



## TESIS DOCTORAL

**Producción de polioles a partir de recursos renovables de origen lignocelulósico mediante transferencia catalítica de hidrógeno empleando catalizadores comerciales de tipo Níquel Raney**

Autora:

**Beatriz García Sánchez**

Directores:

**Jose Iglesias Morán**

**Jovita Moreno Vozmediano**

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

**Escuela Internacional de Doctorado**

**2022**



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

y

**Jovita Moreno Vozmediano**, Profesora Titular en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental, de la Universidad Rey Juan Carlos,

certifican:

el presente trabajo de investigación titulado “Producción de polioles a partir de recursos renovables de origen lignocelulósico mediante transferencia catalítica de hidrógeno empleando catalizadores comerciales de tipo níquel Raney” constituye la memoria que presenta la Ingeniera Química Beatriz García Sánchez para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Rey Juan Carlos y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 28 de abril de 2022.

Fdo: Jose Iglesias Morán

Fdo: Jovita Moreno Vozmediano



*“You can’t connect the dots looking forward, you can only connect them looking backward, so you have to trust that the dots will somehow connect in your future.”*

*-Steve Jobs*



## Trabajos científicos fruto de la presente investigación

### Artículos publicados en revistas científicas

García, B; Moreno, J; Iglesias, J; Melero, JA; Morales, G; **Transformation of glucose into Sorbitol on Raney Nickel Catalysts in the Absence of Molecular Hydrogen: Sugar Disproportionation vs Catalytic Hydrogen Transfer.** Topics in Catalysis 2019, 62, 570-578.

García, B; Moreno, J; Morales, G; Melero, JA; Iglesias, J; **Production of sorbitol via catalytic transfer hydrogenation of glucose.** Applied Sciences 2020, 10, 1843.

García, B; Orozco-Saumell, A; López-Granados, M; Moreno, J; Iglesias, J; **Catalytic transfer hydrogenation of glucose to sorbitol with Raney Ni catalysts using biomass derived diols as hydrogen donors.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2021, 9, 14857-14867.

### Congresos

Moreno, J; Melero, JA; Iglesias, J; Morales, G; Sanchez-Vázquez, R; García, B; **Transformation of glucose by Ni-catalyzed hydrogen transfer: an environmentally-friendly way to sorbitol,** 4th International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry 2018. Bilbao (España), julio 2018. *Comunicación oral.*

Melero, JA; Moreno, J; Iglesias, J; Morales, G; Sanchez-Vázquez, R; García, B; **Glucose to sorbitol by hydrogen transfer on nickel catalysts,** 4th Iberoamerican Congress on Biorefineries 2018. Jaén (España), octubre 2018. *Comunicación oral.*

García, B; Moreno, J; Iglesias, J; Melero, JA; Morales, G; **Reducción de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno sobre catalizadores Ni-Raney.** Reunión de la Sociedad Española de Catálisis 2019. Córdoba (España), junio 2019. *Comunicación Oral.*

García, B; Moreno, J; Iglesias, J; **Producción de sorbitol Mediante transferencia catalítica de hidrógeno sobre catalizadores Ni-Raney.** Reunión de la Sociedad Española de Catálisis 2019. Valencia (España), octubre 2021. *Comunicación Oral.*

### Solicitud de patente (P202130545)

García, B; Moreno, J; Iglesias, J; Síntesis de polioles por **transferencia catalítica de hidrógeno sobre catalizadores Ni-Raney**

### **Otros trabajos científicos relacionados**

#### Artículos publicados en revistas científicas

Melero, JA; Moreno, J; Iglesias, J; Morales, G; Fierro, JLG; Sanchez-Vazquez, R; Cubo, A; García, B; **Ru-ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 as efficient and robust catalyst for the aqueous phase hydrogenation of glucose to sorbitol**, Molecular Catalysis 2020, 484, 2468-8231.

#### Congresos

Iglesias, J; Morales, G; Melero, JA; Moreno, J; Sanchez-Vázquez, R; Cubo, A; García, B; **Ru-ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 as efficient and robust catalyst for the aqueous phase hydrogenation of glucose to sorbitol**, 4th International congress on Catalysis for Biorefineries. Lyon (Francia), Diciembre 2017. *Póster*



## Resumen

---



El 85% de la energía que se consume en el mundo proviene de fuentes fósiles, siendo el petróleo la principal fuente de energía primaria y la materia prima de partida en la síntesis de un gran número de productos químicos básicos. La explotación del petróleo requiere cada vez mayores niveles de inversión y su disponibilidad está ligada a crecientes inconvenientes sociopolíticos y económicos. Además, el empleo de este tipo de recursos genera un elevado impacto ambiental asociado a emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, principal componente de los gases de efecto invernadero (GEI). Por estos motivos, entre otros, el uso de fuentes fósiles conduce a un agravamiento del calentamiento global, lo que ha motivado la creciente preocupación de la sociedad por los problemas ambientales que causa su utilización. Por ende, en el año 2015 tuvo lugar la XXI sesión de la *Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático* (COP21) celebrada en París, donde se alcanzó un acuerdo que establece unos objetivos para reducir las emisiones de carbono a cero en el año 2050. Para ello se apuesta por las fuentes renovables y la eficiencia energética como principales motores del cambio en el paradigma energético. Este pacto ha marcado el comienzo de una etapa de cooperación internacional en lucha contra el cambio climático, cuya principal meta es evitar que el aumento de la temperatura media global supere los 2°C respecto a los niveles preindustriales, limitando el aumento a 1,5°C. En el ámbito europeo, la Comisión Europea adoptó en julio de

2021 un paquete de propuestas conocido como *Fit for 55* orientado a la aplicación de políticas de clima, energía, uso del suelo, transporte y fiscalidad que sean adecuadas para reducir las emisiones de GEI al menos un 55% para 2030, con el objetivo de convertir a Europa en el primer continente neutro. Entre las medidas más efectivas para reducir las emisiones hay que considerar la recirculación de materiales, la mejora de la eficiencia de materiales en los productos y la implantación de nuevos modelos de negocio, siendo un modelo circular basado en la gestión de la demanda de estos materiales fundamental para la reducir las emisiones de GEI.

Bajo este contexto, la biomasa se posiciona como principal alternativa a los recursos fósiles, siendo una fuente renovable de materia prima rica en carbono y capaz de actuar como precursor de numerosos y diversos productos químicos y de consumo, tanto energéticos como no energéticos, fomentando así un nuevo modelo productivo innovador y sostenible: la bioeconomía. Derivado de este concepto nacen las biorrefinerías, instalaciones con el equipamiento necesario para integrar los procesos de conversión de la biomasa en productos de valor añadido. Dentro de la biomasa, la lignocelulósica es la más abundante, y su procesado permite obtener la denominada plataforma de azúcares, a partir de la cual se obtienen compuestos químicos básicos y muy versátiles (llamados “moléculas plataforma”), que pueden emplearse para la obtención de biocombustibles y bioproductos. Entre los productos químicos de interés derivados de la plataforma de azúcares destaca el sorbitol, un alcohol de azúcar que se emplea en la fabricación de medicamentos y cosméticos, así como en la industria alimentaria. Como molécula plataforma se utiliza principalmente para producir ácido ascórbico e isosorbida. Es también reactivo de partida en la síntesis de biopolímeros y su hidrogenólisis produce alcoholes como glicerol, propilenglicol, etilenglicol, metanol y etanol, que pueden, a su vez, convertirse en otros productos de mayor valor añadido.

El sorbitol se produce a escala industrial a partir de la hidrogenación catalítica de la glucosa en presencia de catalizadores basados en metales de transición tipo níquel Raney. Este tipo de catalizadores presenta como ventaja su bajo coste y alta actividad, aunque la lixiviación de la fase activa del catalizador durante el proceso de producción supone importantes inconvenientes que acarrear un aumento del coste de las etapas de purificación del producto final. Como alternativa se ha investigado el empleo de otros catalizadores basado en metales como el

rutenio, el platino, el paladio y el iridio sobre diversos soportes zeolíticos u óxidos. Sin embargo, el elevado precio de estas otras fases activas plantea un problema económico mayor que afecta a la viabilidad del proceso. Por tanto, el desarrollo de procesos económicos y eficientes para abordar la hidrogenación de la glucosa resulta altamente interesante. Algunos de estos esfuerzos se dirigen a mejorar los sistemas catalíticos, mientras que otros se centran en el desarrollo de rutas de síntesis alternativas. Es este sentido, cabe destacar que la hidrogenación convencional implica el uso de hidrógeno molecular a alta presión, lo que supone elevados costes de infraestructura e inconvenientes en la seguridad del proceso. Como alternativa sostenible a los procesos convencionales de obtención de sorbitol, se plantea la reducción de la glucosa en ausencia de hidrógeno molecular, utilizando un dador de hidrógeno orgánico y rutas de transformación basadas en la transferencia catalítica de hidrógeno (TCH), donde el empleo del catalizador de níquel Raney está justificado por su bajo precio y una razonable actividad catalítica.

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de un proceso alternativo a la hidrogenación convencional de la glucosa que sea aplicable a toda la plataforma azucarada derivada de la biomasa lignocelulósica de forma más económica y ambientalmente más sostenible que los sistemas actuales de hidrogenación. Para cumplir con este objetivo se han explorado fuentes de hidrógeno orgánicas con origen biomásico que permitan operar en condiciones más suaves que las utilizadas en hidrogenación, y con catalizadores comerciales de bajo coste, como los de tipo níquel Raney. De acuerdo a esto, el plan de trabajo se ha estructurado en tres capítulos, cuyos detalles y hallazgos más relevantes se describen a continuación.

I. Conversión de D-glucosa en presencia de alcoholes de cadena corta

Este capítulo incluye los principales resultados obtenidos en la producción de sorbitol a partir de glucosa, utilizando catalizadores comerciales de tipo níquel Raney y alcoholes de cadena corta como dadores de hidrógeno.

En primer lugar, se evaluó la capacidad de autorreducción de la glucosa en medio acuoso y en ausencia de cualquier otra fuente de hidrógeno. La glucosa es capaz de transformarse en sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de níquel Raney mediante

el mecanismo de desproporción, en el que intervienen dos moléculas de glucosa, una se oxida y otra se reduce. En estas condiciones, el rendimiento a sorbitol nunca podrá ser superior al 50%, por lo que resulta interesante el reemplazo de agua como disolvente por alcoholes de sacrificio que actúen como dadores de hidrógeno.

El estudio comparativo entre diferentes alcoholes de cadena corta ( $C_1$ - $C_4$ ) reveló que, tanto la longitud de la cadena como el tipo de alcohol empleado, primario o secundario, son parámetros que afectan a la extensión de la transferencia catalítica de hidrógeno desde los alcoholes ensayados a la glucosa. Este estudio también permitió discernir el mejor comportamiento del etanol como agente de sacrificio, lo que supone una ventaja ambiental, pues la posibilidad de seleccionar un bioalcohol como donante de hidrógeno aumenta la sostenibilidad del proceso.

A continuación, se evaluaron diferentes condiciones de operación como la carga de catalizador y la temperatura de reacción. Ambas variables afectan a la selectividad de la reacción y a la extensión de reacciones primarias y secundarias. Por un lado, bajas cargas de catalizador favorecen el desarrollo de reacciones de isomerización de la glucosa. El aumento de la carga de catalizador demuestra la gran dependencia de la transformación de la glucosa con esta variable. Por otro lado, el aumento de la temperatura supone un aumento de la velocidad de reacción y de la conversión de glucosa, pero no una mejora en términos de rendimiento a sorbitol, dado que las altas temperaturas favorecen el desarrollo de reacciones secundarias no deseadas de degradación. De este modo, la reducción de glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno se encuentra más favorecida a 130 °C cuando la relación en peso glucosa:catalizador es de 1. En estas condiciones se alcanza un rendimiento a sorbitol del 60% y una conversión del 80% de la glucosa de partida al emplear disoluciones diluidas de glucosa en etanol en concentración 90mM.

El siguiente estudio consistió en la evaluación de la capacidad de reutilización del catalizador y demostró que existe un efecto de desactivación causado por la presencia de productos derivados de reacciones de oxidación, que se depositan en la superficie del mismo. Este tipo de reacciones se encuentran favorecidas en presencia de agua.

Por otro lado, la transferencia catalítica de hidrógeno resulta aplicable a otros monosacáridos presentes en la biomasa lignocelulósica, tales como manosa y fructosa. Sin embargo, los resultados obtenidos en

presencia de uno u otro dependen de parámetros estructurales y la eficiencia de la conversión no es tan elevada como en el caso de la glucosa.

Por último, con el objetivo de aumentar la selectividad a polioles, se evaluó el empleo de diferentes catalizadores tipo níquel Raney dopados con metales promotores que mejoren su actividad. Los catalizadores dopados con hierro, cromo y molibdeno, que actúan como ácidos de Lewis, mostraron diferencias significativas tanto en la conversión como en la selectividad de la transformación. El estudio demostró que el catalizador dopado con molibdeno presenta una elevada selectividad en la hidrogenación de glucosa a sorbitol.

## II. Conversión de D-glucosa en presencia de alcoholes de dioles derivados de la biomasa

En este capítulo se busca una mejora en la productividad del proceso de transferencia catalítica de hidrógeno. Para abordar este objetivo, se sustituyó el etanol por dioles orgánicos, dadas sus mejores características como agentes dadores de hidrógeno.

En primer lugar, para acometer este estudio se ensayó un amplio número de agentes de sacrificio, evaluando su comportamiento en función de la longitud de la cadena y de la posición de grupos hidroxilo en el diol empleado. El estudio de la influencia de la longitud de la cadena (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) reveló que el empleo de dioles de cadena corta puede inhibir la actividad del catalizador por la generación de una interacción bidentada entre el diol de sacrificio y la superficie del catalizador cuando los grupos hidroxilo se encuentra próximos entre sí (glicoles de cadena corta). Esta interacción bidentada desaparece cuando los grupos hidroxilo están más separados o la longitud de la cadena del diol es mayor.

Para evaluar la influencia del tipo de diol (posición de los grupos hidroxilo) se realizó un estudio comparativo con los diferentes regioisómeros del butanodiol, incluidos 1,2, 1,3, 1,4 y 2,3-butanodiol. Los resultados mostraron que la deshidrogenación del diol tiene lugar, preferentemente, en grupos hidroxilo secundarios e indicaron que el 2,3-butanodiol es el diol con mejores propiedades como dador de hidrógeno. Sin embargo, cuando se emplean dioles de cadena larga con grupos hidroxilo primarios se obtienen también altos rendimientos puesto que, en este caso, el diol es capaz de evolucionar tras la reacción de deshidrogenación garantizando la irreversibilidad del proceso,

posibilitando una segunda etapa de deshidrogenación y favoreciendo la interacción de nuevas moléculas del dador con el catalizador.

Del mismo modo que en el capítulo anterior, se realizó un estudio en presencia de catalizadores dopados donde el molibdeno presentó una gran superioridad en términos de actividad. Su carácter oxofílico favorece la interacción con la glucosa y propicia la deshidrogenación del diol, que resultó ser la etapa limitante de la reacción.

El estudio de la influencia de la temperatura de reacción indicó que el hecho de operar a altas temperaturas favorece la reacción de deshidrogenación del diol, 1,4-butanodiol en el caso de estudio, pero implica, a su vez, un exceso de hidrógeno en el medio que puede dar lugar al desarrollo de reacciones secundarias no deseadas, disminuyendo así la selectividad a sorbitol. Por el contrario, bajas temperaturas, no favorecen la deshidrogenación del diol, pero permiten que ésta sea altamente selectiva. Sin embargo, si la temperatura es demasiado baja, no es posible completar la conversión del sustrato. Con estas observaciones se determinó 90 °C como temperatura óptima de reacción. Bajo estas condiciones, en presencia de 1,4-butanodiol y empleando el catalizador dopado con molibdeno es posible alcanzar la conversión completa del sustrato y hasta un 91% de rendimiento a sorbitol a partir de mezclas de glucosa y 1,4-butanodiol 90 mM en azúcar.

Por último, el estudio de la evaluación de la reacción en continuo en un lecho fijo hizo patente de nuevo la superioridad del catalizador de níquel dopado con molibdeno, que demostró ser estable durante más de 550 horas de reacción sin mostrar signos de desactivación durante todo el proceso.

### III. Conversión de otros sustratos

En el último capítulo se explora la versatilidad de la ruta de obtención de sorbitol a partir de glucosa mediante la aplicación del proceso desarrollado a la transformación de otros carbohidratos. Para realizar estos ensayos se continuó con el empleo de níquel Raney y 1,4-butanodiol como disolvente y agente de sacrificio para reducir mediante transferencia catalítica de hidrógeno monosacáridos y oligosacáridos que componen la plataforma de azúcares de una biorrefinería.

El estudio de la reacción de reducción de diferentes monómeros y disacáridos demostró que el proceso es extrapolable a todos ellos y válido para la obtención de otras moléculas plataforma de gran interés como el



arabitol o el xilitol, derivados de arabinosa y xilosa, respectivamente. Sin embargo, el desarrollo de la reacción está fuertemente influenciado por parámetros estructurales del sustrato de reacción que condicionan la interacción con el catalizador y hacen que el proceso no sea igual de selectivo en todos los casos.

Por último, se evaluó la posibilidad de obtener sorbitol a partir de carbohidratos más complejos. Se empleó celobiosa como molécula modelo, al ser la unidad más simple que compone la celulosa, siendo esta un disacárido formado por la unión de dos unidades de glucosa mediante enlace O-glucosídico. Se realizó un estudio preliminar de la etapa de hidrólisis en un medio compatible con la etapa de reducción mediante transferencia catalítica de hidrógeno. Para estudiar esta etapa se empleó una resina ácida comercial, Amberlyst 70, y se evaluaron varios parámetros como la cantidad de agua presente en el medio de reacción, la temperatura y la carga de catalizador con el objetivo de maximizar la producción de glucosa. Tras establecer las condiciones más favorables para la hidrólisis de la celobiosa, se realizaron dos experimentos adicionales, uno en estas condiciones y otro en las más beneficiosas para la transferencia catalítica de hidrógeno, para la obtención de celobitol en este caso. En estas condiciones se llevó a cabo la hidrogenación hidrolítica de la celobiosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno para obtener sorbitol en una sola etapa con el empleo conjunto de Amberlyst 70 y níquel Raney, que promuevan las reacciones de hidrólisis e hidrogenación, respectivamente. Este último estudio revela que la etapa de hidrólisis de la celobiosa se presenta como limitante y el rendimiento a sorbitol se encuentra favorecido en las condiciones más suaves, aquellas que facilitan la reducción de celobiosa a celobitol y su posterior hidrólisis para generar sorbitol y glucosa.

Como conclusión general, ha sido posible desarrollar un proceso alternativo a la reacción convencional de producción de sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno. Este proceso es aplicable al resto de carbohidratos presentes en la plataforma azucarada de una biorrefinería para su valorización de forma económica y ambientalmente interesante con el empleo de agentes de sacrificio orgánicos en sustitución del hidrógeno molecular a alta presión.



## Índice

---

---



---

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Paradigma energético .....	5
1.1.1. Economía Circular.....	10
1.1.2. Bioeconomía.....	12
1.2. Biomasa .....	18
1.2.1. Biomasa lignocelulósica .....	20
1.3. Plataforma de los azúcares .....	24
1.3.1. Moléculas plataforma .....	26
1.3.2. Producción de polioles.....	31
1.4. Sorbitol.....	31
1.4.1. Aplicaciones del sorbitol.....	32
1.4.2. Producción de sorbitol.....	34
1.5. Catalizadores heterogéneos para la hidrogenación de glucosa .....	35
1.5.1. Catalizadores tipo níquel Raney.....	36
1.5.2. Otros catalizadores de níquel.....	38
1.5.3. Otros catalizadores metálicos .....	39
1.5.4. Otras rutas de producción de sorbitol.....	41
1.6. Transferencia catalítica de hidrógeno .....	42
1.6.1. Transferencia directa .....	43
1.6.2. Transferencia vía hidruro.....	45
1.6.3. Agentes de transferencia de hidrógeno .....	49
1.6.4. Valorización de biomasa.....	51
2. HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS.....	55
3. METODOLOGÍA .....	59
3.1. Reactivos químicos empleados .....	61
3.1.1. Catalizadores comerciales .....	61
3.1.2. Alcoholes de cadena corta y productos derivados de su deshidrogenación .....	62
3.1.3. Polialcoholes y productos derivados de su deshidrogenación.....	62
3.1.4. Monosacáridos, disacáridos y polioles derivados de su hidrogenación .....	63
3.1.5. Otros reactivos .....	63
3.2. Técnicas de caracterización de catalizadores .....	64
3.2.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.....	64
3.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	65
3.2.3. Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES).....	65

## Índice

---

3.2.4. Análisis elemental (CHONS).....	66
3.2.5. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG).....	67
3.3. Ensayos catalíticos.....	67
3.3.1. Instalaciones experimentales.....	67
3.3.2. Procedimientos operativos.....	70
3.3.3. Ensayos catalíticos.....	71
3.4. Análisis de productos de reacción.....	78
3.4.1. Cuantificación de compuestos mediante cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC).....	78
3.4.2. Identificación de compuestos por cromatografía de gases (GC).....	81
3.4.3. Identificación de compuestos por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).....	82
3.4.4. Identificación de compuestos por cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS).....	83
4. CAPÍTULO I CONVERSIÓN DE D-GLUCOSA EN PRESENCIA DE ALCOHOLES DE CADENA CORTA.....	85
4.1. Desproporción de glucosa en medio acuoso.....	89
4.2. Uso de alcoholes como dadores de hidrógeno.....	92
4.2.1. Efecto del dador de hidrógeno.....	93
4.2.2. Efecto de la concentración de alcohol de sacrificio.....	100
4.3. Estudio de las condiciones de operación.....	105
4.3.1. Evaluación de la carga de catalizador.....	106
4.3.2. Evaluación de la temperatura de reacción.....	110
4.3.3. Estudio de la estabilidad del catalizador.....	117
4.4. Otros sustratos.....	123
4.5. Estudio del efecto del metal promotor.....	125
4.6. Conclusiones.....	128
5. CAPÍTULO II CONVERSIÓN DE D-GLUCOSA EN PRESENCIA DE DIOLES DERIVADOS DE LA BIOMASA.....	131
5.1. Evaluación de dioles como agente de sacrificio.....	134
5.1.1. Influencia de la longitud de la cadena.....	135
5.1.2. Influencia del tipo de diol.....	139
5.2. Estudio del esquema de reacción.....	148
5.3. Estudio del efecto del metal promotor.....	150
5.4. Estudio del efecto de la temperatura de reacción.....	158

---

5.5. Estudio de la reacción en continuo.....	164
5.6. Conclusiones.....	169
6. CAPÍTULO III CONVERSIÓN DE OTROS SUSTRATOS.....	171
6.1. Transformación de azúcares .....	176
6.1.1. Estudio del efecto del contenido metálico del catalizador....	176
6.1.2. Hidrogenación de hexosas.....	178
6.1.3. Hidrogenación de pentosas.....	181
6.1.4. Hidrogenación de disacáridos.....	184
6.2. Obtención de sorbitol a partir de carbohidratos complejos .....	189
6.2.1. Hidrólisis de la celobiosa .....	190
6.2.2. Hidrogenación hidrolítica de la celobiosa.....	196
6.1. Conclusiones.....	199
7. CONCLUSIONES .....	201
8. BIBLIOGRAFÍA.....	207





## **Introducción**

---

---



Desde el inicio de los tiempos el ser humano ha buscado en la naturaleza fuentes de energía para aumentar su capacidad de uso del espacio natural y para subsistir, de forma que el desarrollo ha estado siempre ligado a la explotación del entorno. Con el inicio de la Revolución Industrial comienza la sobreexplotación de los recursos naturales como fuente de energía y aumenta el uso de combustibles fósiles, creando una fuerte dependencia y un crecimiento económico que se mantienen hasta la fecha, alcanzando niveles críticos y derivando en una problemática energética y ambiental clave en la sociedad.

Como se observa en la Figura 1-1, aproximadamente el 85% de la energía que se consume en el mundo proviene de fuentes fósiles: petróleo, gas natural y carbón, mientras que la energía proveniente de fuentes renovables apenas alcanza el 10%.

El petróleo es la principal fuente de energía primaria, llega a mover el 94% del transporte mundial, lo cual genera una gran dependencia en este sector.<sup>1</sup> Es también el producto de partida en la síntesis de un gran número de productos químicos básicos, como son los fertilizantes, plásticos, fibras textiles y productos farmacéuticos, entre otros. Esta gran dependencia de los combustibles fósiles ha generado dos tipos de preocupaciones, la preocupación por el impacto ambiental generado y la referente a la limitación y futuro agotamiento de las reservas.

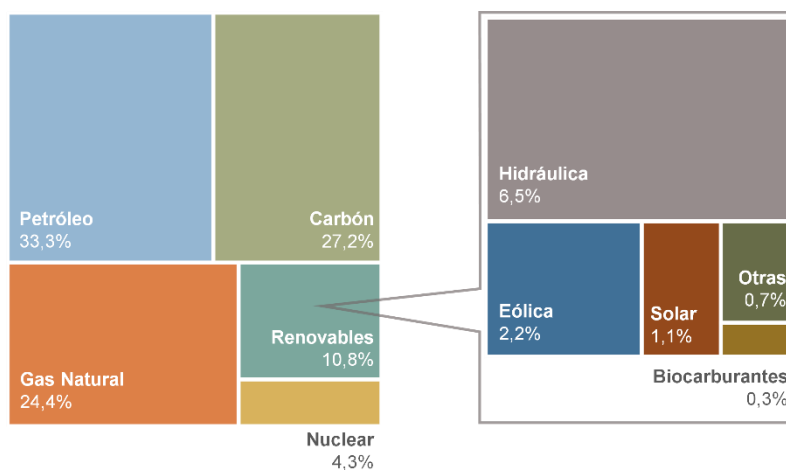


Figura 1-1. Distribución del consumo de energía primaria mundial por recurso energético en el año 2019. Fuente BP <sup>2</sup>

El petróleo es un recurso finito y no renovable, su extracción está limitada. En el año 1956, Hubbert<sup>3</sup> desarrolló un modelo matemático para realizar proyecciones sobre la futura extracción del petróleo. El modelo de Hubbert demuestra que la evolución que experimenta la extracción sigue una curva en forma de campana que se caracteriza por tener un máximo conocido como *cénit* o *pico del petróleo* y un comportamiento simétrico en la fase ascendente y descendente. Algunas estimaciones indican que actualmente estamos viviendo ese pico, la Agencia Internacional de la Energía (AIE) declaró en el año 2010 que la extracción del petróleo crudo convencional alcanzó su máximo entre 2005 y 2006 con una cifra de unos 70 Mbped y desde entonces la cifra ha ido cayendo lentamente,<sup>4</sup> por lo tanto, llegará un punto en el que se agote.<sup>5</sup>

Además, el petróleo, por sus condiciones naturales y requerimientos tecnológicos para su exploración, extracción, transporte, refinado y distribución, requiere cada vez mayores niveles de inversión, esto genera inconvenientes sociopolíticos y económicos además de medioambientales. Por un lado, las principales reservas de hidrocarburos fósiles se localizan en Oriente Medio, zona de gran inestabilidad política y social; existe también una constante incertidumbre en cuanto al abastecimiento y precio, que dependen del suministro de los productores y estos, a su vez, se encuentran con la inseguridad de la demanda. Por último, el empleo de este tipo de recursos genera un elevado impacto ambiental asociado a las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, principal componente de los gases de efecto invernadero (GEI).

La Figura 1-2 representa como el constante aumento de la población mundial junto con la mejora de calidad de vida resulta en una creciente demanda energética. Esta demanda se asociada con un aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> derivadas de la combustión de fuentes fósiles para la generación de energía y conducen a un aumento del calentamiento global.<sup>6</sup>

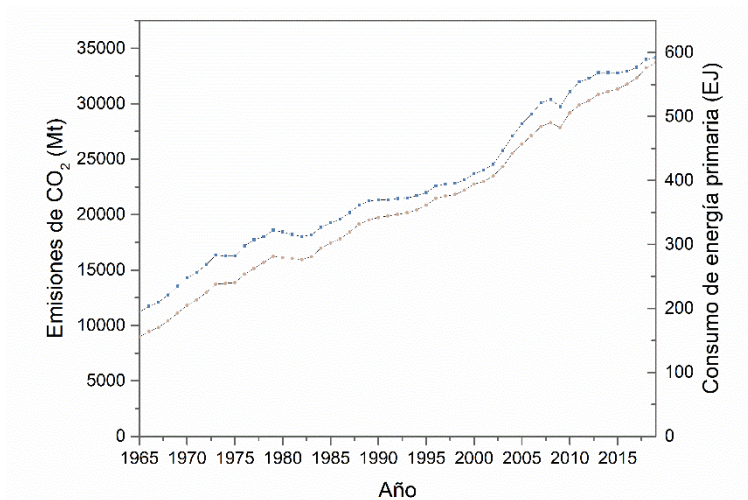


Figura 1-2. Evolución del consumo mundial de energía primaria y de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera entre 1965-2019. Fuente BP<sup>2</sup>.

