–132, 845–850. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00164-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00164-0).
- (30) Carrado, K. A.; Xu, L. Materials with Controlled Mesoporosity Derived from Synthetic Polyvinylpyrrolidone-Clay Composites. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27 (1), 87–94. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00275-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00275-3).
- (31) Sánchez, T.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Bueno-López, A. Use of Delaminated Hectorites as Supports of Copper Catalysts for the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Chem. Eng. J.* **2012**, 179, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.011>.
- (32) Certificate Of Analysis
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/CertOfAnalysisPage.do?symbol=281522&LotNo=0000093588&brandTest=ALDRICH>
(accessed Jun 2, 2020).
- (33) Baerlocher, C.; McCusker, L.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*; Elsevier Science & Technology: Oxford, 2007.
- (34) *Supported Catalysts and Their Applications*; Sherrington, D. C., Kybett, A. P., Eds.; Royal Society of Chemistry, 2001.
- (35) Hwang, K. Y.; Rhee, H. K. Friedel-Crafts Acylation of 2-Methoxynaphthalene over H-Beta Catalysts: Effect of Si/Al Ratio. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, 79 (1), 189–196. <https://doi.org/10.1023/A:1024136507432>.
- (36) Jia, C.; Massiani, P.; Barthomeuf, D. Characterization by Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies of

- Calcined Beta Zeolite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89* (19), 3659–3665. <https://doi.org/10.1039/FT9938903659>.
- (37) Bonneviot, L.; Kaliaguine, S. *Zeolites : A Refined Tool for Designing Catalytic Sites : Proceedings of the International Zeolite Symposium, Québec, Canada, October 15-20, 1995*; Elsevier, 1995.
- (38) *Powder Diffraction: Theory and Practice.*; Dinnebier, R. E., Billinge, S. J. L., Eds.; Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- (39) Hill, R. J.; Howard, C. J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20* (6), 467–474. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>.
- (40) Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C. A Method of Calculating the Integral Breadths of Debye-Scherrer Lines. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1942**, *38* (3), 313–322. <https://doi.org/10.1017/S0305004100021988>.
- (41) Sing, K. S. W. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem* **1982**, *54* (11), 22–22.
- (42) Bergaya, F.; Vayer, M. *CEC of Clays: Measurement by Adsorption of a Copper Ethylenediamine Complex*; 1997; Vol. 12.
- (43) Egel, E.; Simon, S. Investigation of the Painting Materials in Zhongshan Grottoes (Shaanxi, China). *Herit. Sci.* **2013**, *1* (1), 29. <https://doi.org/10.1186/2050-7445-1-29>.
- (44) Arekion, J.; Delmas, M.; Gaset, A. Biomass as a Source of Monomers: I - Synthesis of 2-Vinylfuran. *Biomass* **1983**, *3* (1), 59–65. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(83\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0144-4565(83)90008-2).
- (45) Singh, A.; Das, K.; Sharma, D. K. Production of Xylose, Furfural, Fermentable Sugars and Ethanol from Agricultural Residues. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1984**, *34 A* (2), 51–61. <https://doi.org/10.1002/jctb.5040340203>.
- (46) Bai, X.; Li, J.; Jia, C.; Shao, J.; Yang, Q.; Chen, Y.; Yang, H.; Wang, X.; Chen, H. Preparation of Furfural by Catalytic Pyrolysis of Cellulose Based on Nano Na/Fe-Solid Acid. *Fuel* **2019**, *258* (August), 116089. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116089>.

- (47) Marcotullio, G.; De Jong, W. Furfural Formation from D-Xylose: The Use of Different Halides in Dilute Aqueous Acidic Solutions Allows for Exceptionally High Yields. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346* (11), 1291–1293. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.04.036>.
- (48) Zeitsch, K. J. *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products*; Elsevier, 2000.
- (49) Antal, M. J.; Leesomboon, T.; Mok, W. S.; Richards, G. N. Mechanism of Formation of 2-Furaldehyde from d-Xylose. *Carbohydr. Res.* **1991**, *217* (C), 71–85. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(91\)84118-X](https://doi.org/10.1016/0008-6215(91)84118-X).
- (50) Choudhary, V.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media. *ACS Catal.* **2012**, *2* (9), 2022–2028. <https://doi.org/10.1021/cs300265d>.
- (51) Zhang, T.; Kumar, R.; Wyman, C. E. Enhanced Yields of Furfural and Other Products by Simultaneous Solvent Extraction during Thermochemical Treatment of Cellulosic Biomass. *RSC Adv.* **2013**, *3* (25), 9809–9819. <https://doi.org/10.1039/c3ra41857j>.
- (52) Gürbüz, E. I.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Conversion of Hemicellulose to Furfural and Levulinic Acid Using Biphasic Reactors with Alkylphenol Solvents. *ChemSusChem* **2012**, *5* (2), 383–387. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100608>.
- (53) Vaz, S.; Donate, P. M. Microwave-Assisted Green Production of Furfural from D-Xylose of Sugarcane Bagasse. *BioResources* **2015**, *10* (4), 8168–8180. <https://doi.org/10.15376/biores.10.4.8168-8180>.
- (54) Mazar, A.; Jemaa, N.; Wafa Al Dajani, W.; Marinova, M.; Perrier, M. Furfural Production from a Pre-Hydrolysate Generated Using Aspen and Maple Chips. *Biomass and Bioenergy* **2017**, *104*, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.05.016>.
- (55) Chen, Z.; Wan, C. A Novel Deep Eutectic Solvent/Acetone Biphasic System for High-Yield Furfural Production. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, *8* (September), 100318. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100318>.
- (56) Zhang, L.; Yu, H.; Wang, P.; Dong, H.; Peng, X. Conversion of Xylan, d-Xylose and Lignocellulosic Biomass into Furfural Using AlCl₃ as Catalyst in Ionic Liquid. *Bioresour. Technol.* **2013**, *130*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.018>.
- (57) Zhang, L.; Yu, H. Conversion of Xylan and Xylose into Furfural