## 1.1. Paradigma energético

En busca de un cambio del modelo energético y del patrón de los efectos ambientales asociados al aumento de la demanda, Europa ha ido marcando el ritmo regulatorio en lo referente a la lucha contra el cambio climático y, en ocasiones, para dar respuestas a acuerdos a nivel mundial.

En el año 2006, la Comisión Europea lanzó el primer Plan de acción para la eficiencia energética<sup>7</sup> con el objetivo de transformar el mercado interior de la energía, de modo que los ciudadanos de la Unión Europea pudieran contar con las infraestructuras, productos y sistemas de energía más eficiente, desde el punto de vista energético, de todo el mundo. La finalidad del Plan es controlar y reducir la demanda de energía y adoptar medidas específicas en materia de consumo y suministro con vistas a reducir en un 20% el consumo anual de energía primaria respecto a las previsiones para el año 2020.

Posteriormente, en el año 2008, se aprobó el Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático 2013-2020, que facilita a la Unión Europea

lograr el objetivo de mejora del 20% de la eficiencia energética, reducción del 20% de las emisiones de gases de efecto invernadero y consumo del 20% en energías renovables en el año 2020, por lo que se denominó como “Plan 20-20-20”. Para cumplir con estos objetivos se elaboraron una serie de directivas, entre las más relevantes se encuentra la Directiva 2009/28/CE<sup>8</sup> relativa al uso y fomento de energía procedente de fuentes renovables y, posterior a esta, la Directiva 2012/27/UE<sup>9</sup> relativa a la eficiencia energética, que exige a los Estados miembro fijar objetivos nacionales de eficiencia energética para asegurar la consecución por parte de la Unión del objetivo principal de reducir el consumo de energía en un 20% para 2020, ya que los Estados miembro tienen la facultad de aplicar requisitos mínimos más estrictos; esta directiva incluye también medidas vinculantes que ayudan a los Estados miembro a lograr el objetivo marcado.

En octubre de 2014, el Consejo Europeo aprueba un nuevo Marco de actuación en materia de energía y clima hasta el año 2030<sup>10</sup> para garantizar que la economía y el sistema energético sea más competitivo, seguro y sostenible. Este Plan es más ambicioso y establece tres objetivos clave: un 27% de ahorro en energía primaria, reducir las emisiones de GEI un 40% respecto a los niveles de 1990 y alcanzar al menos el 27% de generación con renovables.

A nivel internacional, en el año 2015, en la vigésimo primera sesión de la *Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático* (COP21) celebrada en París, se alcanza un acuerdo que establece unos objetivos para reducir las emisiones de carbono a cero en el año 2050, apostando por las energías renovables y la eficiencia energética como principales motores del cambio en el paradigma energético. Este pacto marca el comienzo de una etapa de cooperación internacional en la lucha contra el cambio climático, cuya principal meta es evitar que el aumento de la temperatura media global supere los 2°C respecto a los niveles preindustriales, limitando el aumento a 1,5°C.

Mientras, en Europa el Parlamento realiza un informe sobre la aplicación de la Directiva 2012/27/UE<sup>11</sup> relativa a la eficiencia energética en el que concluye que, a pesar de que la Directiva ofrece un marco para la reducción de la demanda energética, su aplicación ha sido deficiente y afirma que una política seria en materia de eficiencia energética haría posible alcanzar los objetivos energéticos y climáticos en la Unión Europea en consonancia con el Acuerdo de París adoptado en la COP21 y

fomentaría la no dependencia de recursos energéticos externos. Por consiguiente, existe un deseo de reformar y reorganizar la política energética de Europa en una nueva “Unión Europea de la Energía” en la que se pongan en común los recursos y se combinen infraestructuras y capacidad de negociación frente a países terceros.

Con base en las ideas anteriores, la Comisión adopta una Estrategia Marco para la Unión de la Energía con una política climática prospectiva<sup>12</sup> que surge de la necesidad de un mecanismo de gobernanza integrada que garantice que todas las actuaciones en materia de energía a los niveles de la Unión, nacional, regional y local contribuyan a alcanzar los objetivos de la Unión de la Energía. Amplía de esta manera el ámbito de la gobernanza más allá del Marco de actuación en materia de clima y energía hasta el año 2030 a las cinco dimensiones de la Unión de la Energía: seguridad energética, mercado interior de la energía, eficiencia energética, descarbonización e investigación, innovación y competitividad. Esta estrategia es un impulso para lograr la transición a una economía baja en carbono y que ofrezca a los consumidores de la UE una energía segura, sostenible, competitiva y asequible.

La Unión de la Energía incluye un marco de gobernanza integrada que permite a los Estados miembro y a la Comisión Europea cooperar, con vistas a elaborar políticas y medidas necesarias para alcanzar los objetivos en materia de energía y clima del Acuerdo de París, contribuyendo al mismo tiempo a modernizar la economía europea y su industria. Incluye el compromiso de convertir a la UE en líder mundial en energías renovables, dar prioridad a la eficiencia energética y seguir liderando los esfuerzos mundiales para luchar contra el cambio climático.

Para contribuir a la consecución de los objetivos anteriormente mencionados, en noviembre de 2016, la comisión presentó *Energía Limpia para todos los europeos*,<sup>13</sup> en vigor desde diciembre de 2018, un paquete de propuestas que pretende adaptar la legislación de la Unión Europea en materia de energía a los nuevos objetivos energéticos y climáticos para 2030, manteniendo la seguridad de suministro y la competitividad de los precios de la energía. Este paquete incluye ocho propuestas legislativas en el ámbito de la eficiencia energética, las energías renovables, el mercado interior y la gobernanza, a fin de contribuir a la transición hacia una energía limpia y maximizar la inversión, el empleo y el crecimiento en la UE.

El paquete de Energía Limpia, conocido también como “paquete de invierno”, recoge el Reglamento 2018/1999/UE<sup>14</sup> sobre la gobernanza

de la Unión de la Energía cuyo objetivo es asegurar que la estrategia se implementa de manera coordinada y coherente en las cinco dimensiones, asegurando que la Unión alcance sus objetivos para 2030 y los del Acuerdo de París. Exige a cada Estado miembro elaborar un Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) para el periodo 2021-2030, junto con un informe del progreso bienal y una estrategia a largo plazo de descarbonización para 2050 que los gobiernos han de presentar a la Comisión Europea.

En el escenario internacional, la Evaluación del Programa Ambiental de las Naciones Unidas (UNEP) en el año 2019 determina que, si todas las políticas y medidas propuestas por los países participantes se aplicasen con éxito, se conseguiría reducir las emisiones en 15 Gt de CO<sub>2e</sub>, la mitad prevista para cumplir con los objetivos marcados para 2030 (29–35 Gt de CO<sub>2e</sub>), y reducir a 1,5°C el calentamiento global.<sup>15</sup> Por lo tanto, el cambio en el modelo energético no es suficiente para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. Un ejemplo es que en el año 2015, las emisiones de GEI *cradle-to-gate* derivadas de la producción de materiales fueron de 11,4 Gt de CO<sub>2</sub>, de las cuales las emisiones directas de los sectores productores de materiales constituyen más del 50%,<sup>16, 17</sup> por lo que hacer un uso más eficiente de estos y de los activos existentes se convierte en una estrategia fundamental de reducción de las emisiones y en uno de los principales retos ambientales de la sociedad.

En diciembre de 2019, la Comisión Europea presenta el Pacto Verde Europeo,<sup>18</sup> una hoja de ruta que pretende que la economía de la Unión Europea sea sostenible, transformando los retos en materia de clima y medio ambiente en oportunidades en todas las áreas de actuación, haciendo que la transición sea justa e integrada para todos. Impulsa el uso eficiente de los recursos hacia una economía limpia y circular que detenga el cambio climático, revierta la pérdida de biodiversidad y reduzca la contaminación. Pretende, de este modo, que Europa sea en 2050 el primer continente climáticamente neutro.

De este modo, el marco legislativo actualizado proporciona un escenario estable y predecible para la planificación y la inversión, y fija unos objetivos cuantificados para 2030, como muestra la Figura 1-3: reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero un 55%, alcanzar una cuota de al menos el 40% en energías renovables y aumentar la eficiencia energética reduciendo el consumo de energía primaria y final un 36 y 39%, respecto a los valores de 1990.



Posteriormente, en julio de 2021, la Comisión Europea adopta un nuevo paquete de propuestas llamado *Fit for 55* para que las políticas de clima, energía, uso del suelo, transporte y fiscalidad de la Unión Europea sean adecuadas para reducir las emisiones de GEI en al menos un 55% para 2030. Es crucial alcanzar estos valores para que Europa pueda convertirse en el primer continente neutro y para hacer realidad el Pacto Verde Europeo.

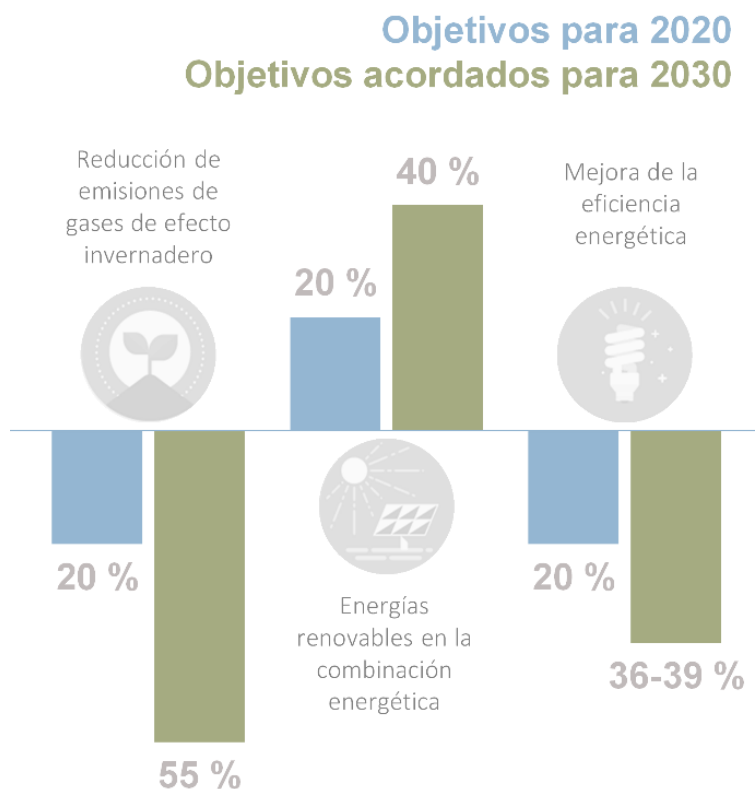


Figura 1-3. Objetivos de la UE en materia de acción por el clima.

A nivel nacional, todo el conjunto de reglamentos y directivas de la UE queda recogido en el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030, que sienta las bases para la modernización de la economía española, la creación de empleo, el posicionamiento de liderazgo de España en energías y tecnologías limpias, el desarrollo del medio rural, la mejora de la salud de las personas y el medio ambiente, y la justicia social. Responde a la obligación de acelerar la lucha contra el cambio climático y redefine los objetivos de reducción de emisiones de GEI, de instauración

de energías renovables y de eficiencia energética para 2030. Con este plan España, pretende avanzar en la descarbonización, transformando el modelo energético y productivo. Se persigue la autosuficiencia energética donde se aproveche el potencial renovable solar y eólico, esperando alcanzar en 2030 una presencia de las energías renovables sobre el uso final de energía del 42% mediante una gran inversión y una notable reducción en el consumo final de energía como medida de ahorro y eficiencia, llegando a un sistema eléctrico 100% renovable en 2050. Por su parte, entre las medias más efectivas para reducir las emisiones del sistema productivo, hay que considerar la recirculación de materiales, la mejora de la eficiencia de materiales en los productos y, por último, la implantación de nuevos modelos de negocio. Por lo tanto, un modelo circular, basado en la gestión de la demanda de materiales como los metales, los plásticos o la biomasa, es fundamental para reducir las emisiones de GEI.

### 1.1.1. Economía Circular

El término “economía circular” fue utilizado por primera vez en 1980 para describir un sistema cerrado entre economía y medio ambiente, es un modelo basado en el aprovechamiento de recursos y en la reducción del consumo de materias primas y energía.

En el año 2015, continuando con los esfuerzos de la Unión Europea para conseguir una economía sostenible, hipocarbónica, eficiente en el uso de los recursos y competitiva, la Comisión Europea desarrolló el Plan de acción de la UE para una economía circular,<sup>19</sup> que define la economía circular como un modelo de producción y consumo que implica compartir, alquilar, reutilizar, reparar, renovar y reciclar materiales y productos existentes todas las veces que sea posible para crear valor añadido. De esta forma, se extiende el ciclo de vida de los productos, apostando por la optimización de materiales y residuos, y alargando su vida útil para minimizar el coste ambiental derivado de estos materiales.<sup>20</sup>

El Plan de acción es un paquete de 54 medidas que apuesta por la transición hacia una economía circular y establece un programa de cero residuos en Europa. Con este Plan se pretende hacer un uso más eficiente de los activos existentes, implementando medidas de reducción de materias primas, productos y residuos, y fomentando el ahorro energético; reduciendo así las emisiones de GEI y los efectos asociados a estos.<sup>19</sup> La Figura 1-4 representa el cambio del sistema de economía lineal basado en

el modelo de extracción, producción y consumo hacia una economía circular.



Figura 1-4. Concepto de economía lineal vs economía circular.

Por otra parte, la Figura 1-5 ilustra como la implantación conjunta del plan de acción contra el cambio climático y de economía circular es necesaria para poder alcanzar los objetivos establecidos para el año 2030. Si no se implantasen medidas de acción, el aumento de la temperatura global sería de 4°C en 2100. Para limitar el aumento a 2°C es necesario reducir las emisiones de GEI instaurando un plan energético y medioambiental y un modelo de producción basado en estrategias de economía circular, un modelo regenerativo y más libre de residuos. No obstante, estas medidas no son suficientes para alcanzar el objetivo de 1,5°C.

Por lo tanto, para lograr los ambiciosos objetivos planteados son necesarias acciones adicionales más allá de la implantación de energías renovables y aumento de la eficiencia energética o la implantación de un sistema de economía circular.

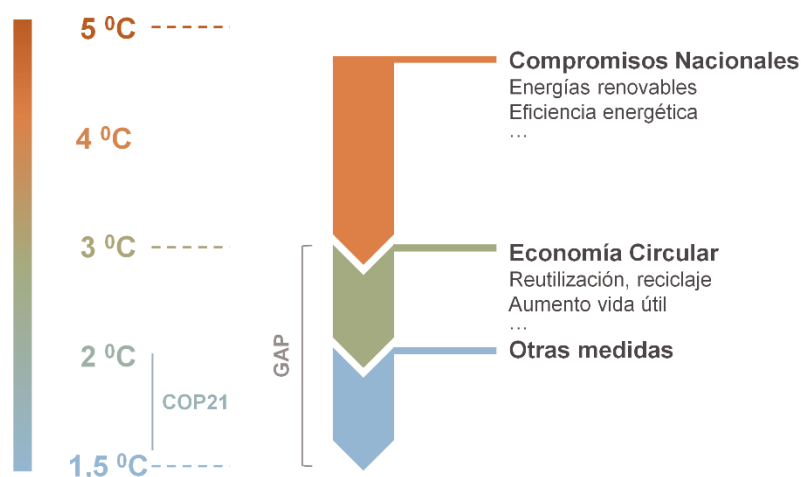


Figura 1-5. Influencia de la implantación de medidas para alcanzar los objetivos establecidos de reducción del calentamiento global. Adaptado de <sup>21</sup>.

En este sentido, el Pacto Verde Europeo ayuda a habilitar el plan de acción de economía circular y a sentar las bases de una nueva era de diseño industrial y de fabricación con limitaciones de recursos. Promueve el estudio de alternativas sostenibles y renovables a los actuales procesos productivos que aseguren el abastecimiento futuro y limiten la dependencia de recursos expuestos a precios de mercado. En este marco, Europa promueve la investigación e innovación en procesos, contribuyendo a la competitividad y modernización de la industria donde la biomasa se posiciona como principal fuente renovable de materias primas, rica en carbono, capaz de actuar como precursor de numerosos y diversos productos, tanto energético como no energéticos. De este modo, se fomenta un nuevo modelo productivo innovador y sostenible, basado en el uso de nuevas fuentes de materias primas y de productos químicos y de consumo: la bioeconomía.

### 1.1.2. Bioeconomía

El término bioeconomía hace referencia a la transición desde un sistema productivo dependiente de los combustibles fósiles hasta una nueva economía basada en el empleo de recursos biológicos renovables y la conversión de éstos y de los flujos de residuos generados en productos con valor añadido: alimentos y piensos, bioproductos y bioenergía.<sup>22</sup> Por tanto, la bioeconomía sustituye los recursos fósiles por otros de carácter

renovable con origen en la biomasa procedente de la agricultura, la silvicultura y el medio marino.

El concepto bioeconomía se implantó en el año 2012, cuando la Comisión Europea publicó un plan de acción sobre bioeconomía en la UE<sup>22</sup> dirigido a orientar el desarrollo económico europeo hacia un uso mayor y más sostenible de los recursos naturales y la reducción de la dependencia de los recursos no renovables, la atenuación del cambio climático y la creación de puestos de trabajo manteniendo la competitividad europea. De manera transversal, la bioeconomía aborda algunos retos de la sociedad como son la seguridad alimentaria, la dependencia de los recursos fósiles y la mitigación del cambio climático. Es, por lo tanto, una estrategia de desarrollo económico sostenible<sup>23</sup> que establece una armonía ecológica y económica.<sup>24</sup>

Una de las prioridades de la Unión Europea es la sostenibilidad. Prueba de ello es que se trata del líder mundial en el uso sostenible de recursos naturales, y que desarrolla activamente estrategias para fomentar el cambio a un sistema basado en la biomasa capaz de hacer frente a los retos sociales y medioambientales.<sup>22</sup> De cara a un futuro hipocarbónico que se ajuste a los objetivos del Acuerdo de París, es necesario que la bioeconomía sea sostenible, y se espera que la bioenergía contribuya en un futuro a medio plazo a lograr los objetivos establecidos en materia de emisiones de gases con efecto invernadero. A tal efecto, la producción primaria de materias primas renovables constituye la base de la viabilidad de la bioeconomía, contribuyendo de forma doble, ya que proporciona una materia prima de carbono renovable, a la vez que aporta sumideros de carbono.<sup>25</sup>

Prestando atención a las cifras, en el año 2015 la bioeconomía en Europa presentaba un volumen de negocio de 2,3 billones de euros, generó un valor añadido de 620 mil millones y ocupó un 8,2% de la mano de obra de la UE.<sup>26</sup> De este modo, queda patente que la bioeconomía va ligada a la creación de empleo, motivo por el que las bioindustrias podrían llegar a crear un millón de nuevos puestos de trabajo hasta el año 2030,<sup>27</sup> la mayoría en zonas rurales y costeras. En definitiva, la bioeconomía contribuye a la modernización y el fortalecimiento de la base industrial de la UE, y la investigación e innovación para la producción de nuevos bioproductos sostenibles reforzarán la capacidad para sustituir a las materias primas de origen fósil en los sectores más relevantes de la industria europea, como la industria química.

La bioeconomía sostenible es también el segmento renovable de la economía circular.<sup>25</sup> Bioeconomía y economía circular comparten el objetivo de búsqueda de la eficiencia y sostenibilidad en el uso de los recursos, con baja huella de carbono y evitando el uso de recursos finitos para alcanzar los objetivos climáticos. Por un lado, la economía circular apuesta por la eficiencia en el uso de recursos en los procesos y el empleo de materiales reciclados, y establece que todos los recursos mantengan su valor a la largo de la cadena productiva, fomentando un sistema de aprovechamiento donde predomine la reducción de elementos, el respeto al medio ambiente y la no generación de residuos, potenciando así la reutilización, la reducción y el reciclaje.<sup>22, 23</sup> La bioeconomía sustituye los recursos fósiles por otros de carácter renovable con origen en la biomasa procedente de la agricultura, la silvicultura y el medio marino. De la conexión entre ambos conceptos surge la *bioeconomía circular*.

### I. Bioeconomía circular

La bioeconomía circular es la intersección entre bioeconomía y economía circular (Figura 1-6). Es la parte de la economía circular que se centra en mantener el valor de los productos, materiales y recursos de origen biológico en el sistema productivo durante el mayor tiempo posible, tratando de maximizar el aprovechamiento de los materiales en un ciclo continuo. Los enormes volúmenes de residuos orgánicos y corrientes de residuos de la agricultura, la silvicultura, la pesca, los alimentos y piensos y los residuos de procesos orgánicos solo pueden integrarse en la economía circular a través de procesos de bioeconomía. Es este aspecto, surge una gran oportunidad para el desarrollo de la industria química, como por ejemplo con el desarrollo de productos biodegradables que se devuelvan a los ciclos orgánicos, o con la creación, recolección y reciclaje de materiales como los bioplásticos.

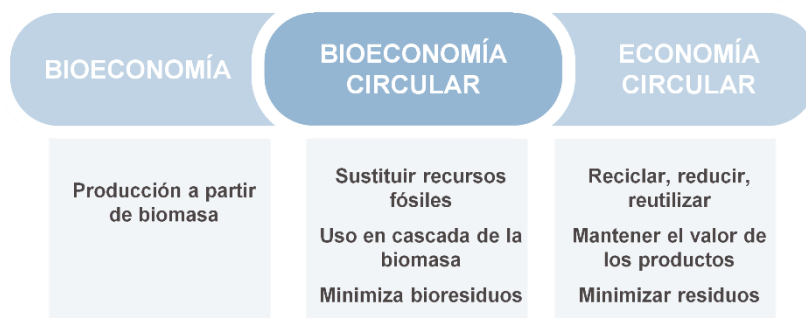


Figura 1-6. Bioeconomía circular.

Unos de los objetivos de la industria química europea es hacer productos más respetuosos con el medio ambiente, pero con las mismas propiedades o mejoradas en comparación con los convencionales obtenidos a partir de recursos fósiles. La sustitución de estas fuentes por biomasa conduce a la reducción de las emisiones de GEI para así alcanzar los objetivos climáticos.

El uso de materias primas renovables en la industria química orgánica de la unión europea en 2015 fue de un 10% y se aspira a alcanzar una tasa del 25% en el año 2030.<sup>28</sup> La industria química basada en la biomasa contribuye al uso optimizado de ésta, reduce el uso de fuentes no renovables y las emisiones de GEI, además contribuye a la implantación y creación de plantas de procesamiento innovadoras que transforman los residuos agrícolas y parte de los desechos urbanos en compuestos químicos. Para esto es necesario desarrollar un nuevo tipo de instalaciones industriales en la que se produzca energía (bioenergía) y/o productos químicos o combustibles (bioproductos/biocombustibles) denominadas biorrefinerías,<sup>29</sup> que han sido identificadas como la vía más prometedora para la creación de una nueva bioindustria.<sup>30</sup>

## II. Biorrefinerías

Desde un punto de vista técnico, casi cualquier producto químico basado en fuentes fósiles podría ser reemplazado por otro de origen renovable, aunque en la práctica los costes de producción serían mayores, al menos en la actualidad. Es aquí donde el concepto de biorrefinería será clave, para que la generación de estos productos sea eficiente y los procesos globales de transformación de biomasa en bioproductos se desarrollen de forma rentable.<sup>31</sup>

El Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos (National Renewable Energy Laboratory, NREL), propone una definición de biorrefinería análoga al de una refinería de petróleo: instalación con el equipamiento necesario para integrar los procesos de conversión de biomasa en combustibles, energía y coproductos de valor añadido.<sup>32</sup>

La clasificación de las biorrefinerías fue abordada por Cherubini y col.,<sup>33</sup> siendo el principal criterio de clasificación la ruta que conduce al producto final. Esta clasificación se basa en cuatro características principales que pueden encontrarse resumidas en la Figura 1-7: procesos

de conversión, plataformas intermedias, productos finales y naturaleza de la biomasa utilizada.

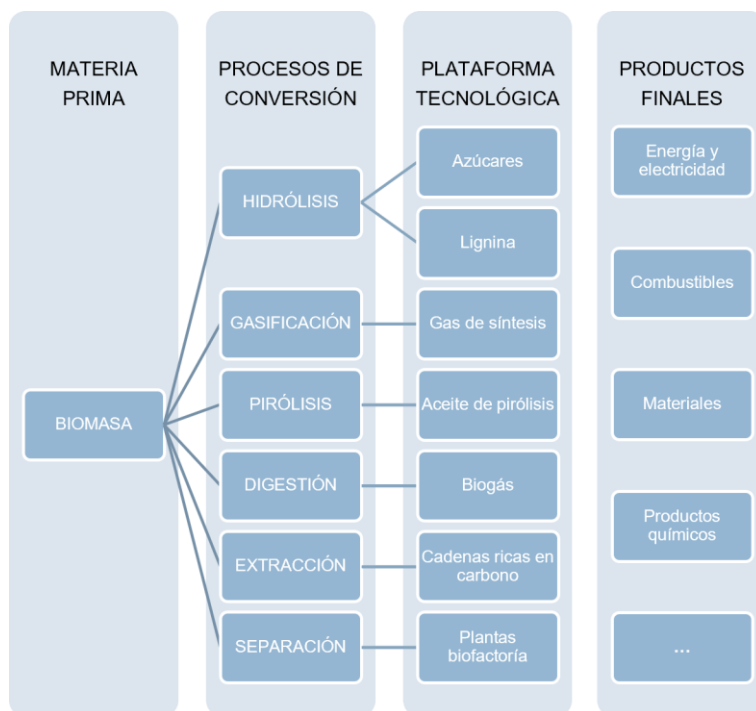


Figura 1-7. Criterios para la clasificación de una biorrefinería. Adaptado de CIEMAT.<sup>34</sup>

Los procesos de conversión empleados para tratar la biomasa pueden clasificarse en cuatro grupos principales:

- Físicos. Operaciones básicas que no alteran la estructura química de la biomasa. Se emplean para separar los componentes de la materia prima o reducen su tamaño (prensado, molienda, fraccionamiento).
- Bioquímicos. Este tipo de procesos emplea para tratar la biomasa microorganismos o enzimas bajo condiciones de reacción suaves, a baja temperatura y presión (digestión anaeróbica, catálisis enzimática, fermentación).
- Termoquímicos. La biomasa se somete a condiciones extremas de presión y temperatura en presencia o no de un catalizador (gasificación, combustión, pirólisis).
- Químicos. La biomasa se transforma mediante diferente tipo de reacciones químicas, normalmente en presencia de un catalizador (hidrólisis, transesterificación, hidrogenación, oxidación).



Todos estos procesos necesitan energía y materiales auxiliares; el objetivo de la biorrefinería es minimizar la dependencia energética auxiliar y el empleo de materiales adicionales para acometer la conversión de materias primas provenientes de recursos renovables en los bioproductos o en la bioenergía demandada.