- in Biorenewable Deep Eutectic Solvent with Trivalent Metal Chloride Added. *BioResources* **2013**, *8* (4), 6014–6025. <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.6014-6025>.
- (58) Yemiş, O.; Mazza, G. Acid-Catalyzed Conversion of Xylose, Xylan and Straw into Furfural by Microwave-Assisted Reaction. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (15), 7371–7378. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.050>.
- (59) Verma, S.; Baig, R. B. N.; Nadagouda, M. N.; Len, C.; Varma, R. S. Sustainable Pathway to Furanics from Biomass: Via Heterogeneous Organo-Catalysis. *Green Chem.* **2017**, *19* (1), 164–168. <https://doi.org/10.1039/c6gc02551j>.
- (60) Wang, R.; Liang, X.; Shen, F.; Qiu, M.; Yang, J.; Qi, X. Mechanochemical Synthesis of Sulfonated Polygorskite Solid Acid Catalysts for Selective Catalytic Conversion of Xylose to Furfural. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (2), 1163–1170. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06239>.
- (61) Chatterjee, A.; Hu, X.; Lam, F. L. Y. A Dual Acidic Hydrothermally Stable MOF-Composite for Upgrading Xylose to Furfural. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *566* (December 2017), 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.016>.
- (62) Krzelj, V.; Ferrandez, D. P.; Neira D'Angelo, M. F. Sulfonated Foam Catalysts for the Continuous Dehydration of Xylose to Furfural in Biphasic Media. *Catal. Today* **2021**, *365* (December 2020), 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.009>.
- (63) Zhang, T.; Li, W.; Xu, Z.; Liu, Q.; Ma, Q.; Jameel, H.; Chang, H. min; Ma, L. Catalytic Conversion of Xylose and Corn Stalk into Furfural over Carbon Solid Acid Catalyst in γ -Valerolactone. *Bioresour. Technol.* **2016**, *209*, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.108>.
- (64) Li, X.; Lu, X.; Liang, M.; Xu, R.; Yu, Z.; Duan, B.; Lu, L.; Si, C. Conversion of Waste Lignocellulose to Furfural Using Sulfonated Carbon Microspheres as Catalyst. *Waste Manag.* **2020**, *108*, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.039>.
- (65) Gupta, N. K.; Fukuoka, A.; Nakajima, K. Amorphous Nb₂O₅ as a Selective and Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2430–2436. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03682>.
- (66) Guo, X.; Guo, F.; Li, Y.; Zheng, Z.; Xing, Z.; Zhu, Z.; Liu, T.; Zhang, X.; Jin, Y. Dehydration of D-Xylose into Furfural over

- Bimetallic Salts of Heteropolyacid in DMSO/H₂O Mixture. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *558* (March), 18–25.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.027>.
- (67) Chatterjee, A.; Hu, X.; Lam, F. L. Y. Towards a Recyclable MOF Catalyst for Efficient Production of Furfural. *Catal. Today* **2018**, *314* (February), 129–136.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.016>.
- (68) Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. Catalytic Conversions of Furfural to Pentanediols. *Catal. Surv. from Asia* **2015**, *19* (4), 249–256. <https://doi.org/10.1007/s10563-015-9194-2>.
- (69) Qing, Q.; Guo, Q.; Zhou, L.; Wan, Y.; Xu, Y.; Ji, H.; Gao, X.; Zhang, Y. Catalytic Conversion of Corncob and Corncob Pretreatment Hydrolysate to Furfural in a Biphasic System with Addition of Sodium Chloride. *Bioresour. Technol.* **2017**, *226*, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.118>.
- (70) Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen. *ACS Catal.* **2013**, *3* (12), 2655–2668.
<https://doi.org/10.1021/cs400616p>.
- (71) Weingarten, R.; Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Huber, G. W. Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-Phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brønsted Acid Sites. *J. Catal.* **2011**, *279* (1), 174–182.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.013>.
- (72) Choudhary, V.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media. *ACS Catal.* **2012**, *2* (9), 2022–2028.
<https://doi.org/10.1021/cs300265d>.
- (73) Bhaumik, P.; Dhepe, P. L. Exceptionally High Yields of Furfural from Assorted Raw Biomass over Solid Acids. *RSC Adv.* **2014**, *4* (50), 26215–26221. <https://doi.org/10.1039/c4ra04119d>.
- (74) Ji, L. Q. An Assessment of Agricultural Residue Resources for Liquid Biofuel Production in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *44*, 561–575.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.011>.
- (75) Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. Liquid Phase Dehydration of D-Xylose in the Presence of Keggin-Type Heteropolyacids. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *285* (1–2), 126–131.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.016>.
- (76) Dias, A. S.; Lima, S.; Carriazo, D.; Rives, V.; Pillinger, M.;