La denominación de plataforma mencionada anteriormente y que aparece en la Figura 7 hace referencia a los compuestos intermedios entre las materias primas y los productos finales, que pueden obtenerse a partir de diferentes procesos de conversión de la biomasa. Los más relevantes se describen a continuación según la clasificación del NREL, que ha definido seis plataformas esenciales para la obtención de bioenergía y bioproductos:

- Azúcares-lignina. Proviene de la hidrólisis de la biomasa de partida. Los azúcares o carbohidratos (celulosa, hemicelulosa o almidón) se utilizan como materias primas para la obtención de numerosos bioproductos de interés comercial. La lignina, por su parte, puede emplearse para aportar energía o también como materia prima para la producción de otros compuestos.
- Gas de síntesis. Se obtiene cuando la biomasa se somete al proceso de gasificación. Puede emplearse para producir electricidad, hidrógeno, combustibles para el transporte o sustancias químicas base para la obtención de bioproductos.
- Aceites de pirólisis. De características similares a las del petróleo, se generan mediante un proceso de pirólisis rápida de la biomasa.
- Biogás. Se obtiene mediante la digestión de la biomasa por la acción de microorganismos anaeróbicos. Se emplea principalmente para la producción de energía, aunque también puede utilizarse para la generación de otros productos.
- Plataforma de cadenas ricas en carbono. Se emplean largas cadenas hidrocarbonadas como las sustancias lipídicas procedentes de semillas oleaginosas y de las plantas productoras de terpenos y caucho. En esta plataforma se integran los procesos de extracción y acondicionamiento de las sustancias extraídas, como el proceso de transesterificación de los aceites vegetales.
- Plataformas biofactoría. Utilizan la biotecnología para introducir genes o favorecer la expresión de los ya existentes en el genoma de ciertas plantas, que codifican sustancias de interés comercial. Estas sustancias o sus precursores se extraen tras la recolección de las plantas, como,

por ejemplo, la producción de sustancias generadas por bacterias como el sorbitol en las hojas de caña de azúcar.<sup>35</sup>

- Otras. Plataforma de pasta de celulosa para papel que manifiesta la incorporación del concepto de biorrefinería a la industria papelera; plataforma de hidrógeno, por su importancia como combustible a largo plazo o la plataforma de bioplásticos.

Tal como se ha ido comentando, el posterior tratamiento de estas plataformas permite obtener dos tipos de producto finales, destinados a fines energéticos o materiales:

- Bioenergía: térmica, eléctrica y mecánica.
- Bioproductos: derivados de los componentes mayoritarios de la biomasa (hidratos de carbono, lípidos o proteínas).

## 1.2. Biomasa

La Directiva 2018/2001/UE <sup>36</sup> relativa al fomento del uso de la energía procedente de fuentes renovables, define la biomasa como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos industriales y municipales de origen biológico.

Desde el punto de vista energético, la biomasa es todo aquel recurso renovable derivado de materia orgánica (origen animal o vegetal) que se puede utilizar en la producción de energía.<sup>37</sup> Además de utilizarse en el sector energético, es esencial para la obtención de bioproductos de alto valor añadido. En este sentido, el concepto de biomasa se redefine como toda materia orgánica de origen renovable que puede ser empleada con fines industriales.

La biomasa se puede clasificar de diferentes formas en función de varios criterios. Los más aceptados se fundamentan en su composición, origen y estado como se resume en la Figura 1-8.

Atendiendo a su origen encontramos los siguientes grupos:

- Natural. Se produce de manera espontánea en la naturaleza, en ecosistemas que no hayan sufrido intervención humana.

- Residual. Procede de residuos generados por el desarrollo de diferentes actividades humanas y vertidos biodegradables. Se clasifican en secos y húmedos, o en sólidos y líquidos.
  - Residuos de actividades agrícolas, forestales y de jardinería.
  - Residuos de industrias agrícolas y forestales.
  - Residuos sólidos urbanos (RSU) y aguas residuales urbanas (ARU).
  - Residuos ganaderos.
  - Aceites alimentarios usados.
- Cultivos energéticos. Cultivos con fines no alimentarios destinados a la producción de energía.

Según su estado la biomasa se clasifica en:

- Biomasa sólida. Engloba la madera obtenida de tratamientos silvícolas forestales, residuos de industrias que trabajan con cualquier tipo de biomasa, cultivos energéticos, turbas, residuos agroindustriales o la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, entre otros.
- Biomasa líquida. Residuos ganaderos, residuos industriales biodegradables y aguas residuales urbanas
- Biomasa gaseosa. Metano o biogás obtenido a partir de residuos de animales, residuos agroalimenticios, vertederos y escombreras.

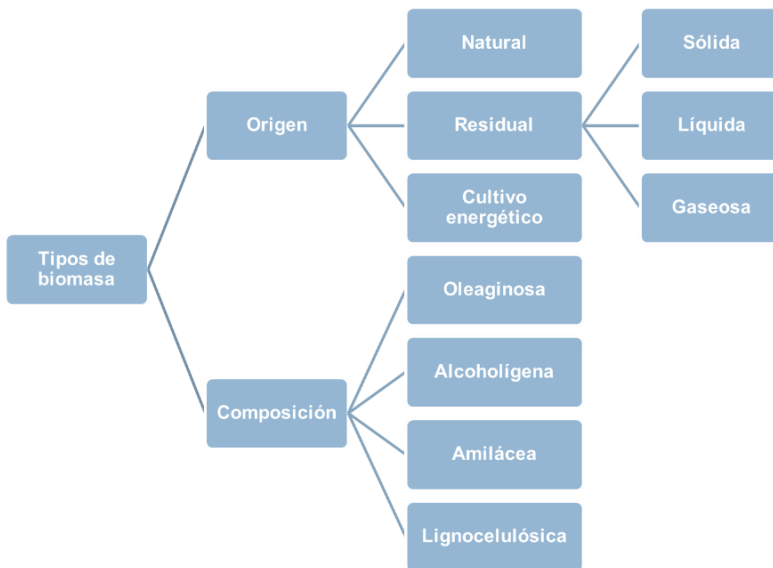


Figura 1-8. Clasificación de la biomasa.

La clasificación de la biomasa según su composición engloba cuatro categorías:

- Biomasa oleaginoso. Presenta alto contenido en lípidos: la colza, el girasol o el alazor son algunos ejemplos.
- Biomasa alcohólica. Constituido principalmente por azúcares como la glucosa o la fructosa presente en la pulpa de las frutas.
- Biomasa amilácea. Constituida por polisacáridos de reservas como almidón presente en granos de cereal y de tubérculos o inulina presente en tubérculos de patata.
- Biomasa lignocelulósica. Compuesta por polisacáridos de elevado peso molecular: celulosa, hemicelulosa y lignina, esta última una macromolécula fenólica.

### 1.2.1. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es la más abundante de todos los tipos que se han visto anteriormente. Se trata de una estructura compleja constituida por los tejidos de los vegetales cuyas células presentan una pared celular compuesta, a su vez, por un entramado de microfibrillas de celulosa formando capas, que están recubiertas de hemicelulosa, y sobre las que se deposita lignina (Figura 1-9), que es el componente estructural de las especies vegetales. Por tanto, este tipo de biomasa está compuesta básicamente por tres biopolímeros químicamente distintos: celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-35%) y lignina (15-20%).<sup>38</sup>

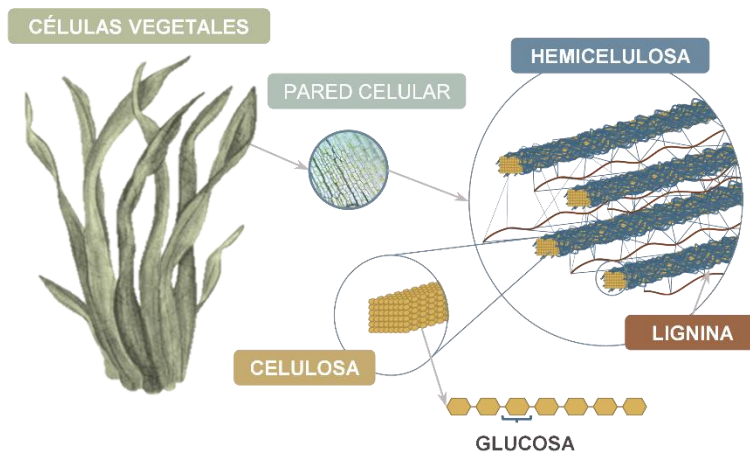


Figura 1-9. Ordenación espacial de los componentes principales de la biomasa lignocelulósica.

La celulosa es el principal componente estructural, es un polisacárido lineal de elevado peso molecular formado por unidades de glucosa unidas a través de enlaces glucosídicos.<sup>39</sup> Las cadenas poliméricas de glucosa interactúan entre sí formando haces paralelos interconectados con puentes de hidrógeno (Figura 1-10) que se agregan en micro y microfibrillas para componer una estructura cristalina estable que es el origen de la consistencia de la lignocelulosa. Es el polímero orgánico más abundante en el mundo y se considera una fuente casi inagotable de materia prima para cubrir la creciente demanda de productos sostenibles.<sup>40</sup>

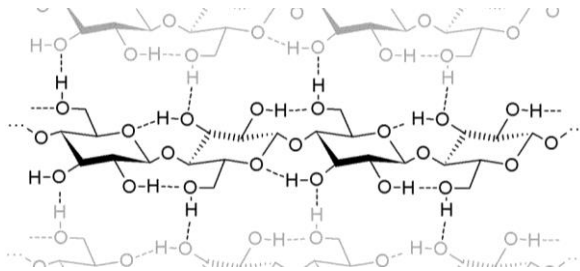


Figura 1-10. Cadenas de celulosa interconectadas con puentes de hidrógeno.

La hemicelulosa es un copolímero amorfo y ramificado que contiene unidades de monosacáridos de cinco y seis átomos de carbono (glucosa, xilosa, galactosa, manosa y arabinosa) como muestra la Figura 1-11. No presenta una estructura cristalina, por lo que es fácil de despolimerizar hasta sus constituyentes fundamentales. Une las fibras de celulosa en microfibrillas y se reticula con la lignina creando una red que proporciona resistencia estructural.<sup>41</sup>

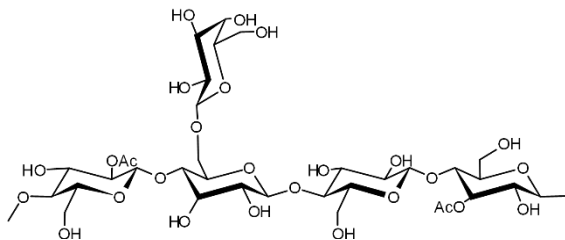


Figura 1-11. Hemicelulosa (galactoglucomanano).

La lignina une celulosa y hemicelulosa y proporciona resistencia a la compresión y rigidez a la pared celular.<sup>42</sup> Tiene una estructura compleja, es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos. Está constituida principalmente por tres unidades básicas (Figura 1-12) del tipo fenil-propano: alcohol cumarílico (A), alcohol coniferílico (B) y alcohol sinapílico (C).<sup>43, 44</sup>

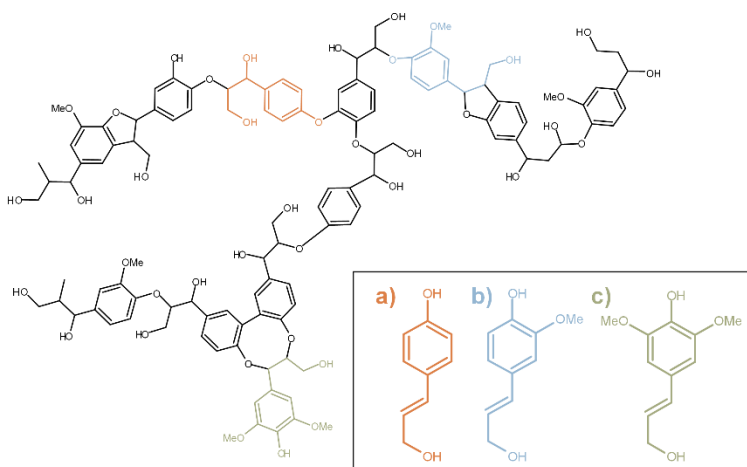


Figura 1-12. Estructura modelo de la lignina y unidades básicas que la componen.<sup>45</sup>

### I. Principales rutas de aprovechamiento

El material lignocelulósico suele requerir varias etapas para su aprovechamiento efectivo desde un punto de vista químico. Normalmente se parte de un acondicionamiento físico, seguido de un pretratamiento químico que permita el acceso a los diferentes constituyentes. Finalmente, se aborda el tratamiento termoquímico o biológico y la obtención de los productos finales deseados,<sup>46</sup> si fuera necesaria una etapa final para su producción.

El objetivo del acondicionamiento físico y el pretratamiento químico es alterar las características fisicoquímicas de la biomasa: disminuir la cristalinidad de la celulosa, el grado de polimerización, la humedad, el contenido en lignina o modificar la superficie disponible del material.<sup>47</sup> La aplicación de estos tratamientos facilitará la separación en sus distintos compuestos estructurales. Este tratamiento hace más eficiente la hidrólisis en el caso de la celulosa<sup>48</sup> y evita la formación de subproductos indeseados, logrando que el proceso sea más rentable.<sup>49, 50</sup>

Existen dos estrategias principales de transformación de la biomasa lignocelulósica: los procesos termoquímicos y los biológicos.

Los procesos termoquímicos se desarrollan a altas temperaturas y/presiones y se clasifican según las condiciones de operación, generalmente se complementan con una transformación posterior.

- Combustión. Es el proceso tradicional de aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica a nivel doméstico. La biomasa se quema

---

directamente en presencia de oxígeno para la obtención de energía calorífica. Es un proceso que presenta varias desventajas: la biomasa no suele encontrarse en la naturaleza en formas aceptables para su combustión y suele necesitar pretratamientos que llevan asociados un mayor coste económico y energético.<sup>51</sup>

- **Gasificación.** Es un proceso de combustión parcial a alta temperatura (800-900 °C) que genera gas de síntesis y otros gases como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.<sup>51</sup> El gas de síntesis se puede emplear como materia prima en el proceso Fischer-Tropsch para producir biocombustibles, o para obtener calor y electricidad.
- **Pirólisis.** Es un proceso adecuado para la obtención de combustibles líquidos. Consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno a temperaturas comprendidas entre los 350-550 °C.<sup>51</sup> Se obtiene un producto líquido denominado aceite de pirólisis o bioaceite, que consiste en una mezcla compleja de numerosos compuestos oxigenados: ácidos, aldehídos, azúcares, ésteres, etc; por lo que son necesarias etapas posteriores de refinado para su empleo como biocombustible o para su aprovechamiento químico en la síntesis de bioproductos.
- **Licuefacción.** Es un proceso alternativo a la pirólisis en el que la biomasa se mezcla con agua y se calienta a una temperatura inferior a las vistas anteriormente, comprendida entre los 250-450 °C, y a alta presión (5-20 MPa), para mantener las condiciones líquidas del agua, durante largos periodos de tiempo.<sup>52</sup> Los productos obtenidos tras el proceso de refinado presentan menos contenido en compuestos oxigenados, lo que los hace más interesantes que los obtenidos por pirólisis.
- **Hidrólisis.** Permite obtener selectivamente los azúcares constituyentes de la celulosa y la hemicelulosa. Se desarrolla de manera más eficiente tras un pretratamiento y puede llevarse a cabo usando catalizadores ácidos o mediante el empleo de microorganismos y/o enzimas:
  - **Hidrólisis ácida.** Consiste en la despolimerización de la celulosa y la hemicelulosa en sus monómeros constituyentes, en medio acuoso a temperaturas de hasta 250 °C y mediante el uso de catalizadores ácidos (ácidos inorgánicos como el ácido sulfúrico o clorhídrico, diluidos o concentrados).
  - **Hidrólisis enzimática.** Se emplean microorganismo o enzimas para hidrolizar selectivamente la celulosa y la hemicelulosa en

sus correspondientes azúcares. Se desarrolla a temperaturas suaves entre 30-70 °C y con elevados tiempos de reacción, alcanzando altos rendimientos

En los procesos biológicos intervienen diversos tipos de microorganismos y/o enzimas que contribuyen a la degradación de la biomasa en compuestos simples y bajo condiciones de reacción suaves. Este grupo incluye la fermentación aerobia y anaerobia y la hidrólisis enzimática, anteriormente detallada.

El esquema de la Figura 1-13 resume las diferentes tecnologías de procesamiento de la biomasa lignocelulósica mediante procesos para la obtención de biocombustibles y bioproductos.



Figura 1-13. Esquema de aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica.

### 1.3. Plataforma de los azúcares

Un sistema basado en la plataforma de los azúcares resulta de gran interés por su potencial para la obtención de gran variedad de bioproductos con alto valor añadido (Figura 1-14), pero sobre todo por la elevada disponibilidad de materia prima ya que, como se ha visto antes, los polisacáridos como la celulosa o la hemicelulosa son los biopolímeros más



abundantes del planeta, y constituyen un excelente punto de partida de numerosas síntesis químicas.

Cuando el material de partida es biomasa lignocelulósica, es necesaria la separación en sus principales componentes para un aprovechamiento integral de ésta. Uno de los principales inconvenientes para su explotación es la resistencia de la matriz lignocelulósica a su degradación química o ‘recalcitrancia’.

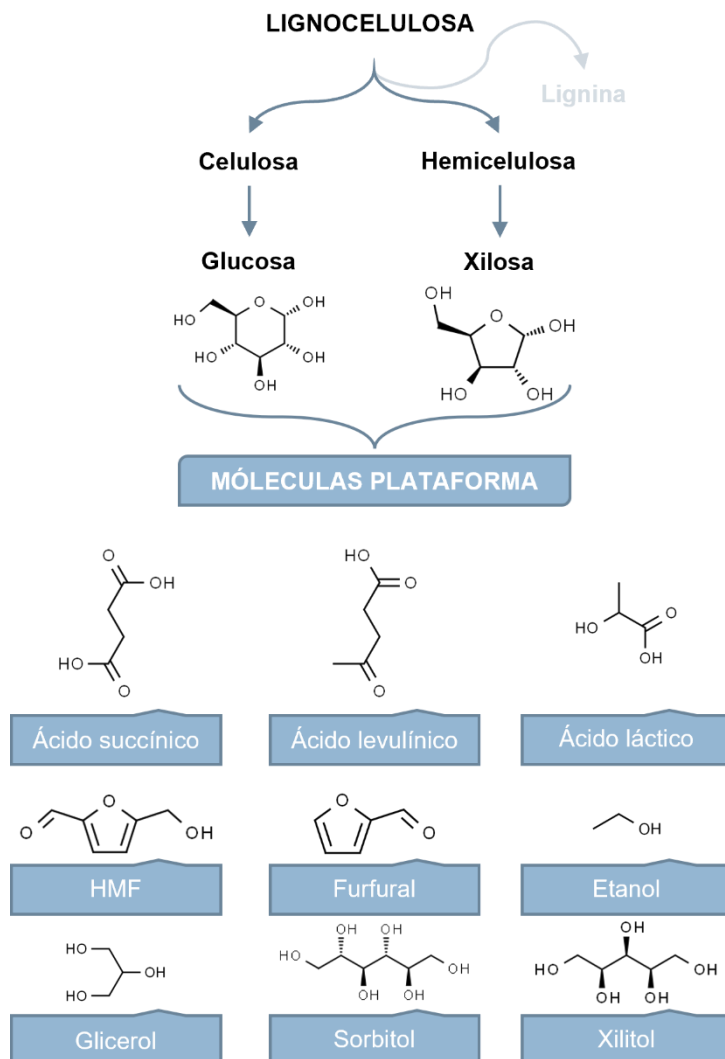


Figura 1-14. Ejemplos de moléculas plataforma derivadas de azúcares de 5 y 6 átomos de carbono.

El procesado de la biomasa lignocelulósica consta de varias etapas. En primer lugar, es necesaria una etapa de deslignificación para abordar, posteriormente, el aprovechamiento de las fracciones azucaradas derivadas de la hemicelulosa y celulosa. Estos procesos suelen denominarse procesos de fraccionamiento 'lignin first'. A continuación, mediante el proceso de hidrólisis de las fracciones amiláceas, se obtiene un grupo de azúcares de cinco y seis átomos de carbono clave para la obtención de biocombustibles y bioproductos. Estos azúcares pueden clasificarse en hexosas, con seis átomos de carbono como la glucosa, fructosa, manosa y galactosa, o en pentosas, con cinco átomos de carbono, siendo los más comunes la xilosa, la arabinosa y la ribosa

La plataforma azucarada agrupa estos azúcares y, mediante la aplicación de procesos de transformación químicos y/o biológicos (deshidratación, hidrogenación, oxidación, fermentación, etc.), puede obtenerse una gran variedad de moléculas plataforma que serán el origen de múltiples productos de mayor valor añadido.

### 1.3.1. Moléculas plataforma

El potencial de la biomasa para la producción de bioproductos de valor añadido ha sido ampliamente estudiado en las últimas dos décadas. En el año 2004, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE), publicó un listado con 12 componentes químicos básicos, producidos a partir de la plataforma de azúcares, que consideró los más prometedores, y que han recibido desde entonces la denominación de moléculas plataforma.<sup>53</sup> La selección se realizó atendiendo a los procesos de síntesis conocidos, la economía, la viabilidad industrial, el tamaño de los mercados y la capacidad del compuesto para servir como precursores para la producción de otros derivados. Esta lista fue revisada y actualizada en el año 2010, en un informe donde se muestran los progresos alcanzados en el desarrollo de la tecnología necesaria para la obtención y los distintos procesos de síntesis de la lista inicial.<sup>54</sup> En este listado se incluyeron moléculas que contaban con nuevas tecnologías para la obtención de manera rentable, sustitutos de moléculas análogas obtenidas en la industria petroquímica, o que presentaban un gran número de aplicaciones como punto de partida en la síntesis de compuestos químicos. La Tabla 1-1 recoge el listado de estas moléculas plataforma.

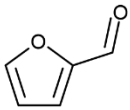
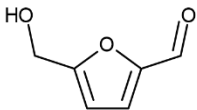
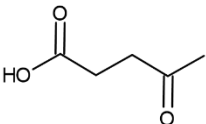
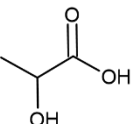
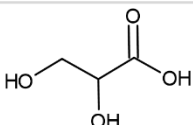
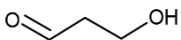
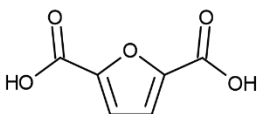
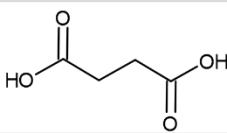
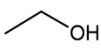
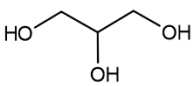
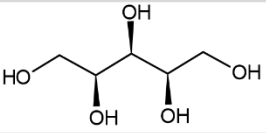
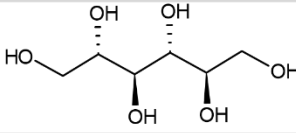
Tabla 1-1. Moléculas plataforma con mayor potencial evaluadas en el año 2004 y 2010.

2004	2010
Ácidos 1,4-dicarboxílicos (succínico, furánico y málico)	Ácido succínico
Ácido 2,5-furanodicarboxílico	Compuestos furánicos
Ácido 3-hidroxiopropanoico	Ácido/aldehído hidroxipropiónico
Glicerol	Glicerol y derivados
Sorbitol	Sorbitol
Xilitol/Arabinitol	Xilitol
Ácido levulínico	Ácido levulínico
Ácido aspártico	-
Ácido glucárico	-
Ácido glutámico	-
Ácido itacónico	-
3-hidroxibutirolactona	-
-	Biohidrocarburos
-	Ácido láctico
-	Etanol

A continuación, se resumen los procesos de obtención de la lista actualizada (ver Tabla 1-2) y sus diferentes aplicaciones:<sup>55</sup>

- Furfural. Se obtiene a partir de la deshidratación catalítica de la xilosa en medio ácido.<sup>56-58</sup> Cerca de un 70% de la producción mundial de furfural se destina a la producción de alcohol furfúrico,<sup>59</sup> pero es también producto de partida en la síntesis de ácido succínico y ácido levulínico.<sup>60</sup> Se utiliza en la industria farmacéutica y alimentaria y en la fabricación de plásticos y adhesivos.
- 5-hidroximetilfurfural (HMF). Existen numerosos estudios del proceso de obtención de HMF a partir de azúcares y biomasa pretratada.<sup>61, 62</sup> El HMF se obtiene a partir de la deshidratación de la fructosa en medio ácido<sup>58</sup> y sirve con materia prima en la producción de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) y potenciales biocombustibles como el 2,5-dimetilfurano (DMF), 5-etoximetilfurfural (EMF), etil levulinato (EL) y  $\gamma$ -valerolactona (GVL).<sup>63, 64</sup> También puede transformarse en 1,6-hexanodiol, un intermedio en la producción de poliuretanos y precursor de la 1,6-hexanodiamina y la  $\epsilon$ -caprolactona que se emplean en la síntesis de polímeros.<sup>65</sup>

Tabla 1-2. Moléculas plataforma con mayor potencial (listado actualizado en 2010<sup>54</sup>)

	
<b>Furfural</b>	<b>5-hidroximetilfurfural</b>
	
<b>Ácido levulínico</b>	<b>Ácido láctico</b>
	
<b>Ácido 3-hidroxiopropanoico</b>	<b>3-hidroxiopropionaldehído</b>
	
<b>Ácido 2,5-furanodicarboxílico</b>	<b>Ácido succínico</b>
	
<b>Etanol</b>	<b>Glicerol</b>
	
<b>Xilitol</b>	<b>Sorbitol</b>

- **Ácido levulínico.** Se produce a partir de la hidrólisis catalítica de azúcares de seis átomos de carbono.<sup>66</sup> Es un elemento básico en productos farmacéuticos, plastificantes, fragancias y cosméticos. Se emplea en la producción de poliuretanos y otros polímeros,<sup>67</sup> como alternativa de compuestos derivados del petróleo para la síntesis de ácido difenólico (sustituto del bisfenol-A (BPA) en envases),<sup>68</sup> o como precursor de otros productos de mayor valor añadido, lo que incluiría

ésteres de ácido levulínico, ácido 5-aminolevulínico, ácido valérico,  $\gamma$ -valerolactona y 2-metiltetrahidrofurano.<sup>66</sup>

- Ácido láctico. Comercialmente se obtiene mediante la fermentación de azúcares como la glucosa, sacarosa o lactosa.<sup>69-71</sup> Mediante esterificación proporciona ésteres de lactato que se emplean como disolventes.<sup>72</sup> La reducción produce propilenglicol, mientras que la deshidratación produce ácido acrílico; la hidrogenólisis del grupo hidroxilo secundario produce ácido propanoico.<sup>73</sup> Puede polimerizar en ácido poliláctico biodegradable o generar lactida.<sup>73,74</sup> La mayor parte del ácido poliláctico producido se emplea en la fabricación textil y de envases.<sup>65</sup>
- Ácido 3-hidroxipropanoico (3-HP) y 3-hidroxi propionaldehído (3-HPA). Actualmente no existen procesos para su producción comercial a partir de fuentes renovables. El 3-hidroxi propionaldehído se produce directamente mediante la fermentación del glicerol o a partir de glucosa a pH neutro por *E. coli*,<sup>75</sup> tras la oxidación produce ácido 3-hidroxi propiónico. Como moléculas plataforma sirven para obtener acroleína, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, amidas, 1,3-propanodiol, ácido malónico y ésteres 3-hidroxi propiónicos,<sup>76, 77</sup> algunos de ellos sustancias empleadas a nivel industrial en la síntesis de polímeros.
- Ácido succínico. Tradicionalmente se obtiene por hidrogenación de ácido maleico o mediante la oxidación de butanodiol. En los últimos años se ha comenzado a fabricar mediante fermentación de azúcares de biorrefinería, a escala industrial por fermentación de glucosa por *E.coli*, pero no resulta rentable en comparación con los procesos petroquímicos convencionales. Como molécula plataforma, puede usarse en la producción de 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano,  $\gamma$ -butirolactona<sup>78, 79</sup> y diversos poliésteres.<sup>80</sup> El proceso de deshidrogenación y ciclación del ácido succínico produce anhídrido succínico, precursor del ácido fumárico y maleico;<sup>78</sup> los tres forman un grupo de ácidos dicarboxílicos de gran interés por ser útiles en la industria alimentaria, química y farmacéutica.
- Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA). Se obtiene a partir de la oxidación de HMF,<sup>64, 81, 82</sup> o a partir de fructosa. Se estudia como sustituto del ácido adípico y el ácido tereftálico de origen no renovable. Se utiliza en la fabricación de poliésteres, poliamidas y plastificantes. Sirve, junto con el etilenglicol, para producir furanoato de polietileno

(PEF), con propiedades físicas, químicas y mecánicas similares a las del tereftalato de polietileno (PET), derivado del petróleo.<sup>65</sup>

- Etanol. Se obtiene mediante fermentación con microorganismos genéticamente seleccionados.<sup>83</sup> La mayor parte del bioetanol producido se emplea como aditivo en combustibles. Es útil en la síntesis de otros productos como el etileno, propileno y butadieno, fundamentales para la síntesis de biopoliolefinas. Entre sus derivados también se encuentran el acetaldehído o el ácido acético.
- Glicerol. Se obtiene como subproducto de la industria petroquímica y del biodiesel o mediante síntesis a partir de propileno. Su fácil disponibilidad y su potencial como molécula plataforma ha hecho que reciba una especial atención en los últimos años.<sup>84, 85</sup> Se emplea para producir etilenglicol, propilenglicol y 1,3-propanodiol.<sup>86-89</sup> Otro derivado es el carbonato de glicerol,<sup>90</sup> que se emplea en la síntesis de productos como el glicidol, útil en la producción de resinas epoxi y poliuretanos, recubrimientos, adhesivos y lubricantes o en la producción de epiclorhidrina. Mediante oxidación selectiva de los grupos hidroxilo primarios produce gliceraldehído,<sup>91</sup> ácido glicérico<sup>92</sup> y tartrónico.<sup>93</sup> Es también precursor del 1-butanol, 2,3-butanodiol, etanol, ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico y dihidroxiacetona.<sup>94, 95</sup>
- Xilitol. Es un polialcohol de cinco carbonos de origen natural que se emplea como sustituto del azúcar.<sup>96</sup> Se produce de manera industrial mediante la reducción catalítica de la D-xilosa obtenida de la hidrólisis de la hemicelulosa en presencia de catalizadores de níquel a alta temperatura y presión.<sup>97</sup> Puede obtenerse directamente de la hemicelulosa en presencia de catalizadores de rutenio.<sup>98, 99</sup>
- Sorbitol. Es un edulcorante no calórico, el sustituto del azúcar más utilizado tanto en alimentos como bebidas. Se emplea también en la fabricación de medicamentos y cosméticos.<sup>100, 101</sup> Se produce comercialmente a partir de la hidrogenación catalítica de la glucosa en presencia de catalizadores basados en metales de transición.<sup>102, 103</sup> Como molécula plataforma, se utiliza principalmente para producir ácido ascórbico<sup>104</sup> e isosorbida.<sup>67</sup> La hidrogenólisis del sorbitol produce alcoholes como el glicerol, propilenglicol, etilenglicol, metanol y etanol, que pueden, a su vez, convertirse en otros productos de mayor valor añadido.<sup>65</sup> Se utiliza también en la síntesis de biopolímeros.

### 1.3.2. Producción de polioles

Los alcoholes de azúcar o polioles son materias primas con gran variedad de aplicaciones y son precursores de una amplia gama de productos de interés.<sup>105-108</sup> Los polioles poseen múltiples grupos hidroxilo que pueden ser transformados para obtener compuestos de mayor valor añadido. Por este motivo, los alcoholes de azúcar más importantes se incluyen en las listas de moléculas con mayor potencial derivadas de la biomasa.<sup>53, 54</sup>

Los polioles derivados de la biomasa que más interés han despertado en las últimas décadas son el sorbitol, el manitol y el xilitol. Todos ellos encuentran aplicación en la industria alimentaria, farmacéutica, cosmética y de los polímeros.<sup>109</sup> Comercialmente se producen por hidrogenación catalítica de mono- y polisacáridos con catalizadores convencionales de hidrogenación, siendo los más utilizados en este caso los de tipo níquel Raney.<sup>110</sup> El sorbitol y el manitol se obtienen mediante la hidrogenación de glucosa, fructosa y manosa<sup>101</sup> y el xilitol deriva de la conversión de la xilosa<sup>109, 111-113</sup> o de un isómero de la misma, la xilulosa, como puede verse en la Figura 1-15.

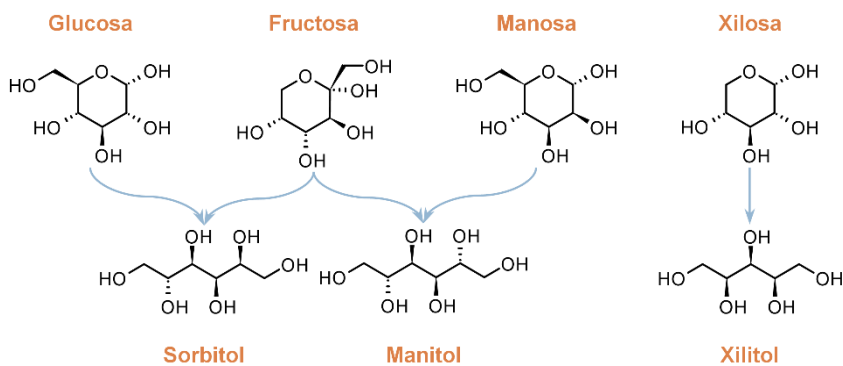


Figura 1-15. Polioles derivados de los principales azúcares presentes en la biomasa lignocelulósica.

## 1.4. Sorbitol

El sorbitol, también conocido como D-sorbitol, D-glucitol o D-glucohexano-1,2,3,4,5,6-hexol ( $C_6H_{14}O_6$ ), es un polirol de origen natural. Se presenta en forma de polvo cristalino blanco, no cariogénico e inodoro, con una masa molecular de 182,17 g/mol y pH alrededor de 7.

El sorbitol fue descubierto en 1872 por el químico francés Boussingault en las bayas de fresno (*Sorbus aucuparia L.*). Durante los primeros años apenas se utilizaba; no fue hasta el año 1935 cuando Atlas Powder Co. investigaron y comenzaron a desarrollar métodos de producción de polioles a mayor escala y se construyó una instalación para una producción de 1.400 t/año de sorbitol y manitol por electro-reducción de la glucosa.<sup>114</sup> Posteriormente, el proceso fue sustituido por la hidrogenación catalítica de la glucosa a alta presión, que se mantiene como el método más económico y predominante hasta la fecha.

La demanda anual de sorbitol es de aproximadamente 2.000.000 t/año,<sup>115</sup> lo que demuestra su enorme interés comercial en la industria química, alimentaria, textil, farmacéutica y cosmética y como precursor para la síntesis de otros productos de valor añadido.

### 1.4.1. Aplicaciones del sorbitol

Atendiendo a la Figura 1-16, basándose en su uso final, el mercado mundial del sorbitol se encuentra segmentado de la siguiente forma: un 34% de la producción anual de sorbitol se emplea en la industria cosmética y de cuidado personal, el 35,5% se destina a la industria alimentaria, el 10% a la industria farmacéutica y un 12,5% a la obtención de otros productos de interés. Este último porcentaje cada vez es mayor debido a su uso creciente como molécula plataforma derivada de la biomasa y empleada como alternativa a los derivados de recursos fósiles.<sup>116</sup>

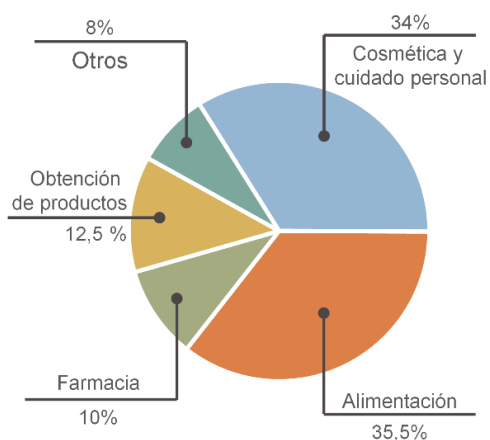


Figura 1-16. Mercado del sorbitol por aplicación.

El sorbitol tiene un alto potencial en la obtención de productos químicos; la presencia de grupos hidroxilo permiten una mayor



funcionalización o procesamiento directo a través de reacciones de hidrogenólisis, deshidratación o reformado en fase acuosa,<sup>101</sup> entre otros. Por ejemplo, el sorbitol es un intermedio en la producción de ácido L-ascórbico y alrededor del 15% de su producción mundial se destina a la síntesis de éste.<sup>117</sup> Otro derivado del sorbitol es la isosorbida, con aplicación en medicina, siendo utilizado para combatir enfermedades como el glaucoma o la hidrocefalia. Por otra parte, la isosorbida es señalada como un producto químico de gran potencial para la obtención de biopolímeros, como el PEIT (polietileno tereftalato de isosorbida) y policarbonatos<sup>118</sup> de elevada rigidez. En la Figura 1-17 aparecen resumidos los derivados principales del sorbitol.

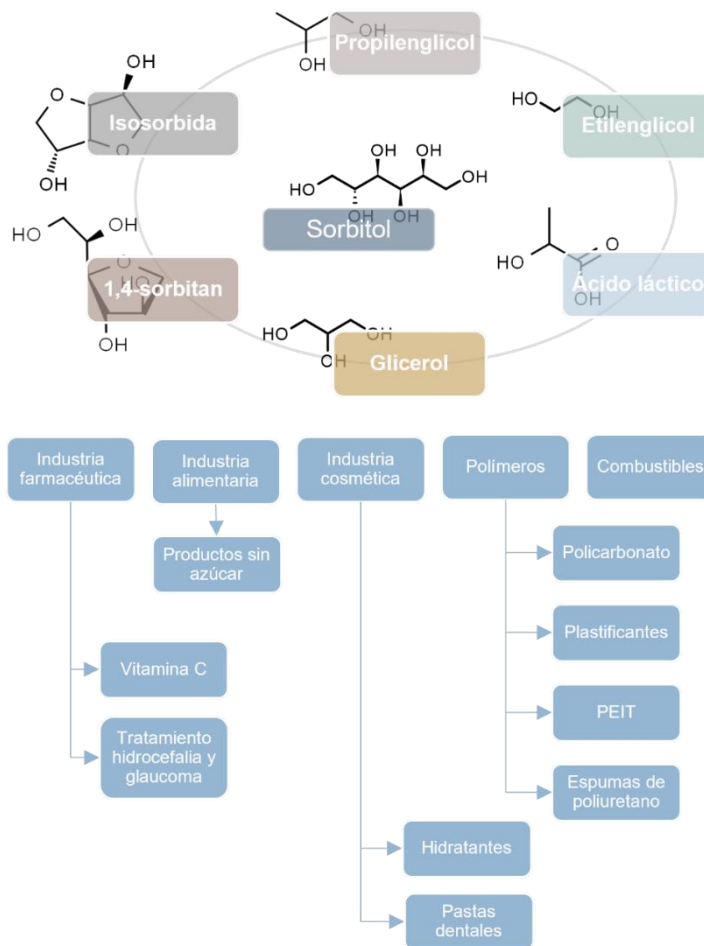


Figura 1-17. Sorbitol como molécula plataforma.

### 1.4.2. Producción de sorbitol

La fabricación industrial de sorbitol como compuesto aislado comenzó en 1987 en Indonesia con la puesta en marcha de una planta de fabricación de este polirol por la compañía Sorini Agro Asia, con una producción anual de cinco mil toneladas al año.<sup>119</sup>

Actualmente, el sorbitol se produce en escalas semejantes mediante hidrogenación catalítica de la D-glucosa en presencia de catalizadores basados en metales de transición.<sup>102, 103</sup> La fabricación se concentra en Europa y América del Norte. Roquette Frères es el mayor productor de sorbitol y comparte aproximadamente el 70% del volumen de mercado con Cargill y SPI Polyols.<sup>55</sup> Está previsto que en los próximos años el mercado esté encabezado por Asia debido a los menores costes de producción y a la alta demanda de productos tanto de cuidado personal, como de alimentación y farmacéuticos, especialmente en China e India. Además, el gobierno de estos países ha implantado iniciativas para promover la producción nacional de la industria cosmética y farmacéutica.<sup>116</sup>

En diagrama esquemático del proceso de obtención de sorbitol aparece representado en la Figura 1-18. El material de partida, habitualmente una suspensión concentrada de almidón de maíz, se convierte en glucosa mediante hidrólisis enzimática, generándose un sirope de elevada concentración de glucosa (30-60%), para su posterior hidrogenación.<sup>55</sup> Este proceso se desarrolla principalmente de manera discontinua, en reactores de tanque agitado a 100-180 °C y a alta presión 20-80 bar de H<sub>2</sub> en presencia de catalizadores heterogéneos. Tras la reacción de hidrogenación se obtiene una solución de sorbitol que se purifica mediante intercambio iónico para eliminar el catalizador metálico disuelto y se evapora a vacío hasta su concentración final o se somete a un tratamiento de cristalización para obtener sorbitol de alta pureza.<sup>120</sup>

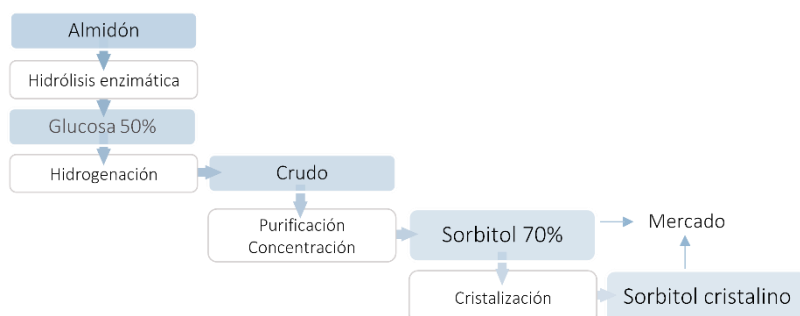


Figura 1-18. Representación esquemática del proceso industrial de obtención de sorbitol.

El proceso de hidrogenación catalítica de la glucosa se desarrolla en varias etapas. En primer lugar, el hidrógeno molecular se adsorbe en los centros activos de la superficie del catalizador y se disocia, generando hidruros metálicos superficiales. A continuación, el grupo carbonilo de la glucosa reacciona con el hidrógeno activo de la superficie y se reduce. En este proceso se añaden dos átomos de hidrógeno con la consecuente formación de un nuevo grupo hidroxilo. Por último, la molécula de sorbitol es desorbida de la superficie del catalizador y difunde a la fase líquida.<sup>121</sup> La Figura 1-19 representa el este mecanismo de reacción de la glucosa para la síntesis de sorbitol en presencia de un catalizador heterogéneo con centros metálicos.

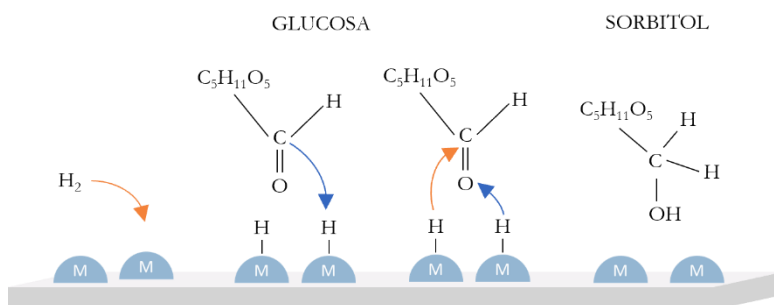


Figura 1-19. Mecanismo de hidrogenación de glucosa en sorbitol.

### 1.5. Catalizadores heterogéneos para la hidrogenación de glucosa

En la producción a escala industrial de sorbitol se emplean catalizadores tipo níquel Raney, obteniendo conversiones de glucosa del 100% y una selectividad a sorbitol superior al 98%.<sup>115, 122</sup> Este tipo de catalizadores presentan como ventaja su bajo coste y alta actividad. Sin embargo, la lixiviación de la fase activa del catalizador durante el proceso de producción supone un grave inconveniente en el proceso, que finalmente deriva en un aumento del coste de las etapas de purificación del producto final.<sup>123</sup> Por este motivo se investigan otros catalizadores basados en metales como el rutenio, el platino, el paladio y el iridio sobre diversos soportes zeolíticos u óxidos,<sup>113, 115-117</sup> sin embargo, su elevado precio (Figura 1-17) plantea un problema económico que afecta a la viabilidad del proceso. Por lo tanto, es necesario un esfuerzo para el desarrollo de catalizadores y/o procesos económicos y eficientes en la reacción de hidrogenación de la glucosa. El empleo de níquel Raney como catalizador

activo en el proceso de hidrogenación para aplicaciones industriales está justificado por su bajo precio y buena actividad catalítica.

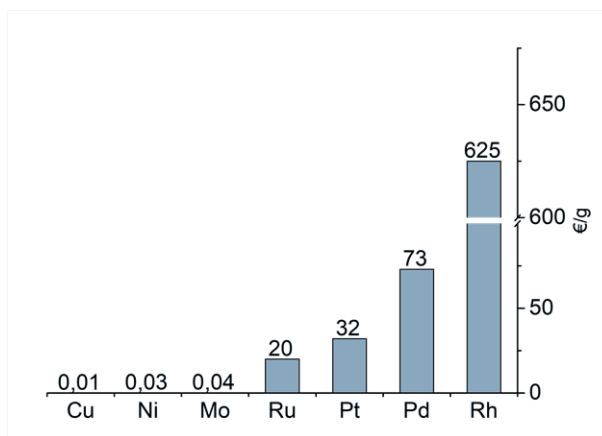
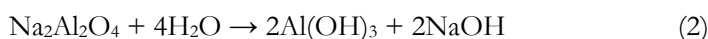
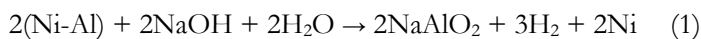


Figura 1-20. Precio de los metales más empleados en la reacción de hidrogenación catalítica de la glucosa.

### 1.5.1. Catalizadores tipo níquel Raney

El níquel Raney es un catalizador sólido compuesto por pequeñas partículas de una aleación metálica constituida por níquel y un pequeño porcentaje de aluminio, entorno a un 2-10 % en peso.

En términos generales, el níquel Raney se prepara por lixiviación de una aleación 50:50 p/p de Ni:Al con una solución concentrada de hidróxido de sodio.<sup>124</sup> Este proceso también se denomina “activación” y consiste en la eliminación selectiva del aluminio:



Durante el proceso de síntesis del catalizador, el aluminio se oxida a aluminato de sodio (1) que precipita y se retira mediante lavado con agua (2). En el proceso se libera hidrógeno (1) y parte queda retenido en el níquel aportándole carácter pirofórico, por lo tanto, el níquel Raney es altamente reactivo y debe mantenerse en atmósfera inerte. Es por esto que estos catalizadores, también denominados esqueletos metálicos, se comercializan dispersos en agua para prevenir la oxidación y evitar que disminuya su eficacia catalítica.

De las fases de  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$  presentes en la aleación de partida, la fase de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  ha demostrado una alta actividad hacia la desaluminización. Con

la eliminación del aluminio se origina una estructura porosa de elevada área superficial,<sup>125-127</sup> en torno a 80-100 m<sup>2</sup>/g. De este modo, la cantidad de fase Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> presente en la aleación de partida se correlaciona con la reactividad final de catalizador,<sup>122</sup> pero también influye el método de desaluminización de la aleación. Así, la reactividad y la composición de este tipo de catalizadores depende de varios factores como las condiciones de síntesis de la aleación de partida, la composición de la aleación, la temperatura de desaluminización, la concentración de base utilizada para lixiviar el aluminio o la cantidad de aluminio residual.<sup>125</sup>

Los inconvenientes del uso de este catalizador en la reducción de glucosa a sorbitol son la desactivación causada por la sinterización del níquel, la lixiviación al medio de reacción y el envenenamiento de los sitios activos por especies orgánicas formadas en el medio de reacción, como el ácido glucónico.<sup>122</sup> Este ácido, derivado de la glucosa, bloquea los centros activos del níquel, dando lugar a una pérdida de actividad catalítica. Además, la lixiviación del níquel implica un aumento del coste del proceso ya que es necesario incluir etapas de purificación que permitan cumplir los requisitos legales para el uso del sorbitol en la industria.<sup>121</sup> Para evitar este problema, pueden añadirse promotores metálicos como el molibdeno, el hierro o el cromo, que mejoran la actividad y disminuyen la lixiviación del níquel;<sup>113</sup> o mediante ajustes en el tamaño de partícula y la porosidad,<sup>128, 129</sup> de forma que mejore el rendimiento del catalizador monometálico.

El uso de promotores en los catalizadores de níquel Raney ha sido ampliamente estudiado<sup>115, 122</sup> por su mayor actividad<sup>130-132</sup> y mejor selectividad en el proceso de hidrogenación de la glucosa. Hoffer y col.<sup>122</sup> desarrollaron catalizadores del tipo níquel Raney con diferentes precursores de la aleación Ni-Al y lo compararon con el utilizado a escala industrial, con y sin la adición de promotores de molibdeno, cromo y hierro. Los catalizadores fueron probados en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol, en un reactor trifásico, con una disolución de glucosa al 10% en peso, obteniendo selectividades a sorbitol superiores al 99%.

La mayor actividad del catalizador modificado con Mo se debe principalmente al aumento y estabilización de la superficie específica.<sup>122</sup> Por otro lado, el molibdeno mejora la capacidad reductora del níquel y su carácter oxofílico favorece la interacción con el grupo aldehído de la glucosa. En este caso, el enlace C=O se polariza por la donación de un par solitario de electrones del átomo de oxígeno al átomo de molibdeno que se encuentra en la superficie del catalizador, facilitando el ataque nucleófilo al

átomo carbono por parte del hidruro localizado en los centros superficiales del níquel.<sup>133</sup>

El efecto combinado del hierro y cromo es semejante al del molibdeno, ya que estos metales actúan como ácidos Lewis,<sup>102, 141</sup> y su oxofilia promueve la adsorción de la glucosa equivalente a la que favorece el molibdeno. No obstante, se ha determinado que el motivo de la desactivación del catalizador promovido por estos metales se debe principalmente a la lixiviación del hierro al medio de reacción.

### 1.5.2. Otros catalizadores de níquel

En busca de una alternativa a los catalizadores tipo níquel Raney que siga siendo económica y orientada a evitar la lixiviación del níquel al medio de reacción, otros autores han desarrollado catalizadores basados en níquel eficientes en la reacción de hidrogenación de la glucosa (Tabla 1-3).

En el año 2013 Zhang y col.<sup>134</sup> publicaron el uso de hidrotalcitas de Ni/Cu/Al a las que se incorporaron otros metales como hierro, cromo, magnesio, zinc o cobalto y se sometieron a diferentes temperaturas de reducción entre los 250-600°C mostrando que, a mayor temperatura, el NiO podría reducirse más fácilmente a Ni<sup>0</sup>. Este hecho ejerce una notable influencia sobre la capacidad de hidrogenación de glucosa en presencia de estos catalizadores, incrementándose el rendimiento a sorbitol con una mayor temperatura de reducción.

Tabla 1-3. Resumen de los principales trabajos científicos dedicados a la síntesis de sorbitol mediante el empleo de catalizadores de níquel no soportados.  
a. Selectividad a sorbitol

Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión de glucosa (%)	Rendimiento a sorbitol (%)	Ref.
Ni-Raney	70 °C, 40 bar H <sub>2</sub>	-	>99 <sup>a</sup>	122
Ni/Cu/Al	125 °C, 30 bar H <sub>2</sub>	80	69,2	134
Ni/NiO	130 °C, 50 bar H <sub>2</sub>	95	88	135

Posteriormente, Singh y col.<sup>135</sup> sintetizaron catalizadores mesoporos de Ni/NiO utilizando organosilanos como agentes directores de la estructura. Estos catalizadores muestran mayor actividad en

hidrogenación de glucosa que el níquel Raney<sup>136, 137</sup> ya que presentan una energía de activación 4 veces superior en condiciones similares de operación. El catalizador mesoporoso de Ni/NiO también muestra mayor conversión de glucosa y mejores rendimientos a sorbitol en comparación con las hidrotalcitas de Ni/Cu/Al,<sup>134</sup> como aparece recogido en la Tabla 1-3, y presentan la ventaja de poder recuperarse magnéticamente.

Con el objetivo de aumentar la dispersión metálica, el área superficial, la actividad y estabilidad del catalizador, se han sintetizado catalizadores de níquel soportados sobre diferentes materiales. No obstante, los materiales así preparados presentan menor selectividad a sorbitol y siguen mostrando una gran lixiviación de la fase metálica bajo condiciones convencionales de operación.<sup>133, 138, 139</sup> En un estudio comparativo<sup>138</sup> que empleaba diferentes soportes, la evolución de la actividad catalítica fue la siguiente:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{C}$ . El método de preparación empleado es relevante, ya que los catalizadores preparados por impregnación simple (adición de una solución de níquel sobre el soporte en suspensión) mostraron mayor actividad que los preparados por el método de impregnación por humedad incipiente (adición gota a gota de la solución acuosa de níquel sobre el soporte seco), pero en todos ellos se producía lixiviación de la fase activa. El precursor de níquel es también determinante en el proceso de síntesis. Así, los catalizadores preparados por impregnación con complejos de níquel generan pequeñas partículas metálicas de 2-3 nm que apenas muestran lixiviación en comparación con catalizadores comerciales de Ni/SiO<sub>2</sub>, confirmando que las partículas pequeñas de Ni son más resistentes a la lixiviación y que el tamaño de las mismas está estrechamente relacionado con la actividad catalítica.

En definitiva, los catalizadores de níquel son los más utilizados a nivel industrial por su capacidad de hidrogenación y su bajo precio. No obstante, otros metales como el rutenio presentan una mayor capacidad intrínseca de hidrogenación,<sup>129</sup> por lo que sistemas basados en este metal han adquirido un especial interés en los últimos años con el objetivo de diseñar catalizadores más activos que compensen el mayor precio de este tipo de centro activo.<sup>140</sup>

### 1.5.3. Otros catalizadores metálicos

Para eliminar el problema de la lixiviación y sinterización de los catalizadores de níquel y aumentar la actividad en la producción de sorbitol, se han desarrollado catalizadores basados en metales nobles, que suelen

presentar muy elevada actividad catalítica y una notable estabilidad frente a fenómenos de lixiviación. Los catalizadores de rutenio son uno de los más evaluados ya que presentan alta estabilidad y actividad en la hidrogenación de glucosa a sorbitol.<sup>129, 141, 142</sup> Algunos estudios muestran una actividad hasta 50 veces superior en comparación con los catalizadores níquel Raney bajo las mismas condiciones de reacción.<sup>110, 142</sup>

El uso de rutenio como fase activa está motivado por su elevada capacidad hidrogenante, que se mantiene en largos ciclos de uso y favorece altas conversiones. La efectividad de este metal en la reacción hace que no sea necesario aplicar altas presiones y temperaturas, y sus propiedades pueden mejorar con el empleo de diferentes soportes y promotores<sup>143, 144</sup> que incrementan la actividad y estabilidad de las partículas de rutenio en el material.

Con el fin de disminuir los costes y favorecer la viabilidad del proceso al usar catalizadores de rutenio, es de gran interés el estudio de diversos soportes. Hoffer y col.<sup>110</sup> señalaron los catalizadores de rutenio soportados sobre carbono como una alternativa prometedora a los catalizadores tipo níquel Raney en la hidrogenación selectiva de glucosa. El catalizador de Ru/C muestra selectividades cercanas al 100% a sorbitol y una gran estabilidad que elimina el problema de la lixiviación de los catalizadores de níquel. Además, la actividad de Ru/C es proporcional al área superficial del metal soportado, y es independiente de los métodos de preparación.

Otros metales nobles como el platino ofrecen mayor estabilidad que los catalizadores de níquel o rutenio en las mismas condiciones de operación y presentan mayor actividad en reacciones de hidrogenación e isomerización.<sup>145-147</sup> La hidrogenación de la glucosa con catalizadores del tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora cuando se desarrolla en condiciones alcalinas aumentando la actividad catalítica, la conversión y el rendimiento a sorbitol.<sup>148</sup> Estudios comparativos de hidrogenación de glucosa con catalizadores de Ru/C y Pt/C muestran idéntica actividad pero mejor selectividad en el caso del platino.<sup>149-151</sup> A pesar de ello, el precio del platino encarece significativamente el proceso y no resulta tan interesante para ser aplicado a escala industrial. Los datos más relevantes de estos estudios aparecen recogidos en la Tabla 1-4, donde se incluyen las condiciones de operación, los resultados de conversión de glucosa y rendimiento a sorbitol en función del catalizado empleado.



## Catalizadores heterogéneos para la hidrogenación de glucosa

Tabla 1-4. Resumen de los principales trabajos científicos dedicados a la síntesis de sorbitol mediante el empleo de catalizadores soportados.

Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión de glucosa (%)	Rendimiento a sorbitol (%)	Ref.
Ru/MCM-41	125 °C, 30 bar H <sub>2</sub>	100	92	121
Ru/C	180 °C, 16 bar H <sub>2</sub>	100	93	150
Ru/NiO-TiO <sub>2</sub>	120 °C, 55 bar H <sub>2</sub>	95,1	92,5	152
Ru/CNT	130 °C, 20 bar H <sub>2</sub>	91,4	98,2	153
Pt/C	180 °C, 16 bar H <sub>2</sub>	99	95	150
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HT	130 °C, 16 bar H <sub>2</sub>	99	56	148

### 1.5.4. Otras rutas de producción de sorbitol

La transformación directa de celulosa en sorbitol es un proceso prometedor que reduce el número de pasos de operación, costosas etapas intermedias de purificación, y permite el tratamiento de una materia prima sustancialmente más barata que la glucosa convencional. No obstante, para ello es necesario el empleo de catalizadores que presenten funcionalidad ácido-metal, pues se precisa la despolimerización de la celulosa antes de su hidrogenación a sorbitol. Así, la conversión directa de celulosa y celobiosa en sorbitol requiere una etapa de hidrólisis, seguida de hidrogenación<sup>154, 155</sup> utilizando catalizadores soportados basados en platino o rutenio.<sup>151, 156, 157</sup>

Cabe destacar que el primer trabajo orientado a la obtención de polioles derivados de glucosa se desarrolló en 1984. Van Hengstum y col.<sup>158</sup> estudiaron como la glucosa es capaz de actuar como dador y aceptor de hidrógeno al mismo tiempo, esto es, demostraron que la glucosa podía sufrir un proceso de desproporción, de forma que, a partir de dos moléculas de glucosa puede obtenerse una de ácido glucónico y otra de sorbitol. Con el empleo de catalizadores de platino y rodio soportados sobre carbono y glucosa como sustrato y fuente de hidrógeno, es posible obtener mezclas de ácido glucónico y polioles (sorbitol y manitol) en medio alcalino a temperatura ambiente y en atmósfera inerte.

El mecanismo de hidrogenación en ausencia de hidrógeno molecular y con la presencia de un dador de hidrógeno se conoce como transferencia catalítica de hidrógeno y se presenta como la principal alternativa sostenible a los procesos convencionales de hidrogenación, en el estudio de esta vía se basa la presente tesis doctoral, así pues, en el siguiente apartado se detalla el fundamento de esta ruta para la reducción de compuestos orgánicos y su aplicación en la obtención de productos de interés.

### 1.6. Transferencia catalítica de hidrógeno

La baja solubilidad del hidrógeno molecular en la mayoría de los disolventes hace que sean necesarias altas presiones de hidrógeno para alcanzar las conversiones y rendimientos deseados en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Además, el empleo de hidrógeno molecular a alta presión supone un elevado coste de la infraestructura a escala industrial, por ser necesario dotarla de robustez para soportar las elevadas tensiones mecánicas. De este modo, los procesos de hidrogenación a elevada presión tienen implicaciones que suponen una importante barrera económica para el desarrollo de una industria sostenible basada en el aprovechamiento de la biomasa.<sup>159</sup>

Algunos compuestos orgánicos ofrecen una alternativa renovable al hidrógeno molecular, pues actúan como dadores de hidrógeno en la reducción de enlaces químicos en presencia de un catalizador a través de la Transferencia Catalítica de Hidrógeno (TCH). Esta alternativa a la hidrogenación emplea donantes orgánicos en estado líquido y presenta ventajas de seguridad en comparación con el hidrógeno molecular a alta presión,<sup>160, 161</sup> mejora la disponibilidad del hidrógeno en reacciones en fase líquida y reduce la complejidad y el coste de la instalación.<sup>159</sup>

La TCH es eficaz en la reducción de grupos funcionales mediante la adición de hidrógeno a enlaces insaturados como:  $C=C$ ,<sup>162, 163</sup>  $C\equiv C$ ,<sup>164</sup>  $C=O$ ,<sup>165-167</sup>  $N=O$ ,<sup>168-170</sup>  $N=N$ ,<sup>171</sup> y  $C\equiv N$ ,<sup>170</sup> o mediante la ruptura de enlaces simples, por ejemplo:  $C-O$ ,<sup>172-174</sup>  $C-N$ ,<sup>164</sup>  $C-S$ ,<sup>175</sup> y  $C-X$  (halógeno).<sup>176</sup>

Existen dos mecanismos principales para las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno: la transferencia directa de hidrógeno y la ruta del hidruro metálico, que se subdivide en mecanismo mono- y dihidruro.<sup>177</sup>

En la transferencia directa, el hidrógeno se transfiere directamente del donante a la molécula aceptora; la ruta indirecta consiste en la formación de un intermedio de hidruro metálico, dependiendo del catalizador, el complejo de hidruro metálico intermedio formado puede transferir uno o dos hidruros a la molécula aceptora.<sup>178</sup> Las diferencias mecanísticas entre las dos vías principales pueden observarse en la Figura 1-19 y se explican detalladamente en los siguientes apartados.

### 1.6.1. Transferencia directa

La ruta de transferencia directa se plantea con el mecanismo de reducción de Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPV), quienes a mediados de la década de 1920<sup>179-181</sup> indicaron que aldehídos y cetonas pueden reducirse con el empleo de alcoholes secundarios en presencia de un ácido de Lewis o de un catalizador básico.<sup>182, 183</sup>

El mecanismo de esta reacción se desarrolla cuando un alcohol actúa como donante de hidrógeno para reducir un grupo carbonilo en un solo paso a través de un intermedio con forma de anillo de seis miembros (Figura 1-21), sin formar un hidruro metálico.<sup>184, 185</sup> Por lo tanto, el mecanismo tiene lugar mediante un proceso de transición sin la participación de hidruros intermedios<sup>177</sup> y durante el desarrollo de la reacción el hidrógeno transferido no se adsorbe sobre la superficie del catalizador.<sup>186</sup>

Los catalizadores sólidos con centros ácido-base de Lewis promueven la hidrogenación por transferencia catalítica de hidrógeno mediante el mecanismo MPV.

Los pares ácido-base facilitan la TCH entre un alcohol y un grupo carbonilo, principalmente a través de la transferencia directa de hidrógeno, ya que la formación de hidruros en centros ácidos y básicos es complicada.

Aunque tanto los ácidos como las bases de Lewis son activos en la TCH siguiendo el mecanismo de MPV, ambos son necesarios para catalizar la reacción. El centro ácido de Lewis es un centro metálico deficiente en electrones y por tanto un sitio electrófilo, su papel es unirse con el oxígeno rico en electrones de los grupos hidroxilo del donante y carbonilo del aceptor de hidrógeno, mientras que el centro base adyacente atrae el protón del hidroxilo y debilita el enlace O-H.<sup>159</sup> De este modo, es necesario un par ácido base para completar el ciclo catalítico que aparece representado en la

Figura 1-21, donde A y B representan los centros ácidos y básicos, respectivamente y R<sub>i</sub> un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

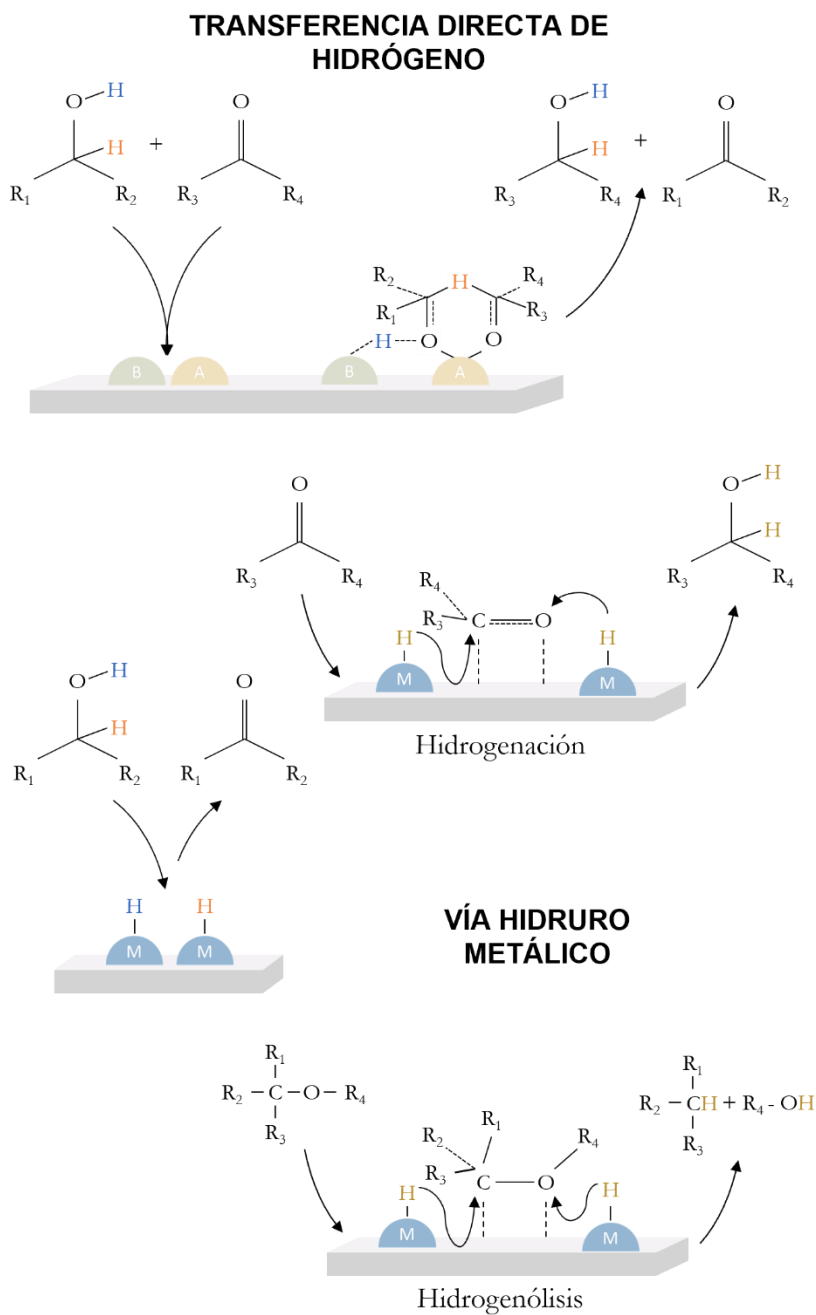


Figura 1-21. Mecanismos de Transferencia Catalítica de Hidrógeno.

Entre los catalizadores más relevantes en este tipo de reacciones se encuentran los óxidos metálicos,<sup>182, 187</sup> las hidrotalcitas<sup>188, 189</sup> y las zeolitas funcionalizadas con metales de transición.<sup>190-194</sup>

Con frecuencia se emplean alcoholes como donantes de hidrógeno y como disolvente en las reacciones de TCH catalizadas por pares ácido-base. Su naturaleza renovable, el bajo coste y su capacidad de transferencia de hidrógeno hace que sean una buena opción como fuente de hidrógeno orgánico alternativa al hidrógeno molecular.

El principal problema de esta ruta es su incapacidad para transferir hidrógeno en presencia de disolventes próticos fuertemente polares, como el agua. En dichas condiciones el agua se adsorbe fuertemente sobre los centros ácidos de Lewis, incapacitándolos para interactuar con alcoholes o carbonilos, dando lugar a su inactivación. De este modo no es viable la transferencia catalítica de hidrógeno en agua vía mecanismo MPV.

### 1.6.2. Transferencia vía hidruro

La transferencia vía hidruro se desarrolla cuando la reacción es catalizada por un metal con actividad deshidrogenante, esto es, con capacidad de extraer el hidrógeno de los alcoholes.<sup>195</sup> La reacción se desarrolla en varios pasos, en primer lugar, ocurre la deshidrogenación del alcohol para formar un hidruro con el metal y un aldehído, que es el subproducto derivado del alcohol. La segunda etapa consiste en la adición de los átomos de hidrógeno previamente adsorbidos en los centros metálicos al enlace C=O del grupo carbonilo del sustrato que se desea reducir. Por lo tanto, un hidruro metálico se forma como intermedio clave en la transferencia de hidrógeno, donde el hidrógeno del donante se transfiere al metal como paso previo a la hidrogenación. Como puede verse en la Figura 1-21, la activación de donantes de hidrógeno orgánico en sitios metálicos normalmente implica adsorción, ruptura de enlaces C-H/O-H, formación del enlace metal-H, y posterior ruptura del enlace metal-H al reaccionar con el sustrato.<sup>159</sup> La capacidad del metal para facilitar cada uno de estos pasos afectará la eficiencia de la reacción. Factores como la energía de adsorción de donantes de hidrógeno, energía del enlace de hidrógeno y la oxofilicidad del metal, tienen el potencial de predecir la eficacia de la TCH.<sup>159</sup>

Dentro de esta tipología de transferencia catalítica de hidrógeno existen dos vías. En la ruta monohidruro solo el hidrógeno del  $\alpha$ -C del

agente de sacrificio es transferido al metal y mantendrá su identidad en el producto, es decir, el hidrógeno del enlace C-H del donante forma un hidruro con el metal y se transfiere al carbonilo formando un C-H en el producto. En el mecanismo dihidruro, tanto el hidrógeno del  $\alpha$ -C como el del grupo hidroxilo se transfieren al metal.<sup>159</sup> Cuando la ruta es el mecanismo monohidruro, el hidruro y el protón mantienen la identidad, esto quiere decir que el hidrógeno del C-H del donante termina como un C-H en el producto después de haber formado el hidruro con el metal. En cambio, el OH del donante permanece como un protón durante todo el proceso y se agrega al oxígeno del carbonilo.<sup>177</sup> Ambos mecanismos aparecen representados en la Figura 1-22 donde B representa los centros básicos, L representa un ligando, pero podría ser una molécula de disolvente o una especie básica disuelta capaz de extraer el protón del hidroxilo del dador de hidrógeno, y  $R_i$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

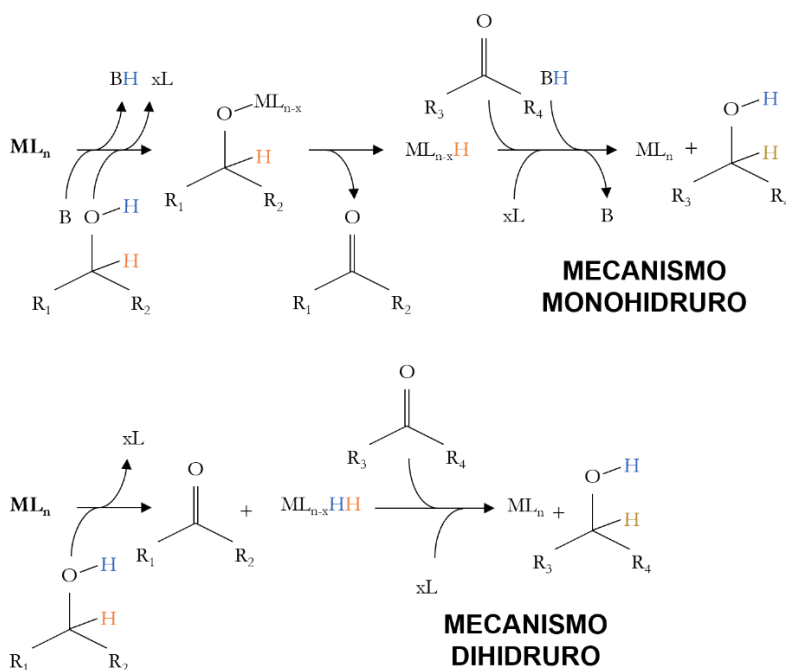


Figura 1-22. Mecanismo de transferencia vía hidruro. Adaptado de 178.

Los catalizadores basados en metales de transición reducidos a su estado fundamental suelen operar mediante la vía hidruro. Los átomos de hidrógeno absorbidos en la superficie metálica del catalizador son intermedios de reacción que pueden producirse mediante la adsorción

disociativa de hidrógeno molecular o la deshidrogenación del donante de hidrógeno orgánico.<sup>159</sup> La suposición de que todos los átomos de hidrógeno adsorbidos son químicamente equivalentes conduce a la hipótesis de que los mecanismos de reacción y las distribuciones de productos cuando se utiliza gas hidrógeno, o un donante del mismo, son equivalentes.

### I. Catalizadores metálicos

La capacidad de activar los enlaces H-H, C=O, C-O, y C-H, hace que los metales, especialmente los denominados metales nobles, sean los catalizadores más empleados en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis.<sup>159</sup>

La forma más común en la que se emplean estos metales para catálisis es en forma de nanopartículas depositadas sobre un soporte con alta superficie específica. Algunos soportes como el carbón activo son inertes,<sup>196-198</sup> otros contienen sitios ácidos o básicos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>196-199</sup> o las zeolitas<sup>200, 201</sup> y los óxidos metálicos.<sup>202</sup> Los catalizadores metálicos no soportados también pueden contener otros heteroátomos según su proceso de preparación, por ejemplo, el aluminio residual en los catalizadores del tipo níquel Raney.<sup>203</sup>

La coexistencia de múltiples sitios activos en el catalizador dificulta la comprensión mecanística a nivel molecular debido a la complejidad estructural, pero, al mismo tiempo, proporciona flexibilidad para adaptar catalizadores a las reacciones que requieren diferentes pasos con necesidad de distintos tipos de centros activos.

En este sentido, diferentes metales tienen diferentes roles en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. La combinación de estos de un modo u otro permite alcanzar diferentes resultados. Algunos metales pueden favorecer la adsorción de grupos carbonilo y otros a activar el hidrógeno del grupo hidroxilo de los alcoholes. Por lo tanto, en el desarrollo de la reacción de TCH por vía hidruro existen dos rutas posibles dependiendo del número de sitios metálicos involucrado. Atendiendo a la Figura 1-23, donde M representan los centros metálicos y R<sub>i</sub> un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, se observa como la inclusión de múltiples sitios metálicos proporciona centros activos no solo aptos para la deshidrogenación del alcohol, también están presentes otros centros metálicos que favorecen la adsorción del grupo carbonilo del sustrato para su posterior hidrogenación mediante TCH. Por el contrario, un catalizador

monometálicos no presentará sitios adyacentes que favorezcan la activación del grupo carbonilo del sustrato.

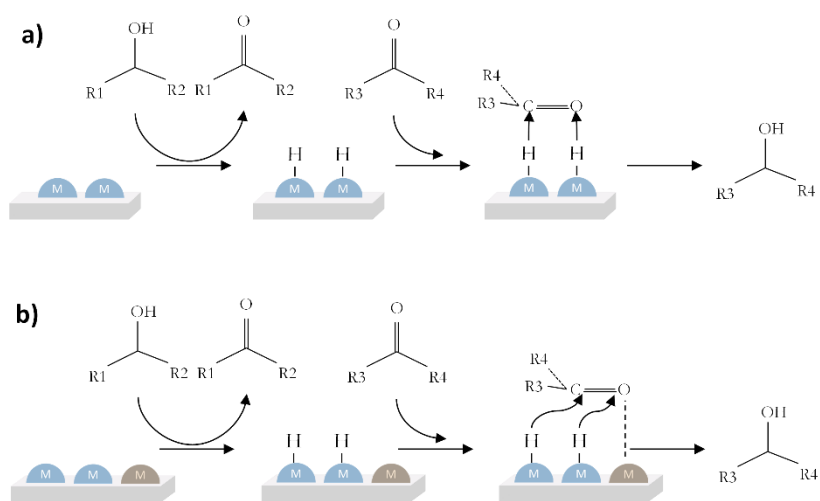


Figura 1-23. Mecanismo de transferencia catalítica de hidrógeno vía hidruro metálico en presencia de un catalizador a) monometálicos y b) bimetálico. Adaptado de 195.

Existen numerosos estudios basados en la síntesis de catalizadores metálicos para la obtención de furfural alcohol mediante transferencia catalítica de hidrógeno desde el furfural que permiten comparar el efecto de diferentes metales en la reacción de hidrogenación por transferencia catalítica de hidrógeno. Por ejemplo, las especies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  actúan como centros ácidos de Lewis que permiten activar los grupos  $\text{C}=\text{O}$  a través del par de electrones solitarios del oxígeno, promoviendo la actividad del grupo carbonilo del furfural. No obstante, también requiere  $\text{Cu}^0$  para posibilitar la transferencia de hidrógeno.<sup>204-206</sup> En este sentido, las nanopartículas de cobre permiten una fuerte interacción con el grupo hidroxilo del correspondiente alcohol para extraer hidrógeno, mientras que las especies de  $\text{Cu}^+$  electrofílicas promueven la hidrogenación del grupo carbonilo polarizando el enlace  $\text{C}=\text{O}$  a través de la interacción con el par de electrones solitario del átomo de oxígeno.<sup>207</sup>

Las partículas de níquel también pueden desempeñar un papel importante en la hidrogenación del furfural en este caso. La interacción entre anillos furánicos y níquel es muy fuerte y promueve el debilitamiento de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  que conducirían a la apertura del anillo<sup>208, 209</sup> pero se puede introducir otra especie metálica para suprimir esta reacción. Se ha observado que el empleo de catalizadores bimetálicos Ni-Cu soportados<sup>210</sup>



es beneficioso para la reacción de hidrogenación de furfural, ya que la presencia de ambos metales permite la migración de los átomos de hidrógeno procedentes del agente de sacrificio adsorbido sobre el níquel a los centros metálicos de cobre favoreciendo la selectividad hacia el furfural alcohol.

Por otro lado, catalizadores basados en paladio son muy activos en reacciones de hidrogenación de grupos C=O y C=C,<sup>211, 212</sup> la adición de una segunda especie metálica al catalizador que inhiba la hidrogenación del enlace C=C resulta beneficio en la reacción de hidrogenación de furfural.<sup>213</sup> Por ejemplo, en un sistema Cu-Pd/C, el paladio resultó ser el responsable de la capacidad de adsorción de hidrógeno y el cobre es clave para la reducción selectiva del grupo carbonilo.<sup>214</sup>

La fuerte capacidad deshidrogenante de metales como el cobre, cobalto, rutenio, paladio o níquel puede ser combinada para crear un efecto sinérgico entre varias especies metálicas que resulte beneficioso en las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno. Por lo tanto, catalizadores metálicos y bimetálicos son adecuados para las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno.

### 1.6.3. Agentes de transferencia de hidrógeno

La elección del donante de hidrógeno depende de múltiples parámetros como el tipo de catalizador, el grupo funcional que se desea convertir o de la solubilidad en el medio de reacción.<sup>178</sup> Como se mencionó en apartados anteriores, los azúcares y polioles pueden ser empleados como fuente de hidrógeno debido a la cantidad de grupos hidroxilo que presentan. No obstante, los alcoholes son la principal fuente de hidrógeno en reacciones de transferencia catalítica.<sup>178</sup> La posibilidad de seleccionar un bioalcohol como donante de hidrógeno aumenta la sostenibilidad de los procesos de hidrogenación e hidrogenólisis donde actúan también como disolvente. Alcoholes como el metanol, etanol y propanol se producen en grandes cantidades a partir de fuentes fósiles y de origen renovable, la valorización de estos recursos es de interés por lo que han sido ampliamente estudiados en reacciones de TCH con metales.<sup>215-217</sup>

En el caso de los alcoholes, suelen emplearse hidroxilos primarios y secundarios. Los segundos generalmente muestran una mayor actividad, debido a una mayor facilidad para su deshidrogenación sobre superficies metálicas, lo que favorece la transferencia de hidrógeno al sustrato. Esto se puede atribuir fácilmente al efecto estabilizador de varios grupos alquilo,

en lugar de uno, a través de la donación inductiva de electrones al  $\alpha$ -C del alcohol en el proceso de deshidrogenación.<sup>165, 173, 218, 219</sup> Por otro lado, el aldehído resultante de la deshidrogenación de alcoholes primarios, al contrario que las cetonas derivadas de la deshidrogenación de los secundarios, puede actuar como veneno para el catalizador y puede descomponerse formando CO y obstaculizar la actividad de los metales.<sup>215</sup>

Uno de los alcoholes más empleados como donante es el 2-propanol, pues no es tóxico y está disponible comercialmente en grandes cantidades. Esta molécula tiene la ventaja de actuar también como disolvente de reacción. De este modo, el enorme exceso de especies donantes promueve el equilibrio hacia el producto deseado. En el caso del 2-propanol, la consecuencia de la transferencia de hidrógeno es la formación de acetona, que se puede eliminar fácilmente de la mezcla de reacción, y se rehidrogena fácilmente en caso de desear su regeneración, lo que representa beneficios adicionales del sistema.

Vlachos y col.<sup>218</sup> estudiaron el efecto de la estructura de los alcoholes en la conversión de furfural a 2-metilfurano (2-MF) con catalizadores de rutenio. Algunos de los resultados obtenidos de este estudio aparecen recogidos en la Tabla 1-5.

Tabla 1-5. Conversión de furfural a 2-metilfurano usando varios alcoholes como fuente de hidrógeno.

<b>Dador de hidrógeno</b>	<b>Conversión de furfural (%)</b>	<b>Rendimiento a 2-MF (%)</b>
<b>Etanol</b>	73	19
<b>1-Propanol</b>	76	33
<b>1-Butanol</b>	59	32
<b>2-Propanol</b>	89	43
<b>2-Butanol</b>	87	65
<b>2-Pentanol</b>	92	68

Este estudio confirma que los alcoholes secundarios son superiores a los primarios, en términos de conversión, y demuestra que una

cadena de alquilo más larga es beneficiosa para la actividad en reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno con catalizadores de rutenio. Este efecto se mantiene tanto para alcoholes primarios como secundarios, la actividad de los alcoholes presenta la siguiente tendencia: etanol <1-propanol  $\approx$ 1-butanol <2-propanol <2-butanol <2-pentanol.

Otros autores<sup>219</sup> comparan el rendimiento de diferentes catalizadores metálicos soportados sobre carbono con níquel Raney para la conversión de etil levulinato (EL) empleando 2-propanol como disolvente (ver Tabla 1-6). El catalizador de níquel presenta un rendimiento por encima del 95% a  $\gamma$ -valerolactona (GVL) a temperatura ambiente mientras que los basados en metales nobles como paladio, platino y rutenio presentan una muy baja conversión, concluyendo que el catalizador níquel Raney presenta un gran potencial en las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno y es capaz de formar fuertes enlaces con el hidrógeno del alcohol en su superficie.

Tabla 1-6. Resultados de la reacción de hidrogenación de etil levulinato empleando 2-propanol como fuente de hidrógeno..<sup>219</sup>

Catalizador	Condiciones de reacción	Rendimiento a GVL (%)
Níquel Raney	25 °C	>99
Níquel Raney	80 °C	>99
Au/C	80 °C	0
Pd/C	80 °C	1
Pt/C	80 °C	32
Ru/C	80 °C	93

#### 1.6.4. Valorización de biomasa

Durante las últimas décadas, el desarrollo de nuevos procesos de valorización de biomasa para la obtención de bioproductos y biocombustibles ha adquirido especial interés. Los procesos de hidrogenación e hidrogenólisis catalizada por metales con el empleo de

hidrógeno molecular son los más utilizados para este propósito. Sin embargo, la transferencia catalítica de hidrógeno que emplea principalmente alcoholes como fuente de hidrógeno, ofrece un nuevo enfoque por las ventajas ya expuestas.

Entre los procesos de valorización de biomasa mediante TCH resultan de gran interés aquellos que permiten obtener moléculas plataforma o productos de alto valor añadido derivados de estas, como los derivados de compuestos furánicos, ácido levulínico, éteres aromáticos, polioles o glicerol, entre otros.

A continuación, se recogen algunos de los procesos más relevantes que implican la valorización de todas las fracciones de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina) o derivados de estas mediante TCH.