- Valente, A. A. Exfoliated Titanate, Niobate and Titanoniobate Nanosheets as Solid Acid Catalysts for the Liquid-Phase Dehydration of d-Xylose into Furfural. *J. Catal.* **2006**, *244* (2), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.010>.
- (77) Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. Dehydration of D-Xylose into Furfural Catalysed by Solid Acids Derived from the Layered Zeolite Nu-6(1). *Catal. Commun.* **2008**, *9* (11–12), 2144–2148. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.016>.
- (78) Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L. Catalytic Dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural by Ion-Exchange Resin in Mixed-Aqueous System by Microwave Heating. *Green Chem.* **2008**, *10* (7), 799–80. <https://doi.org/10.1039/b801641k>.
- (79) Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L. Catalytic Conversion of Fructose and Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural in Hot Compressed Water by Microwave Heating. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (13), 2244–2249. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.025>.
- (80) Yemiş, O.; Mazza, G. Acid-Catalyzed Conversion of Xylose, Xylan and Straw into Furfural by Microwave-Assisted Reaction. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (15), 7371–7378. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.050>.
- (81) Yemiş, O.; Mazza, G. Catalytic Performances of Various Solid Catalysts and Metal Halides for Microwave-Assisted Hydrothermal Conversion of Xylose, Xylan, and Straw to Furfural. *Waste and Biomass Valorization* **2019**, *10* (5), 1343–1353. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0144-2>.
- (82) Gómez Millán, G.; El Assal, Z.; Nieminen, K.; Hellsten, S.; Llorca, J.; Sixta, H. Fast Furfural Formation from Xylose Using Solid Acid Catalysts Assisted by a Microwave Reactor. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *182* (July), 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.013>.
- (83) Delbecq, F.; Wang, Y.; Len, C. Conversion of Xylose, Xylan and Rice Husk into Furfural via Betaine and Formic Acid Mixture as Novel Homogeneous Catalyst in Biphasic System by Microwave-Assisted Dehydration. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *423*, 520–525. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.003>.
- (84) Le Guenic, S.; Gergela, D.; Ceballos, C.; Delbecq, F.; Len, C. Furfural Production from D-Xylose and Xylan by Using Stable Nafion NR50 and NaCl in a Microwave-Assisted Biphasic Reaction. *Molecules* **2016**, *21* (8).

<https://doi.org/10.3390/molecules21081102>.

- (85) Wang, Y.; Delbecq, F.; Kwapinski, W.; Len, C. Application of Sulfonated Carbon-Based Catalyst for the Furfural Production from D-Xylose and Xylan in a Microwave-Assisted Biphasic Reaction. *Mol. Catal.* **2017**, *438*, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.031>.
- (86) Wang, Y.; Delbecq, F.; Varma, R. S.; Len, C. Comprehensive Study on Expedient Conversion of Pre-Hydrolyzed Alginic Acid to Furfural in Cu(II) Biphasic Systems Using Microwaves. *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.013>.
- (87) Delbecq, F.; Takahashi, Y.; Kondo, T.; Corbas, C. C.; Ramos, E. R.; Len, C. Microwave Assisted Efficient Furfural Production Using Nano-Sized Surface-Sulfonated Diamond Powder. *Catal. Commun.* **2018**, *110* (March), 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.03.020>.
- (88) Delbecq, F.; Wang, Y.; Muralidhara, A.; El Ouardi, K. E.; Marlair, G.; Len, C. Hydrolysis of Hemicellulose and Derivatives—a Review of Recent Advances in the Production of Furfural. *Front. Chem.* **2018**, *6* (MAY). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00146>.
- (89) Xiouras, C.; Radacsi, N.; Sturm, G.; Stefanidis, G. D. Furfural Synthesis from D-Xylose in the Presence of Sodium Chloride: Microwave versus Conventional Heating. *ChemSusChem* **2016**, *9* (16), 2159–2166. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600446>.
- (90) Conner, W. C.; Tompsett, G. A. How Could and Do Microwaves Influence Chemistry at Interfaces? *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (7), 2110–2118. <https://doi.org/10.1021/jp0775247>.
- (91) Lourvanij, K.; Rorrer, G. L. Reaction Rates for the Partial Dehydration of Glucose to Organic Acids in Solid-Acid, Molecular-Sieving Catalyst Powders. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *69* (1), 35–44. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199705\)69:1<35::AID-JCTB685>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199705)69:1<35::AID-JCTB685>3.0.CO;2-9).
- (92) Lourvanij, K.; Rorrer, G. L. Dehydration of Glucose to Organic Acids in Microporous Pillared Clay Catalysts. *Appl. Catal. A, Gen.* **1994**, *109* (1), 147–165. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85008-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85008-9).
- (93) Majid, A.; Argue, S.; Kingston, D.; Lang, S. Controlled Fluorination of Clays. *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128* (9), 1012–

1018. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2007.04.031>.