La  $\gamma$ -valerolactona (GVL) es un producto de gran interés ya que se emplea como disolvente en procesos de valorización de biomasa, como aditivo en combustibles y es precursor de otros productos de alto valor añadido.<sup>220</sup> Se ha investigado la obtención desde celulosa, almidón y glucosa, donde el primer paso de reacción implica la deshidratación de los carbohidratos en ácido levulínico y fórmico, mientras que en un segundo paso el ácido fórmico proporcionaría el hidrógeno necesario para la reducción del ácido levulínico en GVL.<sup>221</sup> La mayoría de estudios se centran en la obtención a partir de ácido levulínico con el empleo de catalizadores níquel Raney a temperatura ambiente y empleando 2-propanol como dador de hidrógeno, de este modo es posible producir GVL con un rendimiento del 99%.<sup>222</sup>

El glicerol por su parte puede transformarse también mediante reacciones de TCH en 1,2-propanodiol, un precursor polimérico. El primer estudio de hidrogenólisis por transferencia de hidrógeno de glicerol se realizó en presencia de 2-propanol como dador de hidrógeno y disolvente.<sup>223</sup> Se emplearon catalizadores bimetálicos PdO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con los que se alcanza la conversión completa del sustrato y una selectividad del 94% hacia 1,2-propanodiol tras 24 horas de reacción a 180 °C. Posteriormente, Gandarinas y col.<sup>174</sup> han realizado un estudio sobre el efecto de la molécula dadora de hidrógeno donde comparan etanol, 2-propanol y ácido fórmico, y este último parece ser más eficaz en la reacción.

En cuanto al aprovechamiento de la lignina y derivados, Rinaldi y col.<sup>224</sup> estudiaron por primera vez la reactividad del níquel Raney en

reacciones de transferencia de hidrógeno sobre 32 moléculas modelo de la lignina usando 2-propanol como disolvente y fuente de hidrógeno, el catalizador mostró un gran rendimiento y estabilidad en las condiciones estudiadas (80-120 °C). Posteriormente, han seguido evaluando en profundidad la TCH con otras moléculas modelo en presencia de diferentes catalizadores heterogéneos y estudiando el papel de la superficie del catalizador en el mecanismo de transferencia de hidrógeno.<sup>225, 226</sup>

Un proceso más complejo es la despolimerización de la lignina en compuestos fenólicos simples que ha resultado ser eficiente mediante TCH con el empleo de catalizadores de níquel, rutenio, platino o paladio soportados sobre SBA-15 con ácido fórmico como dador de hidrógeno.<sup>227</sup>

Por último, los avances más recientes en procesos de obtención de sorbitol se basan en la transferencia catalítica de hidrógeno como alternativa a los procesos convencionales. En el año 2011, Fukuoka y col.<sup>228</sup> presentan el primer trabajo de investigación donde se estudiaba el proceso de hidrogenación de la celulosa por transferencia catalítica de hidrógeno, utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno. Más tarde, en el 2015 Scholz y col.<sup>229</sup> desarrollaron una serie de catalizadores basados en hidrotalcitas de Cu-Ni-Al útiles en la reacción hidrogenación de la glucosa y otros azúcares en sus correspondientes polioles en presencia de etanol y butanodiol, en un proceso en continuo y en ausencia de hidrógeno molecular, obteniendo rendimientos a sorbitol de hasta el 61%.

De acuerdo con estas investigaciones previas, se plantea una nueva vía de estudio alternativa a los procesos convencionales de obtención de sorbitol y otros polioles. De este modo, y como propósito de la presente tesis doctoral, se abre una ventana a la búsqueda de procesos competitivos basados en la transferencia catalítica de hidrógeno, que emplee dadores con origen en la biomasa y catalizadores de bajo coste capaces de operar en condiciones suaves.



## **Hipótesis de partida y Objetivos**

---





La presente Tesis doctoral se desarrolla en un marco global centrado en la implantación de un modelo de bioeconomía sostenible basada en el uso de recursos naturales y capaz de hacer frente a los retos sociales y medioambientales de cara a un futuro hipocarbónico. Este modelo económico pretende desarrollar una nueva industria que contribuya al aprovechamiento de la biomasa como alternativa a los recursos fósiles para la obtención de bioproductos. En este sentido, resulta interesante la obtención de moléculas plataforma, entre las que se encuentra el sorbitol, precursor de biopolímeros y una amplia gama de compuestos de interés industrial, este se obtiene de manera convencional mediante hidrogenación catalítica de la glucosa.

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de un proceso alternativo a la hidrogenación que propicie el aprovechamiento completo de la plataforma azucarada de la biomasa lignocelulósica de forma económica y ambientalmente más interesante. Para cumplir este objetivo se emplean fuentes de hidrógeno orgánicas de origen biomásico que permiten operar en condiciones más suaves que los procesos convencionales de hidrogenación y con catalizadores comerciales de bajo coste de tipo níquel Raney. A partir de este objetivo, se han planteado varios hitos parciales en los que se basa la estructura de este trabajo.

## Hipótesis de partida y Objetivos

El primer capítulo estudia la viabilidad de la transformación de glucosa a sorbitol mediante el empleo de alcoholes de sacrificio que actúan como disolvente y fuente de hidrógeno.

El segundo capítulo busca mejorar el proceso con el uso de dioles procedentes de la biomasa para garantizar la renovabilidad de los recursos empleados. Estudia también el proceso en continuo para demostrar la estabilidad del catalizador.

El último bloque extrapola el proceso de obtención de polioles al grupo completo de la plataforma azucarada de una biorrefinería y estudia la combinación en una sola etapa de reacciones de hidrólisis e hidrogenación (mediante transferencia catalítica de hidrógeno) para la obtención de sorbitol a partir de materias primas más complejas.

Como resumen gráfico, la Figura 2-1 esquematiza los diferentes hitos desarrollados a lo largo de la presente investigación para alcanzar el objetivo principal de la misma.

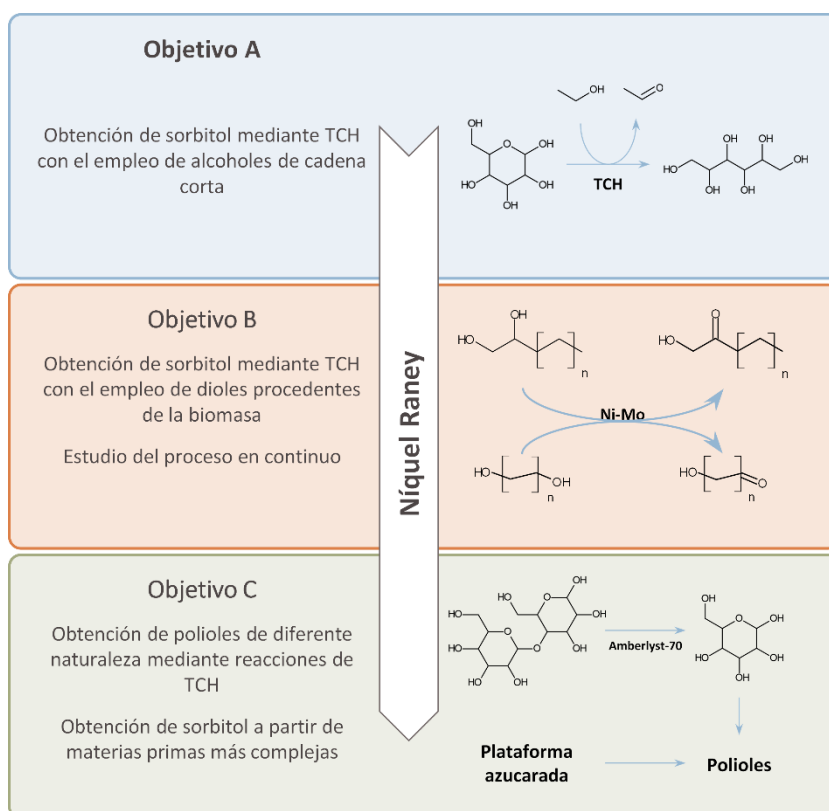


Figura 2-1. Esquema de la estructura de la Tesis Doctoral.

## **Metodología**

---

---



En este apartado se detalla la información más relevante relacionada con los procedimientos experimentales de la presente investigación como el listado de los reactivos químicos utilizados, las técnicas de caracterización empleadas para la determinación de las propiedades físico-químicas de los catalizadores, la metodología seguida en el desarrollo de los ensayos de transferencia catalítica de hidrógeno y el análisis y cuantificación de los productos de reacción obtenidos.

### **3.1. Reactivos químicos empleados**

#### **3.1.1. Catalizadores comerciales**

- A-4000 Sponge Nickel™ Catalyst. Contenido metálico: 85,6% Ni, 8,6 % Al, 2,5% Cr, 2,3% Fe (Johnson Matthey)
- A-5000 Sponge Nickel™ Catalyst. Contenido metálico: 93,9% Ni, 5,5 % Al, 0,13 % Fe (Johnson Matthey)
- A-7063 Sponge Nickel™ Catalyst. Contenido metálico: 92,5 % Ni, 5,8 % Al, 1,1 % Mo, 0,12 % Fe (Johnson Matthey)
- Raney®-níquel 2800, suspensión acuosa concentrada. Contenido metálico: Ni > 89%, <9,5% Al, 0,8% Fe. (Sigma-Aldrich).

- Raney®-níquel 4200, suspensión acuosa concentrada. Contenido metálico: Ni > 93%, <6,0% Al, <0,8% Fe. (Sigma-Aldrich).
- Amberlyst™ 70 (Dow), humedad (53-59%). Área superficial = 36 m<sup>2</sup>/g, tamaño de poro = 220 Å, capacidad ácida = 2,55 meq H<sup>+</sup>/g

### 3.1.2. Alcoholes de cadena corta y productos derivados de su deshidrogenación

- Acetaldehído (≥99.5%), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (Sigma-Aldrich).
- Acetaldehído dietilacetal (99%), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich).
- Acetona (≥99.5%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (Sigma-Aldrich).
- Butanal (≥96.0%), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (Sigma-Aldrich).
- 1-butanol (99.9%), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (Sigma-Aldrich).
- 2-butanol (99.9%), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (Sigma-Aldrich).
- Etanol (99.9%), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (Sigma-Aldrich).
- Metanol (≥99.9%), CH<sub>4</sub>O (Sigma-Aldrich).
- 1-propanol (≥99.9%), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (Sigma-Aldrich).
- 2-propanol (≥99.5%), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (Sigma-Aldrich).

### 3.1.3. Polialcoholes y productos derivados de su deshidrogenación

- 1,2-butanodiol (98%), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1,3-butanodiol (≥99%), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1,4-butanodiol (99%), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 2,3-butanodiol (98%), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- γ-butirolactona (≥99%), C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- Etilenglicol (99,8%), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- Glicerol (≥99,5%), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1-hidroxí-2-butanona (≥95%), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1,2-pentanodiol (96%), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1,5-pentanodiol (96%), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1,2-propanodiol (≥99,5%), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1,3-propanodiol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- 4-((tetrahidrofuran-2-il)oxi)butan-1-ol (95%), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich).
- δ-valerolactona (≥99%), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).

### 3.1.4. Monosacáridos, disacáridos y polioles derivados de su hidrogenación

- D-arabinosa (>98%), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-arabitol (≥99%), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (Alfa Aesar).
- L-arabitol (≥98%), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich).
- Celobiosa (≥98%), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (Acros Organics).
- Celobitol (>95%), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> (Biosynth Carbosynth).
- D-fructosa (≥99%), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).
- Galactitol (≥99%), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-galactosa (≥99%), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).
- 1-O-(α-Glucopiranosil)-D-manitol (≥98%), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> (Santa Cruz Biotechnology).
- D-glucosa (≥99,5%), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).
- Isomaltitol (≥98%), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> (Santa Cruz Biotechnology).
- Lactitol (99%), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> (Sigma-Aldrich).
- Lactosa (>99%), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-lixosa (99%), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-maltosa (≥99%), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-manitol (≥98%), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-manosa (≥99%), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-ribosa (≥99%), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich).
- Ribitol (≥99%), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich).
- D-sacarosa (≥99,5%), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (Scharlau).
- D-sorbitol (≥98%), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich).
- Tetrahidofurano (≥99,9%), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (Sigma-Aldrich).
- Xilitol (≥99%), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (Acros Organics).
- D-xilosa (≥99%), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (Acros Organics).

### 3.1.5. Otros reactivos

- Agua desionizada, Milli-Q, H<sub>2</sub>O. Conductividad < 0,1 μS/cm.
- Ácido fluorhídrico, HF. Disolución acuosa al 48 % (Scharlau).
- Ácido sulfúrico (95-98%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Scharlau).
- Aire (≥99,5%), envasado en botella de acero con una presión de 200 bar (Praxair).
- Dimetilglioxima (≥99%), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).
- Dioxano (≥99,5%), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).

- Helio ( $\geq 99,5\%$ ), He, envasado en botella de acero con una presión de 200 bar (Praxair).
- Hidrógeno ( $\geq 99,5\%$ ), envasado en botella de acero con una presión de 200 bar (Praxair).
- Nitrógeno ( $\geq 99,5\%$ ),  $N_2$ , envasado en botella de acero con una presión de 200 bar (Praxair).
- Solución patrón de aluminio para ICP. Solución 1000 mg/L en ácido nítrico (2%) (Scharlau).
- Solución patrón de hierro para ICP. Solución 1000 mg/L en ácido nítrico (2%) (Scharlau).
- Solución patrón de níquel para ICP. Solución 1000 mg/L en ácido nítrico (2%) (Scharlau).
- Solución patrón de molibdeno para ICP. Solución 1000 mg/L en ácido nítrico (2%) (Scharlau).

### 3.2. Técnicas de caracterización de catalizadores

Los catalizadores comerciales se han caracterizado para determinar sus propiedades físico-químicas iniciales y tras los ensayos de transferencia catalítica de hidrógeno. De este modo es posible correlacionar su actividad catalítica y su estabilidad con sus propiedades iniciales y con la evolución de las mismas tras ser empleados en reacción.

#### 3.2.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

El análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se emplea para determinar grupos funcionales presentes en el catalizador usado e identificar compuestos retenidos tras la reacción. La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca longitudes de onda,  $\lambda$ , entre 0,7 y 1.000  $\mu\text{m}$ . Esta región se divide a su vez en infrarrojo lejano (NIR,  $\lambda = 0,7\text{-}2,5 \mu\text{m}$ , o un número de ondas,  $\omega$ , entre 14.300 y 4.000  $\text{cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio (MIR,  $\lambda = 2,5\text{-}25 \mu\text{m}$ ,  $\omega = 4.000\text{-}400 \text{cm}^{-1}$ ) e infrarrojo lejano (FIR,  $\lambda = 25\text{-}1.000 \mu\text{m}$ ,  $\omega = 400\text{-}10 \text{cm}^{-1}$ ).

La espectroscopía infrarroja es sensible a la presencia de grupos funcionales de una molécula, por lo que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro



infrarrojo, que consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja medida en función del número de ondas. Las bandas de absorción observadas en el espectro infrarrojo de un compuesto corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos de la molécula. Puesto que cada molécula es una combinación única de átomos y enlaces, el espectro infrarrojo es característico de cada compuesto, por lo tanto, es una herramienta muy útil en análisis cualitativo.

Esta técnica se ha empleado para analizar muestras sólidas en el espectro infrarrojo medio ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Para cada análisis se han preparado pastillas de KBr mediante prensado que se han analizado con un equipo FTIR VARIAN Excalibur Series 3100 – UMA 600.

### 3.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Con el objetivo de determinar las causas de desactivación del catalizador usado se ha realizado el análisis de las propiedades texturales de los catalizadores empleados antes y después de reacción mediante análisis de adsorción/desorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  (77 K). Los análisis se han desarrollado en un equipo Micromeritics Tristar 3000 y han permitido determinar la superficie específica.

Antes de cada análisis las muestras son desgasificadas para eliminar otros compuestos adsorbidos de acuerdo con el siguiente programa:

- Rampa de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $250^\circ\text{C}$ .
- Mantenimiento de 180 minutos.

Desgasificadas las muestras, se enfrían a 77 K, y a temperatura constante se ponen en contacto con el adsorbato variando la presión parcial para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ( $P/P_0 = 0,99$ ). A continuación, se reduce la presión relativa mediante vacío para llevar a cabo la desorción.

De este modo se obtienen las isotermas de adsorción y desorción con las que se calculará la superficie específica del catalizador siguiendo el método BET (Brunauer, Emmett y Teller).

### 3.2.3. Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES)

Para determinar la composición química de los catalizadores, antes y después de su uso, y la presencia de metales en el medio de reacción se

ha empleado la técnica de espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES).

El fundamento de la técnica consiste en la excitación de los átomos presentes en la muestra mediante un plasma de argón capaz de alcanzar una temperatura próxima a los 10.000 K para asegurar la completa atomización de la muestra que se encuentra en estado líquido. Al volver a su estado fundamental, cada átomo emite una longitud de onda característica con una intensidad proporcional a la concentración del elemento.

Los análisis de muestras líquidas del medio de reacción no requieren un tratamiento previo, pero en el caso de catalizadores sólidos es necesario realizar una digestión ácida. Para este proceso se utiliza 0,1 g de muestra que se trata con una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico. La cuantificación del aluminio, hierro, cromo, molibdeno y níquel se realiza con la preparación previa de un calibrado hecho en el intervalo adecuado a partir de la disolución patrón certificada para análisis de emisión óptica. El equipo usado en este análisis es VARIAN VISTA-AX CCD Simultaneous ICP-AES.

### 3.2.4. Análisis elemental (CHONS)

El análisis elemental CHONS, determina las cantidades de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Para ello se ha utilizado un equipo Elemental Vario EL III. En esta investigación, el análisis elemental de los catalizadores usados ha permitido cuantificar el contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno presentes en el catalizador usado para identificar el tipo de compuestos depositado.

El método consiste en la combustión instantánea de las muestras a 1150 °C, empleando oxígeno y helio como gas portador. Los diferentes gases de combustión ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$ ) son transportados mediante el gas portador a un tubo de reducción y después se separan selectivamente en una columna para ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que muestra una señal proporcional a la concentración de los componentes individuales de la mezcla. El equipo empleado es un analizador elemental CHONS modelo Vario EL III de Elementar Analysensysteme GMBH.

### 3.2.5. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. La termogravimetría proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas, es decir, cambios químicos con la temperatura a una velocidad controlada en una atmósfera determinada, lo que se conoce como análisis térmico dinámico.

Con este análisis se obtiene información sobre la estabilidad térmica de la muestra y se puede determinar la cantidad de materia adsorbida en el catalizador durante la reacción. La derivada de ATG aporta información adicional que permite relacionar las pérdidas o ganancias de peso con una temperatura concreta característica de cada compuesto.

Para llevar a cabo estos análisis se ha empleado un equipo Mettler Toledo DSC-TGA. Las condiciones de los ensayos han sido 100 mL/min de aire o nitrógeno con una rampa de temperatura de 5°C/min y en un rango de 40 a 1.000 °C.

## 3.3. Ensayos catalíticos

La actividad catalítica de los diferentes catalizadores comerciales del tipo níquel Raney se ha evaluado en reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno bajo diferentes condiciones de operación con el objetivo de maximizar la conversión de los diferentes sustratos estudiados y el rendimiento a polioles. A continuación, se describen las instalaciones experimentales utilizadas y los procedimientos operativos seguidos para llevar a cabo los diferentes tipos de ensayos. Asimismo, se detallan todos los ensayos catalíticos realizados y las diferentes condiciones de operación empleadas.

### 3.3.1. Instalaciones experimentales

En este apartado se describen con detalle las diferentes instalaciones empleadas en el desarrollo de la presente tesis doctoral

#### I. Ensayos catalíticos en discontinuo

La instalación experimental en la que se han desarrollado las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno en discontinuo es un reactor de acero inoxidable de 100 mL de capacidad de la marca Autoclave Engineers (Parker) como el que se muestra en la Figura 3-1.

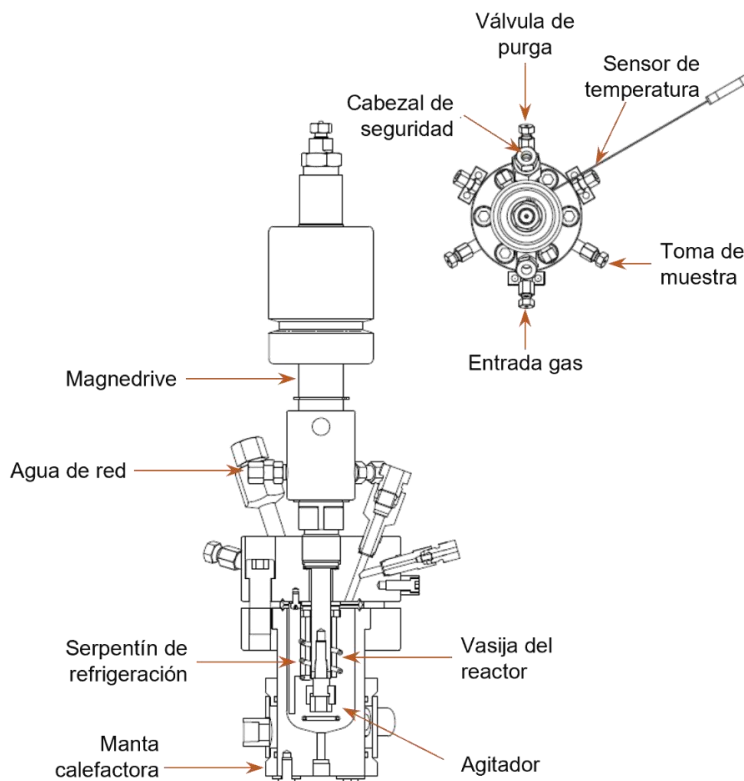


Figura 3-1. Esquema del reactor autoclave empleado para ensayos catalíticos en discontinuo.

El equipo cuenta con un sistema de agitación magnética con correa accionada por motor (MAG075 MagneDrive® II Series) conectado a un agitador de tipo turbina con seis palas planas que permite establecer una velocidad de giro de hasta 3300 rpm y cuenta con un sistema de refrigeración con agua de red para evitar el sobrecalentamiento de imanes y rodamientos. El reactor dispone de una manta calefactora que se acopla al vaso del reactor y se encuentra conectada a un controlador digital. La presión interna se controla mediante un manómetro que permite medir presiones de hasta 25 bar. Como se puede ver en la Figura 31, el reactor, además, posee una serie de válvulas que permiten la entrada de gas, la purga del sistema, la toma de muestra y la adición de reactivos.

## II. Ensayos catalíticos en continuo

Las reacciones realizadas en condiciones de flujo continuo se han desarrollado en los laboratorios del Instituto de Catálisis y Petroquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC) como

resultado de una colaboración con varios investigadores de esta institución en el ámbito de proyecto RTI2018-094918-B-C42 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y de la red BIOTRES-CM P2018/EMT-4344 (Comunidad de Madrid). La instalación empleada consiste en un reactor tubular de lecho fijo equipado con una bomba dosificadora de HPLC para la alimentación de los reactivos, un horno eléctrico para el control de la temperatura, una válvula de contrapresión de 50 bar situada a la salida y un depósito de almacenamiento de líquido a alta presión para la recogida de los productos de reacción. Asimismo, la instalación cuenta con un sistema de válvulas que permiten la entrada de gas, la purga del reactor y la toma de muestras.

La Figura 3-2 muestra de manera esquematizada el sistema empleado para la realización de los ensayos de transferencia catalítica de hidrógeno con flujo en continuo.

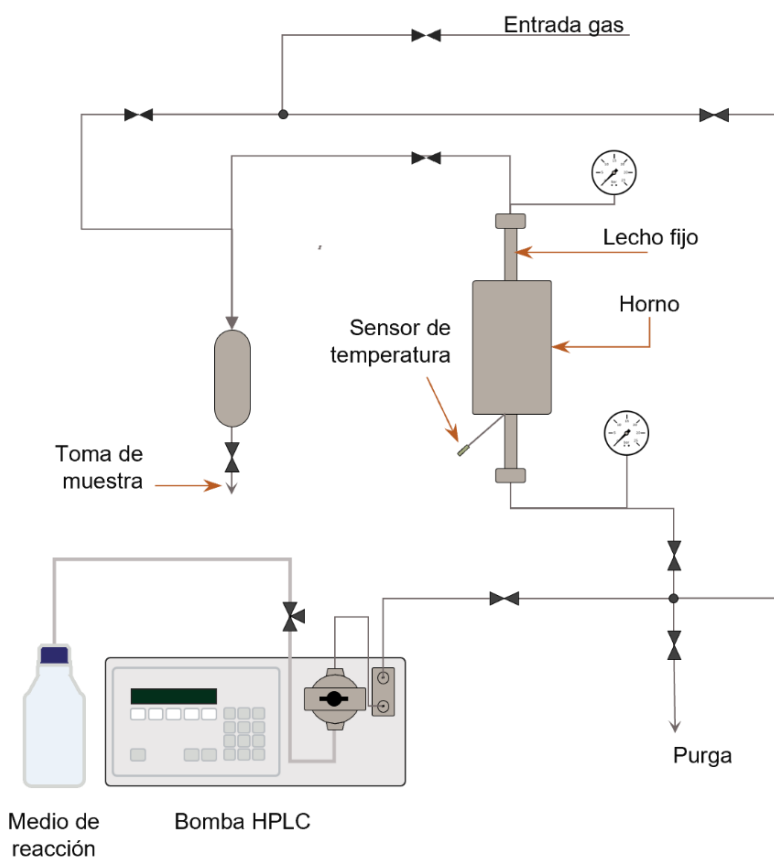


Figura 3-2. Esquema simplificado del reactor de lecho fijo empleado en los ensayos de transferencia catalítica de hidrógeno en continuo.

### 3.3.2. Procedimientos operativos

A continuación, se describe el procedimiento seguido en los ensayos realizados en las instalaciones anteriormente descritas.

#### I. Ensayos catalíticos en discontinuo

El procedimiento seguido en los ensayos catalíticos en discontinuo se inicia introduciendo los reactivos, el catalizador, el disolvente y/o el donante de hidrógeno en el vaso del reactor. A continuación, la mezcla se desgasifica en ultrasonidos con flujo de helio durante 15 min para minimizar la concentración de oxígeno en el medio de reacción, ya que interferiría en el mecanismo de transferencia de hidrógeno. Posteriormente, el vaso que contiene la mezcla desgasificada se atornilla al reactor, asegurando estanqueidad, y se purga el aire que queda retenido en el interior del sistema introduciendo una corriente de nitrógeno (inertización del medio). Después, se activa la agitación a 500 rpm durante 10 minutos para asegurar una buena homogenización de la mezcla. En ese momento se establece el tiempo cero de reacción y se conecta el sistema de calefacción, activando el programa de temperatura deseado. Durante el transcurso de la reacción se toman muestras periódicamente para evaluar el progreso de la misma en función del tiempo. En una reacción tipo se preparan 100 ml de una disolución 90 mM de glucosa en el dador de hidrógeno (que también actúa como disolvente) y se emplea una relación másica azúcar:catalizador níquel Raney de 1:1. Tras la desgasificación con helio, la mezcla se calienta hasta 130 °C y se toman muestras trascurridos 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos de reacción para el análisis de los productos obtenidos.

Todos los experimentos realizados de acuerdo a este procedimiento, así como las condiciones de reacción empleadas en cada caso se detallan en el apartado 3.3.3.I. (Tabla 3-1 a Tabla 3-15).

#### II. Ensayos catalíticos en continuo

En cuanto a las reacciones de flujo en continuo, el procedimiento es el siguiente: se carga el catalizador empleado en un tubo de acero inoxidable de 1/4" a la altura adecuada ubicándolo entre perlas de sílice y una fina capa de lana de vidrio (para asegurar que la mezcla de reacción alcanza la temperatura de operación antes de entrar en contacto con el catalizador). A continuación, se coloca el tubo de acero dentro del horno y se conecta con la entrada y salida de flujo. Una vez que se establece la presión deseada y la temperatura de reacción en el interior del lecho fijo, la

mezcla sustrato-dador de hidrógeno comienza a bombearse a través del mismo, estableciendo este momento como tiempo cero de reacción. Posteriormente, se toman muestras periódicamente del depósito de almacenamiento para su posterior análisis. En un ensayo típico de flujo en continuo se prepara una disolución 90 mM de glucosa en el dador de hidrógeno (que actúa como disolvente) y se bombea empleando un caudal de 0,02 mL/min al interior del reactor de lecho fijo cargado con 0.5 g de catalizador Raney-níquel y que se encuentra a 6 atm y 110 °C. Estas condiciones de operación se mantienen, al menos, 200 h. Durante este periodo se va acumulando la corriente de salida del reactor en el depósito de almacenamiento de líquidos (ver Figura 32) y se recoge cada 10-12 h para el análisis de los productos obtenidos.

Los diferentes experimentos realizados de acuerdo con este procedimiento y las condiciones de operación empleadas en cada caso se detallan en el apartado 3.3.3.I (Tabla 3-16).