- (94) Marques, J. P.; Gener, I.; Ayrault, P.; Bordado, J. C.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Guisnet, M. Dealumination of HBEA Zeolite by Steaming and Acid Leaching: Distribution of the Various Aluminic Species and Identification of the Hydroxyl Groups. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8* (3–4), 399–410. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.01.002>.
- (95) Vaidya, P. D.; Mahajani, V. V. Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuraldehyde to Furfuryl Alcohol over a Pt/C Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (17), 3881–3885. <https://doi.org/10.1021/ie030055k>.
- (96) Sitthisa, S.; Sooknoi, T.; Ma, Y.; Balbuena, P. B.; Resasco, D. E. Kinetics and Mechanism of Hydrogenation of Furfural on Cu/SiO₂ Catalysts. *J. Catal.* **2011**, *277* (1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.005>.
- (97) Sunyol, C.; English Owen, R.; González, M. D.; Salagre, P.; Cesteros, Y. Catalytic Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol Using Competitive Nickel Catalysts Supported on Mesoporous Clays. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, *611* (July 2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117903>.
- (98) Liu, L.; Lou, H.; Chen, M. Selective Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Ni/CNTs and Bimetallic Cu[Sbnd]Ni/CNTs Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (33), 14721–14731. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.188>.
- (99) Wu, J.; Gao, G.; Li, J.; Sun, P.; Long, X.; Li, F. Efficient and Versatile CuNi Alloy Nanocatalysts for the Highly Selective Hydrogenation of Furfural. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *203*, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.038>.
- (100) Gong, W.; Chen, C.; Zhang, H.; Wang, G.; Zhao, H. Highly Dispersed Co and Ni Nanoparticles Encapsulated in N-Doped Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for the Reduction of Unsaturated Oxygen Compounds in Aqueous Phase. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (21), 5506–5514. <https://doi.org/10.1039/c8cy01488d>.
- (101) Su, Y.; Chen, C.; Zhu, X.; Zhang, Y.; Gong, W.; Zhang, H.; Zhao, H.; Wang, G. Carbon-Embedded Ni Nanocatalysts Derived from MOFs by a Sacrificial Template Method for Efficient Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (19), 6358–6365. <https://doi.org/10.1039/c7dt00628d>.

- (102) Yang, Y.; Ma, J.; Jia, X.; Du, Z.; Duan, Y.; Xu, J. Aqueous Phase Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol on Alkaline Earth Metal Modified Ni/Al₂O₃. *RSC Adv.* **2016**, *6* (56), 51221–51228. <https://doi.org/10.1039/C6RA05680F>.
- (103) Gong, W.; Chen, C.; Wang, H.; Fan, R.; Zhang, H.; Wang, G.; Zhao, H. Sulfonate Group Modified Ni Catalyst for Highly Efficient Liquid-Phase Selective Hydrogenation of Bio-Derived Furfural. *Chinese Chem. Lett.* **2018**, *29* (11), 1617–1620. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.03.030>.
- (104) Rodiansono; Astuti, M. D.; Mujiyanti, D. R.; Santoso, U. T.; Shimazu, S. Novel Preparation Method of Bimetallic Ni-In Alloy Catalysts Supported on Amorphous Alumina for the Highly Selective Hydrogenation of Furfural. *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.004>.
- (105) Garcia-Olmo, A. J.; Yopez, A.; Balu, A. M.; Prinsen, P.; Garcia, A.; Maziere, A.; Len, C.; Luque, R. Activity of Continuous Flow Synthesized Pd-Based Nanocatalysts in the Flow Hydroconversion of Furfural. *Tetrahedron* **2017**, *73* (38), 5599–5604. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.02.056>.
- (106) Ouyang, W.; Yopez, A.; Romero, A. A.; Luque, R. Towards Industrial Furfural Conversion: Selectivity and Stability of Palladium and Platinum Catalysts under Continuous Flow Regime. *Catal. Today* **2018**, *308* (July 2017), 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.011>.
- (107) Albilali, R.; Douthwaite, M.; He, Q.; Taylor, S. H. The Selective Hydrogenation of Furfural over Supported Palladium Nanoparticle Catalysts Prepared by Sol-Immobilisation: Effect of Catalyst Support and Reaction Conditions. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (1), 252–267. <https://doi.org/10.1039/c7cy02110k>.
- (108) Li, C.; Xu, G.; Liu, X.; Zhang, Y.; Fu, Y. Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Hydroxyapatite-Supported Pd Catalyst under Mild Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (31), 8843–8849. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02046>.
- (109) Yin, D.; Ren, H.; Li, C.; Liu, J.; Liang, C. Highly Selective Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over MIL-101(Cr)-NH₂ Supported Pd Catalyst at Low Temperature. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2018**, *39* (2), 319–326. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63009-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63009-8).
- (110) Liu, L.; Lou, H.; Chen, M. Selective Hydrogenation of Furfural over Pt Based and Pd Based Bimetallic Catalysts Supported on

- Modified Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNT). *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *550* (July 2017), 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.003>.
- (111) Huang, R.; Cui, Q.; Yuan, Q.; Wu, H.; Guan, Y.; Wu, P. Total Hydrogenation of Furfural over Pd/Al₂O₃ and Ru/ZrO₂ Mixture under Mild Conditions: Essential Role of Tetrahydrofurfural as an Intermediate and Support Effect. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (5), 6957–6964.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00801>.
- (112) Aylak, A. R.; Akmaz, S.; Koc, S. N. Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural with Chromium Exchanged Bentonite and Montmorillonite Catalysts in Different Solvents. *Chem. Eng. Commun.* **2020**, *207* (8), 1103–1113.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1641489>.
- (113) Lucas, N.; Nagpure, A. S.; Gurralla, L.; Gogoi, P.; Chilukuri, S. Efficacy of Clay Catalysts for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethyl Furfural in Biphasic Medium. *J. Porous Mater.* **2020**, *27* (6), 1691–1700. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00943-8>.
- (114) Pischetola, C.; Collado, L.; Keane, M. A.; Cárdenas-Lizana, F. Gas Phase Hydrogenation of Furaldehydes via Coupling with Alcohol Dehydrogenation over Ceria Supported Au-Cu. *Molecules* **2018**, *23* (11), 1–16.
<https://doi.org/10.3390/molecules23112905>.
- (115) Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Total Hydrogenation of Furan Derivatives over Silica-Supported Ni-Pd Alloy Catalyst. *Catal. Commun.* **2010**, *12* (3), 154–156.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.09.003>.
- (116) Matsagar, B. M.; Hsu, C. Y.; Chen, S. S.; Ahamad, T.; Alshehri, S. M.; Tsang, D. C. W.; Wu, K. C. W. Selective Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over a Rh-Loaded Carbon Catalyst in Aqueous Solution under Mild Conditions. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *4* (1), 293–301.
<https://doi.org/10.1039/c9se00681h>.
- (117) Sang, S.; Wang, Y.; Zhu, W.; Xiao, G. Selective Hydrogenation of Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43* (2), 1179–1195.
<https://doi.org/10.1007/s11164-016-2691-8>.
- (118) Nakagawa, Y.; Nakazawa, H.; Watanabe, H.; Tomishige, K. Total Hydrogenation of Furfural over a Silica-Supported Nickel Catalyst Prepared by the Reduction of a Nickel Nitrate

- Precursor. *ChemCatChem* **2012**, *4* (11), 1791–1797.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200218>.
- (119) Hu, N.; Yang, C.; He, L.; Guan, Q.; Miao, R. Ni-Cu/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenation of Acetylene: A Study on Catalytic Performance and Reaction Mechanism. *New J. Chem.* **2019**, *43* (46), 18120–18125.
<https://doi.org/10.1039/c9nj03956b>.
- (120) Yan, K.; Liu, Y.; Lu, Y.; Chai, J.; Sun, L. Catalytic Application of Layered Double Hydroxide-Derived Catalysts for the Conversion of Biomass-Derived Molecules. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (8), 1622–1645. <https://doi.org/10.1039/c7cy00274b>.
- (121) Parikh, J.; Srivastava, S.; Jadeja, G. C. Selective Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol Using Supported Nickel-Cobalt Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (35), 16138–16152. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01443>.
- (122) Wang, H.; Li, X.; Lan, X.; Wang, T. Supported Ultrafine NiCo Bimetallic Alloy Nanoparticles Derived from Bimetal-Organic Frameworks: A Highly Active Catalyst for Furfuryl Alcohol Hydrogenation. *ACS Catal.* **2018**, *8* (3), 2121–2128.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03795>.
- (123) Ruan, L.; Zhang, H.; Zhou, M.; Zhu, L.; Pei, A.; Wang, J.; Yang, K.; Zhang, C.; Xiao, S.; Chen, B. H. A Highly Selective and Efficient Pd/Ni/Ni(OH)₂/C Catalyst for Furfural Hydrogenation at Low Temperatures. *Mol. Catal.* **2020**, *480* (October 2019), 110639. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110639>.
- (124) Nakagawa, Y.; Takada, K.; Tamura, M.; Tomishige, K. Total Hydrogenation of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural over Supported Pd-Ir Alloy Catalyst. *ACS Catal.* **2014**, *4* (8), 2718–2726. <https://doi.org/10.1021/cs500620b>.
- (125) Carrado, K. A. Synthetic Organo- and Polymer-Clays: Preparation, Characterization, and Materials Applications. *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17* (1–2), 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00005-3).
- (126) Khan, F. A.; Vallat, A.; Süß-Fink, G. Highly Selective Low-Temperature Hydrogenation of Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol Catalysed by Hectorite-Supported Ruthenium Nanoparticles. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (15), 1428–1431. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.024>.
- (127) Sánchez, T.; Salagre, P.; Cesteros, Y. Ultrasounds and Microwave-Assisted Synthesis of Mesoporous Hectorites.

- Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 24–34.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.01.001>.
- (128) Balzar, D. Voigt-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis, in Defect and Microstructure Analysis by Diffraction. **1999**.
- (129) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2* (2), 65–71.
<https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- (130) Bruker AXS GmbH. Software TOPAS 6. 2017.
- (131) Coelho, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: An Optimization Program Integrating Computer Algebra and Crystallographic Objects Written in C++: An. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51* (1), 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>.
- (132) Cheary, R. W.; Coelho, A. A.; Cline, J. P. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**, *109* (1), 1–25.
<https://doi.org/10.6028/jres.109.002>.
- (133) Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C. A Method of Calculating the Integral Breadths of Debye-Scherrer Lines. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1942**, *38* (3), 313–322.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100021988>.
- (134) Małecka, B.; Łącz, A.; Drozd, E.; Małecki, A. Thermal Decomposition of D-Metal Nitrates Supported on Alumina. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *119* (2), 1053–1061.
<https://doi.org/10.1007/s10973-014-4262-9>.
- (135) Jha, A.; Jeong, D. W.; Shim, J. O.; Jang, W. J.; Lee, Y. L.; Rode, C. V.; Roh, H. S. Hydrogen Production by the Water-Gas Shift Reaction Using CuNi/Fe₂O₃ Catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (5), 2752–2760. <https://doi.org/10.1039/c5cy00173k>.
- (136) Gutta, N.; Velisoju, V. K.; Chatla, A.; Boosa, V.; Tardio, J.; Patel, J.; Akula, V. Promotional Effect of Cu and Influence of Surface Ni-Cu Alloy for Enhanced H₂ Yields from CH₄ Decomposition over Cu-Modified Ni Supported on MCM-41 Catalyst. *Energy and Fuels* **2018**, *32* (3), 4008–4015.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03363>.
- (137) Carrero, A.; Calles, J. A.; Vizcaíno, A. J. Effect of Mg and Ca Addition on Coke Deposition over Cu-Ni/SiO₂ Catalysts for Ethanol Steam Reforming. *Chem. Eng. J.* **2010**, *163* (3), 395–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.029>.

- (138) Miranda, B. C.; Chimentão, R. J.; Szanyi, J.; Braga, A. H.; Santos, J. B. O.; Gispert-Guirado, F.; Llorca, J.; Medina, F. Influence of Copper on Nickel-Based Catalysts in the Conversion of Glycerol. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *166–167*, 166–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.019>.
- (139) Kitla, A.; Safonova, O. V.; Föttinger, K. Infrared Studies on Bimetallic Copper/Nickel Catalysts Supported on Zirconia and Ceria/Zirconia. *Catal. Letters* **2013**, *143* (6), 517–530. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1001-y>.
- (140) Chen, Y.; Yang, Y.; Tian, S.; Ye, Z.; Tang, Q.; Ye, L.; Li, G. Highly Effective Synthesis of Dimethyl Carbonate over CuNi Alloy Nanoparticles @Porous Organic Polymers Composite. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *587* (July), 117275. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117275>.
- (141) Jadhav, H.; Marcus Pedersen, C.; Sølling, T.; Bols, M. 3 - Deoxy - glucosone Is an Intermediate in the Formation of Furfurals from D - Glucose. *ChemSusChem* 2011, pp 1049–1051. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100249>.
- (142) Qiu, G.; Huang, C.; Sun, X.; Chen, B. Highly Active Niobium-Loaded Montmorillonite Catalysts for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose. *Green Chem.* **2019**, *21* (14), 3930–3939. <https://doi.org/10.1039/c9gc01225g>.
- (143) Mika, T.; Cse, E.; Ne, A. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals : Chemistry and Sustainability La S. **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>.
- (144) Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E. Tin-Containing Zeolites Are Highly Active Catalysts for the Isomerization of Glucose in Water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107* (14), 6164–6168. <https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107>.
- (145) Román-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Labinger, J. A.; Davis, M. E. Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, pp 8954–8957. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/anie.201004689>.
- (146) Zhao, P.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Cui, H.; Song, F.; Sun, X.; Zhang, L. Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Acid-Base Bifunctional Heteropolyacid-Based Ionic Hybrids. *Green Chem.* **2018**, *20* (7), 1551–1559. <https://doi.org/10.1039/c7gc03821f>.
- (147) Zhang, Z.; Wang, Q.; Xie, H.; Liu, W.; Zhao, Z. (Kent). Catalytic

- Conversion of Carbohydrates into 5 - Hydroxymethylfurfural by Germanium IV Chloride. *ChemSusChem* 2011, pp 131–138. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000279>.
- (148) Akien, G. R.; Qi, L.; Horváth, I. T. Molecular Mapping of the Acid Catalysed Dehydration of Fructose. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (47), 5850–5852. <https://doi.org/10.1039/c2cc31689g>.
- (149) Ayele, L.; Dadi, G.; Mamo, W.; Chebude, Y.; Diaz, I. Conversion of Glucose into Platform Chemicals Using Aluminophosphates (SAPO-5 and MeAPO-5) in [BMIM]Cl Ionic Liquid. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2014**, 28 (1), 45–52. <https://doi.org/10.4314/bcse.v28i1.6>.
- (150) 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. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00965>.
- (151) Gromov, N. V.; Medvedeva, T. B.; Taran, O. P.; Bukhtiyarov, A. V.; Aymonier, C.; Prosvirin, I. P.; Parmon, V. N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts. *Top. Catal.* **2018**, 61 (18–19), 1912–1927. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1049-4>.
- (152) Zhang, L.; Xi, G.; Chen, Z.; Qi, Z.; Wang, X. Enhanced Formation of 5-HMF from Glucose Using a Highly Selective and Stable SAPO-34 Catalyst. *Chem. Eng. J.* **2017**, 307, 877–883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.003>.
- (153) Marianou, A. A.; Michailof, C. M.; Pineda, A.; Iliopoulou, E. F.; Triantafyllidis, K. S.; Lappas, A. A. Effect of Lewis and Brønsted Acidity on Glucose Conversion to 5-HMF and Lactic Acid in Aqueous and Organic Media. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, 555 (January), 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.029>.
- (154) Ginés-Molina, M. J.; Hidayahni Ahmad, N.; Mérida-Morales, S.; García-Sancho, C.; Mintova, S.; Eng-Poh, N.; Maireles-Torres, P. Selective Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural by Using L-Type Zeolites with Different Morphologies. *Catalysts* **2019**, 9 (12), 1073.
- (155) Jia, S.; He, X.; Ma, J.; Wang, K.; Xu, Z.; Zhang, Z. C. Efficient Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Mannose with a Reusable MCM-41-Supported Tin Catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8 (21), 5526–5534. <https://doi.org/10.1039/c8cy01630e>.