### 3.3.3. Ensayos catalíticos

En el siguiente apartado se detallan, en función de la variable estudiada, las condiciones de reacción de los diferentes ensayos de transferencia catalítica de hidrógeno llevados a cabo en la presente investigación.

#### I. Ensayos catalíticos en discontinuo

##### a) Efecto del dador de hidrógeno

Tabla 3-1. Estudio comparativo de diferentes disolventes en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno.

Condiciones de reacción: 130 °C, 500 rpm, glucosa 90 mM,  
catalizador:glucosa = 1:1 (m:m) (a 150 °C)

Reacción	Disolvente	Catalizador
1 <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O	Raney níquel 2800
2	Metanol	Raney níquel 2800
3	Etanol	Raney níquel 2800
4	1-propanol	Raney níquel 2800

## Metodología

Reacción	Disolvente	Catalizador
5	2-propanol	Raney níquel 2800
6	1-butanol	Raney níquel 2800
7	2-butanol	Raney níquel 2800

### b) Efecto de la concentración de alcohol de sacrificio

Tabla 3-2. Estudio comparativo de diferentes mezclas de disolventes en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno.

Condiciones de reacción: 130 °C, 500 rpm, glucosa 90 mM,  
catalizador:glucosa = 1:1 (m:m)

Reacción	Disolvente	Codisolvente (%Vol.)	Catalizador
4	1-propanol	-	Raney níquel 2800
5	1-propanol	THF (90)	Raney níquel 2800
6	1-propanol	THF (50)	Raney níquel 2800
1	-	H <sub>2</sub> O (100)	Raney níquel 2800
7	EtOH	H <sub>2</sub> O (75)	Raney níquel 2800
8	EtOH	H <sub>2</sub> O (50)	Raney níquel 2800
9	EtOH	H <sub>2</sub> O (25)	Raney níquel 2800
10	EtOH	H <sub>2</sub> O (8)	Raney níquel 2800
11	EtOH	-	Raney níquel 2800

### c) Evaluación de la carga de catalizador

Tabla 3-3. Estudio de la influencia de la carga de catalizador en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno con el empleo de etanol como disolvente.

Condiciones de reacción: 150 °C, 500 rpm, 90 mM

Reacción	catalizador:glucosa (m:m)	Catalizador
8	1:8	Raney níquel 2800



Reacción	catalizador:glucosa (m:m)	Catalizador
9	1:4	Raney níquel 2800
10	1:2	Raney níquel 2800
11	1:1	Raney níquel 2800
12	2:1	Raney níquel 2800

## d) Evaluación de la temperatura de reacción

Tabla 3-4. Estudio de la influencia de la temperatura en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno para la obtención de sorbitol empleando etanol como disolvente.  
Condiciones de reacción: 500 rpm, 90 mM

Reacción	Temperatura (°C)	catalizador:glucosa (m:m)	Catalizador
13	130	-	-
14	150	-	-
15	170	-	-
16	190	-	-
17	130	1:8	Raney níquel 2800
18	150	1:8	Raney níquel 2800
19	170	1:8	Raney níquel 2800
20	190	1:8	Raney níquel 2800
21	130	1:1	Raney níquel 2800
22	150	1:1	Raney níquel 2800
23	170	1:1	Raney níquel 2800
24	190	1:1	Raney níquel 2800

## Metodología

---

### e) Estudio de estabilidad del catalizador

Tabla 3-5. Estudio de la reutilización del catalizador en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno con etanol como disolvente (92%).

Condiciones de reacción: 500 rpm, 90 mM, catalizador:glucosa = 1:4 (m:m)  
<sup>a</sup>Glucosa:ácido glucónico = 10:1 (mol:mol)

Reacción	Temperatura (°C)	Catalizador
25	150	Raney níquel 2800
26	150	Raney níquel 2800
27	150	Raney níquel 2800
28 <sup>a</sup>	150	Raney níquel 2800

### f) Estudio comparativo de sustratos C6

Tabla 3-6. Estudio comparativo de diferentes sustratos en la reacción de hidrogenación de fructosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno.

Condiciones de reacción: 150 °C, 500 rpm, 90 mM, catalizador:sustrato = 1:1 (m:m)

Reacción	Sustrato	Catalizador
29	Glucosa	Raney níquel 2800
30	Fructosa	Raney níquel 2800
31	Manosa	Raney níquel 2800

### g) Estudio del efecto del metal promotor

Tabla 3-7. Estudio del comparativo del efecto del metal promotor en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol en etanol.

Condiciones de reacción: 150 °C, 500 rpm, 90 mM, catalizador: sustrato = 1:1 (m:m)

Reacción	Promotor	Catalizador
32	-	A-5000
33	Mo	A-7063
34	Fe-Cr	A-4000

## h) Estudio comparativo de diferentes dioles

Tabla 3-8. Estudio de comparativo del efecto de diferentes dioles como dadores de hidrógeno en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol.  
Condiciones de reacción: 130 °C, 500 rpm, 90 mM catalizador:sustrato = 1:1 (m:m)

Reacción	Disolvente	Catalizador
35	1,2-etanodiol	A-5000
36	Glicerol	A-5000
37	1,3-propanodiol	A-5000
38	1,4-butanodiol	A-5000
39	1,5-pentanodiol	A-5000
40	1,2-propanodiol	A-5000
41	1,2-butanodiol	A-5000
42	1,2- pentanodiol	A-5000
43	1,3-butanodiol	A-5000
44	2,3-butanodiol	A-5000

## i) Estudio del efecto del metal promotor

Tabla 3-9. Estudio del comparativo del efecto de diferentes metales promotores y de la concentración de glucosa en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol con 1,4-butanodiol como disolvente.  
Condiciones de reacción: 130 °C, 500 rpm, 100 mL, catalizador: sustrato = 1:1 (m:m)

Reacción	Concentración de glucosa (mM)	Promotor	Catalizador
45	90	-	A-5000
46	90	Mo	A-7063
47	90	Fe-Cr	A-4000
48	360	-	A-5000
49	360	Mo	A-7063
50	360	Fe-Cr	A-4000

## Metodología

---

### j) Estudio del efecto de la temperatura de reacción

Tabla 3-10. Estudio del efecto de la temperatura la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol en presencia de 1,4-butanodiol como disolvente y del catalizador dopado con molibdeno.

Condiciones de reacción: 500 rpm, 90 mM, catalizador:sustrato = 1:1 (m:m)

Reacción	Temperatura (°C)	Catalizador
46	130	A-7063
51	110	A-7063
52	90	A-7063
53	70	A-7063

### k) Estudio comparativo de diferentes sustratos

Tabla 3-11. Estudio comparativo de diferentes sustratos en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno para la obtención de polioles en presencia de 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno.

Condiciones de reacción: 90 °C, catalizador:sustrato =1:1 (m:m), catalizador: 1,65 g.

Reacción	Sustrato	Catalizador
54	Glucosa	Raney níquel 4200
55	Fructosa	Raney níquel 4200
56	Manosa	Raney níquel 4200
57	Xilosa	Raney níquel 4200
58	Arabinosa	Raney níquel 4200
59	Ribosa	Raney níquel 4200
60	Lixosa	Raney níquel 4200
61	Celobiosa	Raney níquel 4200
62	Maltosa	Raney níquel 4200
63	Sacarosa	Raney níquel 4200
64	Lactosa	Raney níquel 4200

## l) Estudio de hidrólisis de la celobiosa

Tabla 3-12. Efecto de la temperatura en la reacción de hidrólisis de la celobiosa.

Condiciones de reacción: [celobiosa] = 45 mM,  
catalizador: sustrato = 2:1 (m:m), 100 mL 1,4-BDO (5% H<sub>2</sub>O)

Reacción	Temperatura (°C)	Catalizador
65	130	Amberlyst 70
66	110	Amberlyst 70
67	90	Amberlyst 70

Tabla 3-13. Efecto de la concentración de agua en la reacción de hidrólisis de la celobiosa.

Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C; [celobiosa] = 45 mM;  
catalizador: sustrato = 2:1 (m:m), 100 mL 1,4-BDO (5-25% H<sub>2</sub>O)

Reacción	H <sub>2</sub> O (% vol.)	Catalizador
66	5	Amberlyst 70
68	15	Amberlyst 70
69	25	Amberlyst 70

Tabla 3-14. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de hidrólisis de la celobiosa.

Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C; [celobiosa] = 45 mM;  
100 mL 1,4-BDO (15% H<sub>2</sub>O)

Reacción	Sustrato	Catalizador
68	2:1	Amberlyst 70
70	1,5:1	Amberlyst 70
71	1:1	Amberlyst 70

## m) Estudio de hidrogenación hidrolítica de la celobiosa

Tabla 3-15. Influencia de las condiciones de reacción en la hidrogenación hidrolítica de la

celobiosa. Condiciones de reacción: [celobiosa] = 45 mM;  
níquel Raney:celobiosa = 1:1 (m:m); 100 mL 1,4-BDO.

Reacción	resina:sustrato (m:m)	H <sub>2</sub> O (% vol.)	Temperatura (°C)
72	2:1	5	90
73	1,5:1	15	110

### II. Ensayos catalíticos en continuo

#### n) Estudio de la reacción en continuo

Tabla 3-16. Estudio de la estabilidad del catalizador en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol con el empleo de 1,4-butanodiol como disolvente y condiciones de flujo continuo. Condiciones de reacción: 90 mM, catalizador: 0,5 g.

Reacción	Promotor	Catalizador
74	-	A-5000
75	Mo	A-7063

### 3.4. Análisis de productos de reacción

Los reactivos y productos implicados en las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno estudiadas se han analizado y cuantificado mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Para establecer y verificar los mecanismos de reacción que tienen lugar durante la transformación de diferentes sustratos empleando varios tipos de dadores de hidrógeno también se han identificado productos mediante cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (GC-MS y LC-MS).

En todos los procesos estudiados, la evaluación de los resultados catalíticos se ha llevado a cabo mediante la cuantificación de los siguientes parámetros de reacción: conversión del reactivo ( $x_i$ ) y rendimiento a un producto ( $y_j$ ).

- Conversión del reactivo  $i$  ( $x_i$ ):

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

- Rendimiento del reactivo  $i$  al producto  $j$  ( $y_j$ ):

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

#### 3.4.1. Cuantificación de compuestos mediante cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC)

La cuantificación de la conversión de glucosa y otros sustratos ensayados y el rendimiento a los diferentes productos de reacción se llevó

a cabo mediante cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC), empleando un equipo modelo Agilent 1260 Infinity Instrument con detector ELS y equipado con una columna cromatográfica Hi-Plex Ca de dimensiones: 300 x 7,7 mm y 8  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula que opera a una temperatura de 80 °C. La fase móvil empleada es H<sub>2</sub>O de calidad Milli-Q con un caudal de 0,6 mL·min<sup>-1</sup>.

El análisis de las muestras de reacción requiere un tratamiento previo para poder ser analizadas mediante HPLC. Es sabido que una de las principales causas de desactivación del catalizador níquel Raney es la lixiviación de níquel al medio de reacción. Si existen especies metálicas disueltas en la muestra a analizar, estas contaminan y dañan la columna, por lo que es necesario eliminarlas para evitar su deterioro. Con este objetivo las muestras de reacción se preparan por dilución 1:1, donde un 50% vol. corresponde a la muestra directamente tomada del medio de reacción y filtrada, y el otro 50% vol. es una disolución de dimetilglioxima en etanol (0,01 g/mL). La dimetilglioxima es un compuesto orgánico no soluble en agua que se emplea en química analítica para la determinación cuantitativa de níquel o acero. Si la muestra diluida con la disolución de dimetilglioxima contiene especies de níquel, estas interaccionan creando un complejo de dimetilglioxima de níquel de color rosa que precipita y se elimina mediante filtrado. De este modo se asegura que no existen especies metálicas en la muestra que puedan dañar la columna y acortar su vida útil.

La identificación de los compuestos se ha realizado considerando el tiempo de retención de los patrones comerciales analizados en las mismas condiciones que las muestras de reacción. La cuantificación de los diferentes reactivos y productos se ha llevado a cabo a partir de un calibrado de los compuestos puros comerciales. El rango de concentraciones evaluado para las curvas de calibrado se ha elegido de acuerdo con las cantidades máximas que pueden obtenerse en los ensayos realizados. Los distintos calibrados para todos los compuestos analizados se muestran en la Tabla 3-17.

Tabla 3-17. Relación de tiempos de retención y curvas de calibrado para los compuestos analizados mediante HPLC.

Compuesto	t <sub>R</sub> (min)	Calibrado	y(x=0)	R <sup>2</sup>
<b>Glucosa</b>	13,1	C(mg/mL)=(6,60·10 <sup>-4</sup> )·Área	2,53	0,999
<b>Fructosa</b>	16,9	C(mg/mL)=( 9,95·10 <sup>-4</sup> )·Área	2,54	0,999

## Metodología

Compuesto	$t_R$ (min)	Calibrado	$y(x=0)$	$R^2$
Sorbitol	27,4	$C(\text{mg/mL})=(6,57 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	2,38	0,999
Manosa	15,0	$C(\text{mg/mL})=(12,3 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	0,97	0,993
Manitol	21,9	$C(\text{mg/mL})=(12,4 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	0,68	0,997
Galactosa	14,7	$C(\text{mg/mL})=(7,08 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,54	0,993
Galactitol	26,0	$C(\text{mg/mL})=(6,21 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	0,38	0,998
Xilosa	14,5	$C(\text{mg/mL})=(16,0 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,76	0,995
Xilitol	26,5	$C(\text{mg/mL})=(12,4 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,88	0,998
Arabinosa	16,8	$C(\text{mg/mL})=(12,8 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	0,96	0,999
Arabitol	22,1	$C(\text{mg/mL})=(8,54 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,76	0,996
Lixosa	17,0	$C(\text{mg/mL})=(12,5 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,76	0,998
Lixitol	22,0	$C(\text{mg/mL})=(7,28 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,56	0,994
Ribosa	28,8	$C(\text{mg/mL})=(62,5 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,55	0,999
Ribitol	18,3	$C(\text{mg/mL})=(8,09 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,02	0,997
Lactosa	11,8	$C(\text{mg/mL})=(6,81 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,05	0,998
Lactitol	15,4	$C(\text{mg/mL})=(8,76 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,04	0,996
Celobiosa	11,1	$C(\text{mg/mL})=(8,31 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,42	0,998
Celobitol	13,7	$C(\text{mg/mL})=(9,51 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,92	0,998
Maltosa	11,3	$C(\text{mg/mL})=(5,69 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,76	0,993
Maltitol	16,3	$C(\text{mg/mL})=(6,54 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,43	0,996
Sacarosa	11,3	$C(\text{mg/mL})=(7,82 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,26	0,998
Glucomanitol	14,4	$C(\text{mg/mL})=(9,04 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	1,19	0,998
Glucosorbitol	16,9	$C(\text{mg/mL})=(14,0 \cdot 10^{-4}) \cdot \text{Área}$	0,31	0,997

Cabe mencionar que con el tipo de detector empleado (ELS) no se obtiene un ajuste lineal para todo el rango de concentraciones estudiado y a bajas concentraciones es necesario hacer un ajuste exponencial. Es por este motivo por el que los calibrados recogido en la Tabla 3-17 no cruzan el punto de intersección 0,0.



### 3.4.2. Identificación de compuestos por cromatografía de gases (GC)

El cromatógrafo de gases utilizado para la identificación de productos de reacción es un equipo VARIAN modelo 3800 equipado con un detector de ionización de llama (FID).

Se han analizado mediante GC los productos de ciertas reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno que no pueden ser identificados mediante HPLC y que son relevantes para verificar los mecanismos de reacción propuestos cuando se emplean diferentes agentes dadores de hidrógeno. Los análisis de cromatografía de gases se han llevado a cabo trabajando con diferentes columnas, en función del tipo de muestra analizada.

Aquellas muestras que contenían agua se han analizado en las condiciones recogidas en la Tabla 3-18 con una columna capilar Agilent CP-Wax 57 CB de 50 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de película (DF).

Tabla 3-18. Condiciones de análisis mediante cromatografía de gases (Wax 57 CB).

<b>Temperatura del inyector</b>	200 °C
<b>Programa de temperatura del horno</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>i. T = 35 °C durante 5 min</li> <li>ii. Calentamiento hasta 210 °C a 5 °C/min</li> <li>iii. T = 210 °C durante 10 min</li> </ul>
<b>Caudal de gas por columna</b>	1,5 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Relación de split</b>	1:30
<b>Temperatura del detector</b>	210 °C
<b>Caudal de aire</b>	300 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Caudal de H<sub>2</sub></b>	30 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Caudal de make-up</b>	30 mL·min <sup>-1</sup>

El resto de muestra han analizado según las condiciones de la Tabla 3-19 con una columna capilar Agilent CP-Wax 52 CB de 50 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de película (DF).

## Metodología

---

Tabla 3-19. Condiciones de análisis mediante cromatografía de gases (Wax 52 CB).

---

<b>Temperatura del inyector</b>	230 °C
	i. T = 50 °C durante 1 min
	ii. Calentamiento hasta 100 °C a 20 °C/min
<b>Programa de temperatura del horno</b>	iii. Calentamiento hasta 140 °C a 40 °C/min
	iv. Calentamiento hasta 170 °C a 10 °C/min
	v. Calentamiento hasta 230 °C a 40 °C/min
	vi. T = 230 °C durante 5 min
<b>Caudal de gas por columna</b>	1,5 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Relación de split</b>	1:100
<b>Temperatura del detector</b>	250 °C
<b>Caudal de aire</b>	300 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Caudal de H<sub>2</sub></b>	30 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Caudal de make-up</b>	30 mL·min <sup>-1</sup>

---

Las muestras se inyectaron tras la filtración y adición de dioxano como patrón externo (42 µL/mL). La cantidad inyectada en todos los casos fue de 1 µL.

### 3.4.3. Identificación de compuestos por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)

Con el objetivo de identificar compuestos desconocidos y determinar los posibles mecanismos de reacción se han analizado algunas de las muestras mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de espectrometría de masas.

El equipo empleado para este análisis es un cromatógrafo de gases Bruker 450GC equipado con un inyector automático Bruker CP 8400. La columna de cromatografía empleada fue el modelo Stabilwax-MS de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y 0,25 µm de espesor de película (DF). El espectrómetro de masas acoplado al cromatógrafo es un modelo de triple cuádruplo Bruker 320-MS operando en el modo de impacto de

electrones (IE). La adquisición y procesamiento de datos se ha llevado a cabo mediante el software Bruker Ms Workstation v7.

En la Figura 3-3 se muestra un ejemplo de cromatograma obtenido mediante GC-MS correspondiente a una reacción de transferencia catalítica de hidrógeno empleando 1,4-butanodiol como agente de sacrificio, este análisis ha permitido establecer la ruta de conversión que sigue en presencia de níquel Raney.

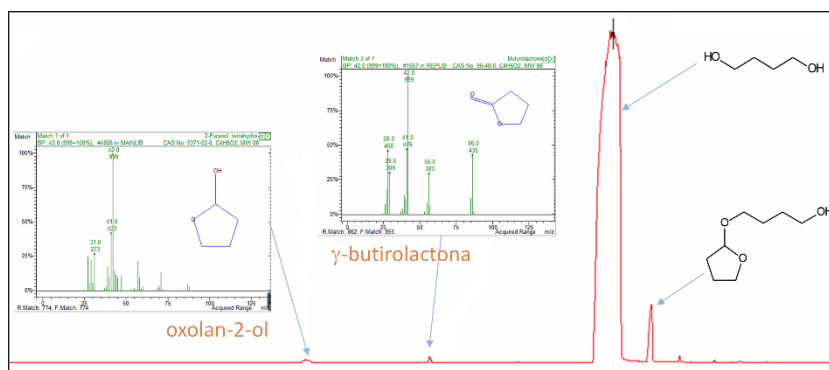


Figura 3-3. Cromatograma obtenido mediante GC-MS correspondiente a un ensayo catalítico de hidrogenación de glucosa empleando 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno.

#### 3.4.4. Identificación de compuestos por cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS)

Para identificar otros productos derivados de reacciones secundarias y establecer adecuadamente los posibles mecanismos de reacciones se han analizado algunas de las muestras mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas.

El equipo empleado en este análisis ha sido un cromatógrafo de líquidos de ultra alta resolución Bruker UHPLC-HESI-MS con sonda de ionización por electrospray calentado con aislamiento por vacío (VIP) acoplada a un detector triple cuádruplo EVOQ ELITE y una columna Intensity Solo 2 C18 de dimensiones 100 mm x 2,1 mm de Bruker. El espectrofotómetro de masas acoplado al cromatógrafo de líquidos es el mismo el que se emplea en el análisis de muestras mediante GC-MS.



**Capítulo I**  
**Conversión de D-glucosa en presencia de**  
**alcoholes de cadena corta**

---



El sorbitol es el producto obtenido de la hidrogenación de la glucosa. Se trata de un alcohol de azúcar o poliol que encuentra aplicación en la industria alimentaria, cosmética o farmacéutica. Este compuesto es considerado una de las diez moléculas plataforma derivadas de la biomasa con mayor potencial para la obtención de productos de alto valor añadido,<sup>54</sup> por lo que su síntesis ha despertado el interés de un numeroso grupo de investigadores en catálisis y valorización de la biomasa. Junto con el sorbitol, el grupo de moléculas plataforma incluye también los derivados de su deshidratación como la isosorbida, un diol muy rígido precursor de biopolímeros de elevada resistencia mecánica y rigidez; o los provenientes de la reacción de hidrogenólisis, como el etilenglicol; o de la condensación retro-aldólica de los polioles, como el ácido láctico.

A escala industrial,<sup>230</sup> el sorbitol se produce por hidrogenación catalítica del grupo carbonilo de la glucosa a elevadas presiones, lo que conlleva un alto consumo energético, debido a la necesidad de presurizar un gas como el hidrógeno, y un inconveniente desde el punto de vista ambiental. Así mismo, la presurización de un gas como el hidrógeno, que es un potente combustible, entraña una serie de consideraciones desde el punto de vista de la seguridad que hace complejo llevar estos procesos a escala industrial y, una vez escalados, su modificación para optimizar el funcionamiento. Como alternativa a los procesos convencionales de

hidrogenación, en el presente trabajo de investigación se plantea la transferencia catalítica de hidrógeno para alcanzar resultados similares a los obtenidos en las rutas convencionales, en este caso sin requerir hidrógeno molecular y bajo condiciones de operación suaves. La transferencia catalítica de hidrógeno presenta una serie de notables ventajas sobre la hidrogenación convencional, como son sus condiciones de operación moderadas y la ausencia de hidrógeno como reactivo, lo que simplifica el proceso desde el punto de vista de la seguridad. Además, existe un número elevado de dadores de hidrógeno que puedan ser empleados. Así, por ejemplo, en este estudio se emplean dadores de hidrógeno que puedan ser obtenidos fácilmente a partir de la biomasa lignocelulósica. De este modo es posible mantener el carácter renovable del proceso y hacerlo más sostenible. Por otro lado, en la transferencia catalítica de hidrógeno se utilizan catalizadores basados en metales nobles, pues se precisa de una elevada actividad catalítica tanto para facilitar los procesos de deshidrogenación del agente dador de hidrógeno (o agente de sacrificio), como de hidrogenación de la molécula de sustrato seleccionado (en este caso azúcares). No obstante, este tipo de catalizadores basados en metales nobles tiene como principal inconveniente su elevado precio, que representa una importante barrera en la economía del proceso. De este modo, el estudio de catalizadores de transferencia catalítica de hidrógeno basado en metales no nobles, de un precio significativamente menor, es un aspecto que ha cobrado mucha relevancia. Entre las diferentes opciones, el empleo de catalizadores basados en níquel es un área que ha recibido poca atención. El níquel, un metal del grupo VIIIb, es utilizado comúnmente en la hidrogenación selectiva, no tanto así en transferencia catalítica de hidrógeno donde ha sido poco estudiado. El desarrollo de procesos de transferencia catalítica de hidrógeno basados en este metal, haciendo uso de dadores de hidrógeno renovables, podría hacer de la ruta propuesta para la obtención de polioles de azúcares una alternativa técnica, económica y ambientalmente más interesante frente a los procesos industriales actuales.

En este capítulo se incluyen los principales resultados obtenidos en la producción de sorbitol a partir de glucosa, utilizando catalizadores comerciales de tipo níquel Raney y en ausencia de hidrógeno molecular. Este estudio comprende, en primer lugar, la evaluación de la capacidad de autorreducción de la glucosa en medio acuoso. Esta alternativa implica la desproporción de la glucosa para producir un ácido (o éster) y un alcohol, siendo estos el ácido glucónico (o gluconolactona), y el sorbitol, respectivamente. Posteriormente, se desarrolla la reacción en presencia de



diferentes alcoholes de cadena corta (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) para promover la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno actuando como disolvente y alcohol de sacrificio en el medio de reacción hasta seleccionar el más adecuado. A continuación, se han analizado varios parámetros relevantes en la reacción como la carga de catalizador o la temperatura y se ha estudiado la capacidad de reducción de otros sustratos. Finalmente, se ha evaluado la actividad catalítica del catalizador usado y su capacidad de reutilización, así como el empleo de catalizadores que contengan metales promotores tales como molibdeno, hierro o cromo.

### 4.1. Desproporción de glucosa en medio acuoso

Para comprender el mecanismo de transformación de la glucosa en medio acuoso se parte de la premisa de que la propia glucosa tiene capacidad para actuar como dador de hidrógeno en las reacciones de transferencia catalítica.<sup>231</sup> La glucosa es capaz de convertirse en el correspondiente ácido aldónico (ácido glucónico), obtenido a partir de la oxidación del grupo aldehído del azúcar, e hidrógeno en un medio acuoso y en presencia de un catalizador metálico.<sup>158</sup>

Con el objetivo de estudiar la extensión de esta reacción, se ha realizado un ensayo en medio acuoso en ausencia de cualquier otro componente como alcohol de sacrificio. La Figura 4-1 representa la evolución de la glucosa y la distribución de productos de reacción obtenidos durante las 6 horas de duración del ensayo en el que se ha hecho reaccionar una disolución de glucosa 90 mM en agua a 150 °C.

Los resultados obtenidos indican que tras cinco horas de reacción tiene lugar la conversión completa del sustrato. El resto de los productos de reacción detectados son los que se encuentran de manera habitual en la reacción de hidrogenación de la glucosa. Estos incluyen fructosa, manosa, sorbitol, manitol, gluconolactona y ácido glucónico. Estos resultados demuestran que la glucosa es capaz de autoreducirse dando lugar a la generación de polioles como el sorbitol o el manitol en presencia de níquel Raney. Este comportamiento viene dado por la capacidad reductora de la glucosa, que cede una molécula de hidrógeno, con la consiguiente oxidación del grupo en  $\alpha$  dando lugar a una molécula de gluconolactona. La molécula de hidrógeno se transfiere a través del catalizador de níquel, vía hidruro, a otra molécula de glucosa, dando lugar a sorbitol mediante la reducción del grupo carbonilo terminal. Este mecanismo de reacción se conoce como

desproporción, donde intervienen dos moléculas de glucosa, una se oxida y otra se reduce.

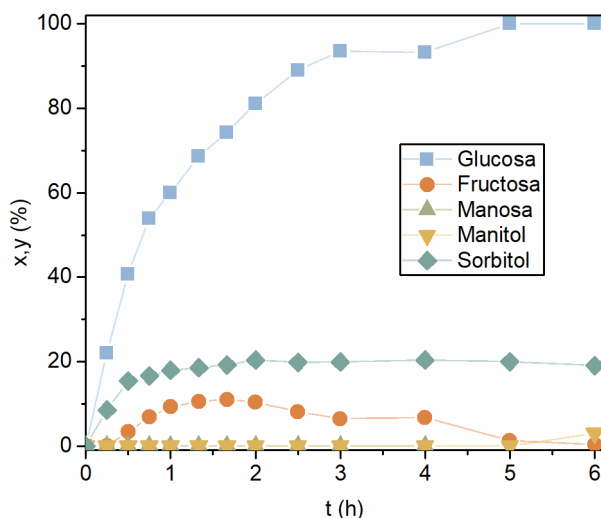


Figura 4-1. Cinética de reacción de la transformación de glucosa en medio acuoso en presencia del catalizador níquel Raney.

Condiciones de reacción: temperatura = 150 °C;

relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m), [glucosa] = 90 mM, 100 mL H<sub>2</sub>O

El perfil de concentración de fructosa muestra un rendimiento máximo en las primeras horas de la reacción, para después evolucionar hasta concentraciones nulas, lo que indica su conversión completa a tiempos largos. Este hecho apunta a que la fructosa interviene como producto intermedio de una serie de reacciones que tienen lugar en presencia del catalizador metálico.

El sorbitol presenta una tendencia diferente, aunque también alcanza el máximo durante las primeras horas de reacción, en este caso se mantiene estable con un valor entorno al 20% de rendimiento hasta la finalización del ensayo. El hecho de que se produzca desde el inicio de la reacción indica que es probable que derive mayoritariamente de la glucosa, pero no se descarta su obtención también a partir de la fructosa.

Finalmente, en lo referente al manitol, este solo se detecta al final de la reacción, coincidiendo con el consumo de fructosa. De este modo, el origen del manitol es más probable que tenga lugar a partir de la fructosa, aunque no puede descartarse un proceso de isomerización del sorbitol.

Teniendo en cuenta las transformaciones observadas en la desproporción de glucosa, puede plantearse un esquema aproximado que

refleja la existencia de diferentes reacciones químicas en las que participan los distintos carbohidratos junto con el catalizador de níquel Raney. Así, la formación de fructosa procede de la isomerización del sustrato de partida. Por su parte, la manosa puede producirse por isomerización de la fructosa o por epimerización de la glucosa. Ninguna de las dos opciones puede descartarse, por cuanto la isomerización y la epimerización requieren de funcionalidad ácida de Lewis, algo que no es extraño en catalizadores de esqueletos metálicos de níquel.<sup>232</sup> Por otro lado, el sorbitol es un derivado de la glucosa y de la fructosa que se obtiene mediante la hidrogenación del carbonilo terminal. En el segundo de los casos, en el de la hidrogenación de la fructosa, la reducción da lugar a la generación de un centro estereogénico, puesto que se hidrogena el carbonilo en posición 2. Esta transformación proporciona dos tipos de polioles, el sorbitol como ya se ha mencionado, y el manitol, que es su isómero quiral, siendo la forma más plausible en la que este segundo poliol se obtiene en la reacción estudiada. No obstante, los procesos de hidroisomerización no son descartables,<sup>232</sup> especialmente en presencia de una cantidad de catalizador tan abundante como la ensayada, y así, el sorbitol y el manitol podrían transformarse uno en otro mediante procesos de deshidrogenación-hidrogenación que resultan en la isomerización de estos polioles.

Teniendo en cuenta lo anterior, y asumiendo que la glucosa es el único donante de hidrógeno en la reacción, se propone el esquema de reacción presentado en la Figura 4-2.

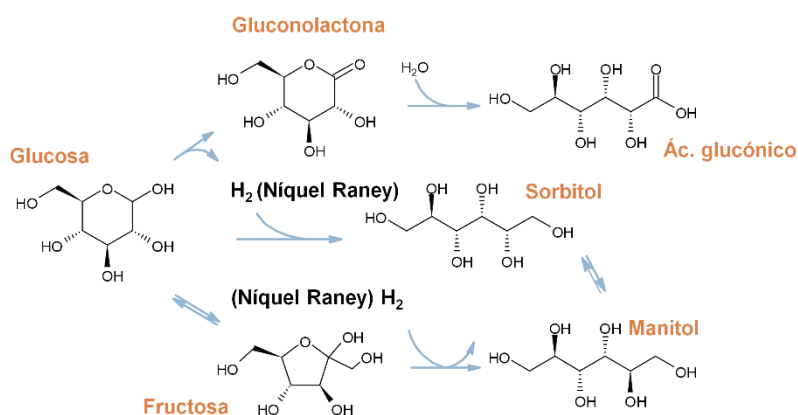


Figura 4-2. Esquema de reacciones que tienen lugar en el tratamiento de glucosa en medio acuoso y presencia de catalizadores níquel Raney.

Todos los productos mencionados se encuentran en cantidades cuantificables, salvo para el ácido glucónico, cuyo rendimiento es inferior al

5%. De este hecho se deduce que la gluconolactona, el producto derivado de la oxidación de la glucosa en la reacción de desproporción presenta una gran inestabilidad en el medio, si bien, la cuantificación de este compuesto es compleja y se encuentra fuera del alcance de las técnicas disponibles en el laboratorio.

Por lo tanto, es posible obtener sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de níquel Raney como catalizador y en ausencia de cualquier otra fuente de hidrógeno a partir del mecanismo de desproporción de la glucosa. Sin embargo, el rendimiento alcanzado es bajo y este nunca podrá ser superior al 50%, ya que por cada molécula de reducida de glucosa a sorbitol al menos otra se ha oxidado. Resulta por lo tanto interesante el reemplazo de agua como disolvente por alcoholes de sacrificio que actúen como dadores de hidrógeno para aumentar la producción de sorbitol.

### **4.2. Uso de alcoholes como dadores de hidrógeno**

La sustitución de agua por un alcohol de cadena corta, para ser empleado como disolvente y dador de hidrógeno, dota al medio de reacción de un agente de sacrificio que proporciona hidrógeno para reducir la glucosa y, de este modo, evita su desproporción. Por otro lado, el uso de alcoholes como disolvente se ha descrito como una posible solución al problema de estabilidad de los catalizadores níquel Raney, ya que evitan la lixiviación de cationes metálicos al medio de reacción<sup>122</sup> promovida por la presencia de ácidos o agentes quelantes como la gluconolactona y/o el ácido glucónico en medio acuoso. El reemplazo de agua por un alcohol disminuye la posibilidad de desarrollo de la hidrólisis de la gluconolactona para formar ácido glucónico, reduciendo así el grado de lixiviación del níquel. En este apartado se incluyen los resultados obtenidos con diferentes alcoholes de sacrificio y su concentración en el medio de reacción. El primero de los estudios realizados busca determinar el alcohol de sacrificio más adecuado que permita maximizar el rendimiento hacia hexitoles, preferentemente sorbitol. El segundo de los estudios persigue combinar la presencia del dador de hidrógeno con un codisolvente. En primer lugar, se ha empleado tetrahidrofurano para favorecer la reactividad del sustrato con el catalizador y, a continuación, se han estudiado diferentes mezclas alcohol:agua, logrando de esta forma un medio de reacción capaz de disolver glucosa en elevada concentración a la vez que promueve la transferencia catalítica de hidrógeno.

### 4.2.1.Efecto del dador de hidrógeno

En este estudio se ha evaluado la capacidad de diferentes alcoholes de cadena corta (Figura 4-3) para ceder hidrógeno y promover la producción de sorbitol a partir de glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno en presencia del catalizador níquel Raney.

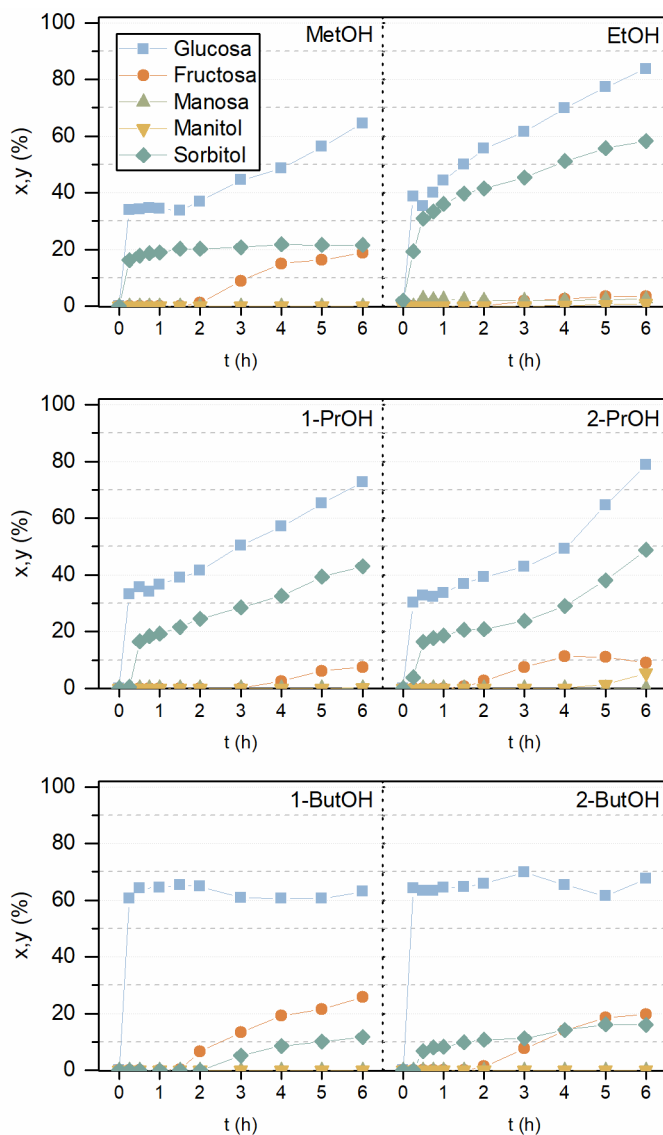


Figura 4-3. Influencia del disolvente en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia níquel Raney.

Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C;  
relación sustrato:catalizador:=1:1 (m:m), [glucosa] = 90 mM, 100 mL alcohol

Se ha hecho reaccionar a 130 °C una disolución de glucosa 90 mM en el correspondiente alcohol que actúa como disolvente y dador de hidrógeno, la Figura 4-3 recoge la evolución de la glucosa y del resto de productos durante las 6 horas de duración de cada ensayo.

De manera general, el análisis de los productos de reacción de estos ensayos confirma la presencia de isómeros de la glucosa: manosa y fructosa, aunque en el caso de la manosa a muy baja concentración, alcanzando rendimientos inferiores al 1%. Ambos monosacáridos proceden de la isomerización de la glucosa y requieren la presencia de centros ácidos o básicos de Lewis para el desarrollo de la reacción.<sup>233</sup> Además de los isómeros de azúcar, se detectan hexitoles derivados de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno: manitol y sorbitol. El sorbitol se obtiene a partir de la reducción de la glucosa, mientras que el manitol podría derivar tanto de la reducción de la manosa y la fructosa como de la hidroisomerización del sorbitol.

En cuanto a los productos provenientes de reacciones secundarias, se detectan alquil glucósidos y fructósidos, derivados de la eterificación de los monosacáridos con alcoholes de cadena corta; gluconolactona derivada de la desproporción de la glucosa por el mecanismo de autorreducción; glicoles y polioles de cadena corta, como el etilenglicol o glicerol, producidos a partir de hexitoles; y algunos productos derivados de la deshidratación de la fructosa como 5-HMF, todos ellos en bajas concentraciones. La Figura 4-4 recoge un esquema de reacción con las principales rutas de conversión de la glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno, en presencia de níquel Raney, así como las reacciones secundarias que dan lugar a la formación de los subproductos mencionados.

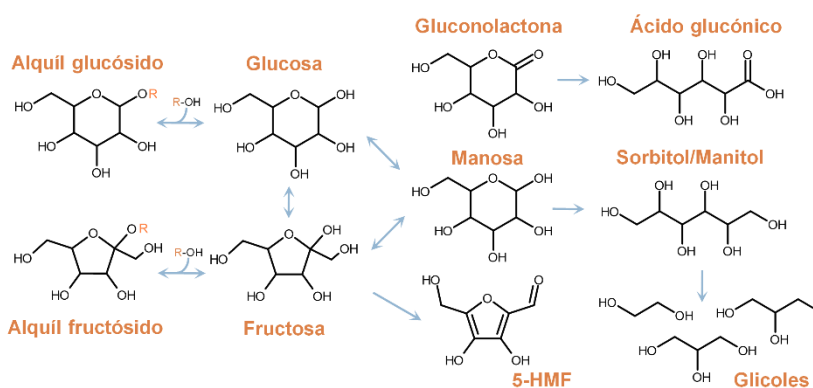


Figura 4-4. Mecanismos principales de conversión de la glucosa en medio alcohólico en presencia de níquel Raney.

Los resultados obtenidos indican que, en las condiciones estudiadas (130 °C, 90 mM, catalizador:glucosa = 1:1 m:m), ninguno de los alcoholes completa la conversión del sustrato. Sin embargo, existen notables diferencias entre los alcoholes evaluados en términos de conversión de glucosa y rendimiento a sorbitol.

Cuando la reacción se desarrolla en presencia de metanol se alcanza un valor de conversión de glucosa del 64%, mientras que el rendimiento a sorbitol apenas alcanza el 21%, que se logra durante las primeras horas de reacción y se mantiene constante hasta finalizar el ensayo. El máximo rendimiento a sorbitol coincide con el comienzo de desarrollo de reacciones de isomerización de glucosa a fructosa que llega a ser del 19%. Este hecho puede significar un efecto de inhibición del catalizador que impide el desarrollo de reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno por lo que se desarrollan reacciones secundarias que no requieren la presencia de níquel en el medio de reacción.

El comportamiento de la reacción en presencia de etanol es notablemente superior al desarrollado en presencia de cualquiera de los otros dadores. En este caso, se logra la máxima conversión, con un valor del 83,7% tras 6 horas de reacción. El rendimiento aumenta progresivamente hasta que finaliza la reacción y alcanza un 58,2%. Se detentan también pequeñas cantidades de manosa, fructosa y manitol, este último podría derivar tanto de alguno de los isómeros de la glucosa, como de la hidrogenación del sorbitol.

A continuación, las reacciones en presencia de alcoholes con 3 átomos de carbono presentan un comportamiento similar entre sí. En ambos casos la conversión de la glucosa disminuye en comparación con el experimento realizado en presencia de etanol, siendo esta del 73% cuando se emplea 1-propanol como dador de hidrógeno y del 79% para el caso del 2-propanol. De manera paralela, se observa un crecimiento constante del rendimiento a sorbitol siendo este del 43% al finalizar el ensayo en presencia de 1-propanol y algo superior, 48,8%, cuando se emplea 2-propanol. Se ha detectado también fructosa en el medio, en mayor medida en presencia de 2-propanol. Además, en este último caso se detecta manitol, probablemente derivado de la hidrogenación de la fructosa, ya que su concentración disminuye a altos tiempos de reacción. Este hecho, junto con el mayor rendimiento a sorbitol que se produce desde el inicio de la reacción, sugiere una superioridad del 2-propanol en términos de capacidad de transferencia catalítica de hidrógeno en comparación con su isómero primario.

Por último, cuando se lleva a cabo la reacción con alcoholes de 4 átomos de carbono el rendimiento a sorbitol es del 12% para el alcohol primario, 1-butanol, y del 16% para el alcohol secundario, 2-butanol. En el caso del 2-butanol, el sorbitol aparece desde el comienzo de la reacción, lo que también sería indicativo de superioridad en el desarrollo de reacciones que implican la transferencia catalítica de hidrógeno. En ambos casos se detecta fructosa en el medio, con rendimiento del 19% y 25% para el caso del 1-butanol y 2-butanol, respectivamente. Aparentemente, la cinética de conversión es muy rápida, pero en este caso, la baja concentración de glucosa detectada desde el comienzo de la reacción probablemente se deba a la baja solubilidad en el medio de reacción que ha hecho que parte de esta precipite y se pierda por filtración en el proceso de preparación de la muestra.

Atendiendo al conjunto de resultados, aquellos alcoholes con los que mayor conversión se ha alcanzado son el etanol y el 2-propanol, que generalmente se describen como donantes de hidrógeno eficientes.<sup>234</sup> La obtención del sorbitol está también fuertemente condicionada por el alcohol empleado y varía en el siguiente orden: 1-butanol < 2-butanol < metanol < 1-propanol < 2-propanol < etanol.

Comparando un alcohol primario con su isómero secundario, este último tiene mayor capacidad de hidrogenación en términos de producción de hexitoles, este hecho suele atribuirse a la mayor capacidad reductora que presentan los alcoholes secundarios.<sup>235</sup> La capacidad de un alcohol para actuar como dador de hidrógeno está condicionada, entre otros factores, por el potencial de oxidación del propio alcohol, en este caso los alcoholes secundarios se oxidan más fácilmente que los primarios.<sup>184</sup> Para entender este concepto se define el potencial de oxidación de un alcohol como la diferencia entre el calor de formación del correspondiente aldehído o cetona (producto) y la del alcohol (reactivo). Esto significa, que el potencial de oxidación puede entenderse como un parámetro que representa la facilidad del alcohol de sacrificio para ceder hidrógeno y, en consecuencia, reducir la glucosa. La Tabla 4-1 muestra la entalpía de formación de los alcoholes de cadena corta empleados, de los derivados tras el proceso de deshidrogenación y el potencial de oxidación resultante de aplicar la diferencia.



Tabla 4-1. Potencial de oxidación calculado para cada uno de los alcoholes estudiados.

Dador de hidrógeno	$\Delta_f H^{o236}$ (kJ/mol)	Aldehído/cetona	$\Delta_f H^{o236}$ (kJ/mol)	Potencial de oxidación (kJ/mol)
Metanol	-246,4	Formaldehído	-170,7	75,7
Etanol	-288,2	Acetaldehído	-191,8	96,4
1-propanol	-302,6	Propanal	-215,3	87,3
2-propanol	-318,1	Acetona	-248,1	70,0
1-butanol	-327,3	Butanal	-239,2	88,1
2-butanol	-342,6	2-butanona	-273,3	69,3

Es cierto que los alcoholes secundarios presentan un potencial de oxidación más favorable que los primarios, lo que indicaría que presentan mayor capacidad para la reducción de la glucosa. No obstante, los alcoholes secundarios estudiados en este apartado tienen potenciales similares, lo mismo ocurre con los primarios (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), por lo que la diferencia en la actividad catalítica no está solo relacionada con este parámetro, aunque aparentemente, y como puede observarse en la Figura 4-5, existe una correlación lineal entre el potencial de oxidación y el rendimiento a polioles.

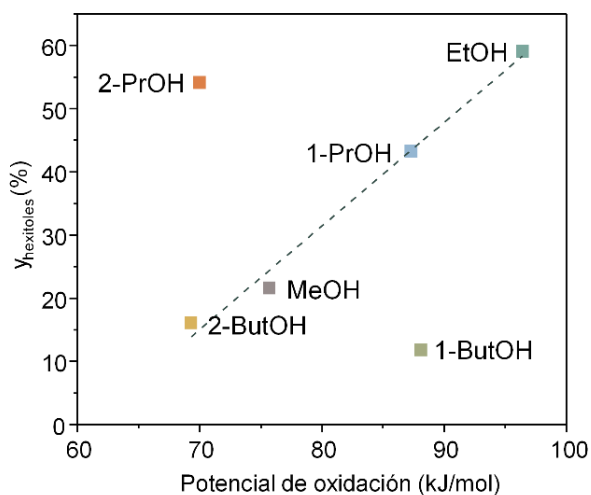


Figura 4-5. Rendimiento a hexitoles tras 6 horas de reacción vs Potencial de reducción calculado para cada uno de los alcoholes estudiados.

Por otro lado, existe también una correlación entre el tamaño de la cadena del alcohol y la extensión de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. Los resultados muestran que cuanto más corta es la cadena del alcohol, menor es la extensión de la reacción de isomerización de glucosa y mayor el rendimiento a sorbitol. Como puede observarse en la Figura 4-6, esta afirmación es aplicable para todos los alcoholes ensayados excepto con el metanol ya que a pesar de presentar capacidad para formar el hidruro,<sup>235</sup> no se deshidrogena fácilmente en las condiciones de reacción estudiadas, proporcionando así bajos rendimientos a polioles. De este modo, la relación entre el rendimiento a polioles y la longitud de la cadena sigue una tendencia parabólica cuyo máximo coincide con la reacción en presencia de etanol.

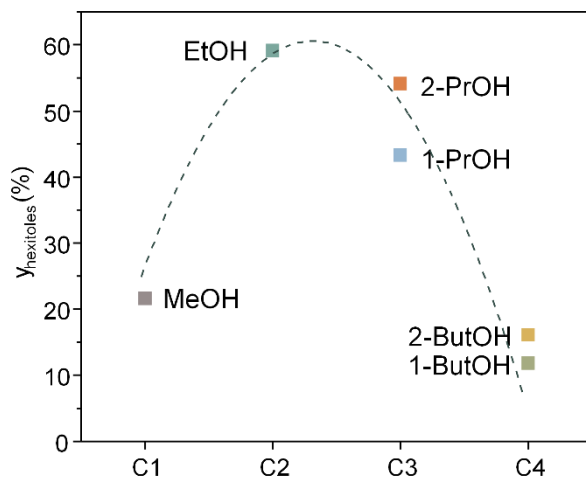


Figura 4-6. Rendimiento a hexitoles tras 6 horas de reacción vs Longitud de la cadena del alcohol.

De manera más resumida, empleando etanol como disolvente se alcanzan rendimientos a sorbitol de casi el 60%, junto con una formación mínima de productos secundarios como fructosa (2,5 %) y manitol (0,9 %). Por su parte, el 1-propanol y 1-butanol, empleados bajo las mismas condiciones de reacción producen un 43,1% y un 11,8% de rendimiento a sorbitol, respectivamente, muy por debajo de lo alcanzado con etanol. Con estos alcoholes en el medio se alcanzan rendimiento a fructosa del 7,4% y 25,8%, un valor sustancialmente mayor que con etanol. Estas diferencias en la distribución de productos obtenidos con alcoholes de sacrificio que presentan diferente número de átomos de carbono son mayores que las que se encuentran entre los isómeros de un mismo alcohol. De esta forma, puede

afirmarse que el tamaño del grupo alquilo es una variable más influyente que determina la eficacia del alcohol de sacrificio como donante de hidrógeno. El motivo para esta gran influencia de la cadena alquímica sobre la capacidad de cesión de hidrógeno del alcohol de sacrificio puede estar en el efecto que esta variable tiene en el proceso de adsorción del alcohol sobre la superficie del catalizador, y los efectos derivados en la reacción de deshidrogenación.

Estudios de simulaciones moleculares sobre la interacción de alcoholes de cadena corta con la superficie (111) del níquel indican que ocurre a través del átomo de oxígeno, con la cadena alquilo cerca de la superficie (Figura 4-7), formándose interacciones  $\eta(C-O)$ , lo que permite el debilitamiento de los enlaces entre los átomos adsorbidos y los átomos de hidrógeno a los que se encuentran unidos. Esto conduce a la deshidrogenación del alcohol, la formación del grupo carbonilo correspondiente (aldehído para alcoholes primarios y cetona para alcoholes secundarios) y la consiguiente formación de grupos hidruro que se dispersan por la superficie del metal.<sup>237, 238</sup>

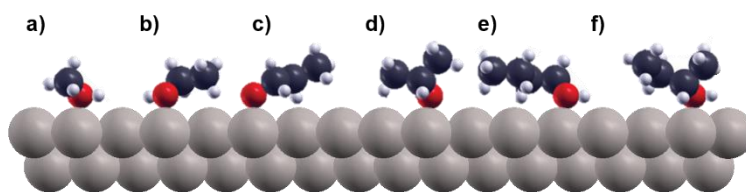


Figura 4-7. Interacción propuesta entre el alcohol de sacrificio y la superficie y el catalizador níquel Raney.

a) metanol, b) etanol, c) 1-propanol, d) 2-propanol, e) 1-butanol, f) 2- butanol

La forma en la que el alcohol se enlace con la superficie del catalizador es un parámetro clave para comprender el mecanismo de la deshidrogenación en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. Una gran concentración del donante puede dificultar esta configuración, ya que los átomos de oxígeno interactúan preferentemente con la superficie del metal, desplazando la cadena alquilo de otras moléculas adsorbidas hacia una configuración ascendente. Este fenómeno hace menos favorable la deshidrogenación del alcohol con cadenas más largas, disminuyendo así la extensión de las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno y desplazando la selectividad del proceso hacia la formación de productos como alquil glucósidos o fructósidos.

Como conclusión de este estudio, de entre los alcoholes ensayados, el etanol presenta mayor capacidad que el resto para emplearse como fuente de hidrógeno y disolvente en la reacción de obtención de sorbitol mediante

transferencia catalítica de hidrógeno a partir de glucosa. Esta mayor capacidad como dador de hidrógeno puede atribuirse principalmente a la corta longitud de la cadena que favorece la interacción con el catalizador a pesar de presentar un alto potencial de oxidación.

### 4.2.2. Efecto de la concentración de alcohol de sacrificio

El empleo de elevadas concentraciones de dador de hidrógeno debería facilitar la reacción por la mayor disponibilidad de agente reductor. Sin embargo, los alcoholes de cadena corta pueden saturar los puntos de adsorción e interferir con la cantidad de sustrato que interacciona con la superficie del catalizador, limitando su acceso y dificultando su conversión. Esto daría lugar al desarrollo de una adsorción competitiva entre el alcohol y el sustrato que alteraría la velocidad de la reacción, ya que la etapa de adsorción del sustrato en la superficie del catalizador se convertiría en la etapa limitante del proceso. Este fenómeno de saturación superficial con el dador de hidrógeno se ha observado en reacciones análogas, como la transferencia catalítica de hidrógeno vía Meerwein-Ponndorf-Verley.<sup>239</sup>

Con el objetivo de determinar si el fenómeno de saturación ocurre en el caso de la transferencia catalítica de hidrógeno vía hidruro, como la ensayada con los catalizadores de níquel en la reducción de glucosa, se ha desarrollado un estudio variando la proporción de alcohol en un medio de reacción en el que se utiliza tetrahidrofurano (THF) como codisolvente. Se seleccionó THF dada su incapacidad para transferir hidrógeno o sufrir hidrogenólisis en las condiciones ensayadas. Como donante de hidrógeno se escogió 1-propanol por su mal desempeño como alcohol de sacrificio, lo que implica que existe un considerable margen de mejora.

La Figura 4-8 recoge los resultados de la reacción en presencia de 1-propanol como disolvente único de reacción y dos reacciones adicionales que contiene mezclas 1-propanol:THF (10:90 y 50:50 vol.) para verificar la influencia de la concentración de alcohol en su capacidad para transferir hidrógeno.

La presencia de THF ejerce gran influencia en la distribución de productos de reacción. Cuando se emplea THF como codisolvente se detentan importantes cantidades de fructosa, con mezclas 1-PrOH:THF 50:50 (vol.) el rendimiento a fructosa es del 10,6% y este se incrementa hasta un 22,0% para la mezcla 1-PrOH:THF 10:90 (vol.), frente al 7,4% alcanzado en presencia de 1-propanol puro.

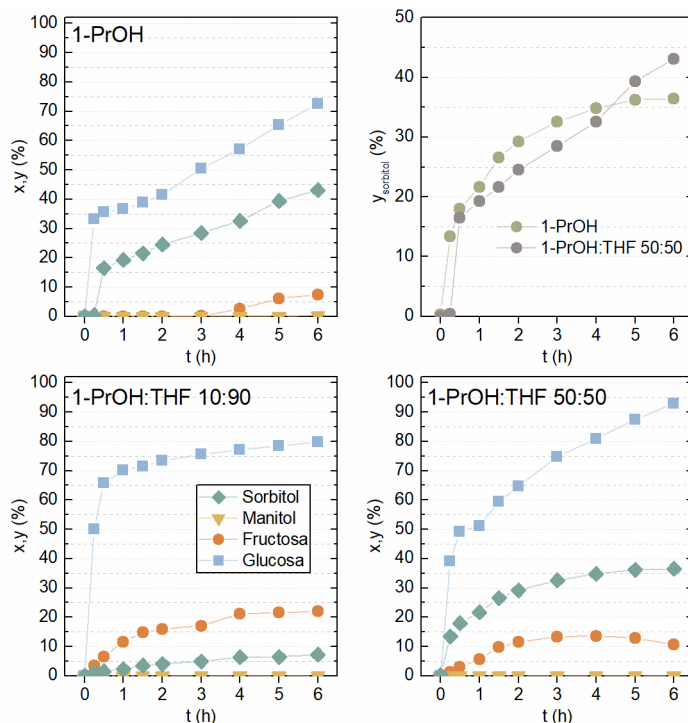


Figura 4-8. Influencia de la concentración de alcohol de sacrificio en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney y diferente proporción de 1-propanol:THF (vol:vol) como disolvente.

Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C;  
relación sustrato:catalizador:=1:1 (m:m), [glucosa] = 90 mM, 100 mL

En cuanto a la influencia de la concentración del donante para llevar a cabo la reducción de la glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno, el ensayo realizado con la mezcla