- (156) Du, C. H.; Zhang, Z. W. Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural with WO₃ - MoO₃ Mixed Metal Oxides. *Adv. Mater. Res.* **2013**, 724–725, 365–368. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.724-725.365>.
- (157) Yang, G.; Wang, C.; Lyu, G.; Lucia, L. A.; Chen, J. Catalysis of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Sn-Beta Zeolites and a Brønsted Acid in Biphasic Systems. *BioResources* **2015**, 10 (3), 5863–5875. <https://doi.org/10.15376/biores.10.3.5863-5875>.
- (158) Gallo, J. M. R.; Alonso, D. M.; Mellmer, M. A.; Dumesic, J. A. Production and Upgrading of 5-Hydroxymethylfurfural Using Heterogeneous Catalysts and Biomass-Derived Solvents. *Green Chem.* **2013**, 15 (1), 85–90. <https://doi.org/10.1039/c2gc36536g>.
- (159) Atanda, L.; Silahua, A.; Mukundan, S.; Shrotri, A.; Torres-Torres, G.; Beltramini, J. Catalytic Behaviour of TiO₂-ZrO₂ Binary Oxide Synthesized by Sol-Gel Process for Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural. *RSC Adv.* **2015**, 5 (98), 80346–80352. <https://doi.org/10.1039/c5ra15739k>.
- (160) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *GREEN Chem.* **2010**, 12 (9), 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.
- (161) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Conversion of Biomass Platform Molecules into Fuel Additives and Liquid Hydrocarbon Fuels. *Green Chem.* **2014**, 16 (2), 516–547. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>.
- (162) Sheldon, R. A. Green and Sustainable Manufacture of Chemicals from Biomass: State of the Art. *Green Chem.* **2014**, 16 (3), 950–963. <https://doi.org/10.1039/c3gc41935e>.
- (163) Van Putten, R. J.; Van Der Waal, J. C.; De Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; De Vries, J. G. Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (3), 1499–1597. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>.
- (164) Mukherjee, A.; Dumont, M. J.; Raghavan, V. Review: Sustainable Production of Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid: Challenges and Opportunities. *Biomass and Bioenergy* **2015**, 72, 143–183. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.007>.
- (165) Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a Building Block Platform: Biological Properties, Synthesis and Synthetic Applications.

- Green Chem.* **2011**, *13* (4), 754–793.
<https://doi.org/10.1039/c0gc00401d>.
- (166) Assary, R. S.; Curtiss, L. A. Comparison of Sugar Molecule Decomposition through Glucose and Fructose: A High-Level Quantum Chemical Study. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (2), 1344–1352. <https://doi.org/10.1021/ef201654s>.
- (167) Yu, S.; Kim, E.; Park, S.; Song, I. K.; Jung, J. C. Isomerization of Glucose into Fructose over Mg-Al Hydrotalcite Catalysts. *Catal. Commun.* **2012**, *29*, 63–67.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.09.015>.
- (168) Pidko, E. A.; Degirmenci, V.; Hensen, E. J. M. On the Mechanism of Lewis Acid Catalyzed Glucose Transformations in Ionic Liquids. *ChemCatChem* **2012**, *4* (9), 1263–1271.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200111>.
- (169) Nikolla, E.; Román-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Davis, M. E. “One-Pot” Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)Furfural from Carbohydrates Using Tin-Beta Zeolite. *ACS Catal.* **2011**, *1* (4), 408–410. <https://doi.org/10.1021/cs2000544>.
- (170) Nakajima, K.; Baba, Y.; Noma, R.; Kitano, M.; N. Kondo, J.; Hayashi, S.; Hara, M. Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4224–4227.
<https://doi.org/10.1021/ja110482r>.
- (171) Fan, C.; Guan, H.; Zhang, H.; Wang, J.; Wang, S.; Wang, X. Conversion of Fructose and Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by a Solid Heteropolyacid Salt. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35* (7), 2659–2665.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.004>.
- (172) Wang, J.; Xi, J.; Xia, Q.; Liu, X.; Wang, Y. Recent Advances in Heterogeneous Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural via Green Routes. *Sci. China Chem.* **2017**, *60* (7), 870–886. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-9035-1>.
- (173) Zou, B.; Chen, X.; Zhou, C.; Yu, X.; Ma, H.; Zhao, J.; Bao, X. Highly - efficient and Low - cost Synthesis of 5 - hydroxymethylfurfural from Monosaccharides. *Can. J. Chem. Eng.* **2018**, *96* (6), 1337.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cjce.23077>.
- (174) Nahavandi, M.; Kasanneni, T.; Yuan, Z. S.; Xu, C. C.; Rohani, S. Efficient Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural

- Using a Sulfonated Carbon-Based Solid Acid Catalyst: An Experimental and Numerical Study. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7 (14), 11970–11984.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00250>.
- (175) Sánchez, V.; Dafinov, A.; Salagre, P.; Llorca, J.; Cesteros, Y. Microwave-Assisted Furfural Production Using Hectorites and Fluorohectorites as Catalysts. *Catalysts* **2019**, 9 (9), 1–15.
<https://doi.org/10.3390/catal9090706>.
- (176) Wang, J.; Ren, J.; Liu, X.; Xi, J.; Xia, Q.; Zu, Y.; Lu, G.; Wang, Y. Direct Conversion of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural Using Sn-Mont Catalyst. *Green Chem.* **2012**, 14 (9), 2506–2512. <https://doi.org/10.1039/c2gc35699f>.
- (177) Plaza de los Reyes, J.; Cid, R.; Pecchi, G.; Reyes, P. Platinum-Rhenium Catalysts. I. Thermal Study of Precursor Salts. *J. Chem. Res.* **1983**, No. 12, 318.
- (178) 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. <https://doi.org/10.1039/b110598c>.
- (179) Chuseang, J.; Nakwachara, R.; Kalong, M.; Ratchahat, S.; Koo-Amornpattana, W.; Klysubun, W.; Khemthong, P.; Faungnawakij, K.; Assabumrungrat, S.; Itthibenchapong, V.; Srifa, A. Selective Hydrogenolysis of Furfural into Fuel-Additive 2-Methylfuran over a Rhenium-Promoted Copper Catalyst. *Sustain. Energy Fuels* **2021**, 5 (5), 1379–1393.
<https://doi.org/10.1039/d1se00036e>.
- (180) Alonso, A. Moll, R. Tejada, E. Monografía Estado Del Arte Sobre Las Mezclas Asfálticas Semicalientes. *ResearchGate* **2018**, No. February.
- (181) Ministerio de Fomento. Pliego de Prescripciones Técnicas General Para Obras de Carreteras y Puentes (PG-3). **2015**, 385.
- (182) Rahimian, I.; Hildebrandt, H.; Butz, T. No Title. *Bitumen* **2000**, 62, 91.
- (183) Norgbey, E.; Huang, J.; Hirsch, V.; Liu, W. J.; Wang, M.; Ripke, O.; Li, Y.; Takyi Annan, G. E.; Ewusi-Mensah, D.; Wang, X.; Treib, G.; Rink, A.; Nwankwegu, A. S.; Opoku, P. A.; Nkrumah, P. N. Unravelling the Efficient Use of Waste Lignin as a Bitumen Modifier for Sustainable Roads. *Constr. Build. Mater.* **2020**, 230, 116957. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116957>.

- (184) Pérez, I. P.; Rodríguez Pasandín, A. M.; Pais, J. C.; Alves Pereira, P. A. Use of Lignin Biopolymer from Industrial Waste as Bitumen Extender for Asphalt Mixtures. *J. Clean. Prod.* **2019**, *220*, 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.082>.
- (185) Zabelkin, S.; Bikbulatova, G.; Grachev, A.; Bashkirov, V.; Burenkov, S.; Makarov, A. Modification of Bitumen Binder by the Liquid Products of Wood Fast Pyrolysis. *Road Mater. Pavement Des.* **2019**, *20* (5), 1180–1200. <https://doi.org/https://doi-org.sabidi.urv.cat/10.1080/14680629.2018.1439765>.
- (186) Luo, D.; Khater, A.; Yue, Y.; Abdelsalam, M.; Zhang, Z.; Li, Y.; Li, J.; Iseley, D. T. The Performance of Asphalt Mixtures Modified with Lignin Fiber and Glass Fiber: A Review. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *209*, 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.126>.
- (187) Arafat, S.; Kumar, N.; Wasiuddin, N. M.; Owhe, E. O.; Lynam, J. G. Sustainable Lignin to Enhance Asphalt Binder Oxidative Aging Properties and Mix Properties. *J. Clean. Prod.* **2019**, *217*, 456–468. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.238>.
- (188) Yue, Y.; Abdelsalam, M.; Luo, D.; Khater, A.; Musanyufu, J.; Chen, T. Evaluation of the Properties of Asphalt Mixes Modified with Diatomite and Lignin Fiber: A Review. *Materials (Basel)*. **2019**, *12* (3). <https://doi.org/10.3390/ma12030400>.
- (189) Xie, S.; Li, Q.; Karki, P.; Zhou, F.; Yuan, J. S. Lignin as Renewable and Superior Asphalt Binder Modifier. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 2817–2823. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03064>.

Publicaciones

Sánchez, V.; Salagre, P.; González, M.D.; Llorca, J.; Cesteros, Y. Effect of the formation of NiCu alloy and use of biomass-derived furfural on the catalytic hydrogenation of furfural to THFA. *Molecular Catalysis* **2020**, *490*, 110956. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110956>

Sánchez, V.; Dafinov, A.; Salagre, P.; Llorca, J.; Cesteros, Y. Microwave-Assisted Furfural Production Using Hectorites and Fluorohectorites as Catalysts. *Catalysts* **2019**, *9*, 706. <https://doi.org/10.3390/catal9090706>



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI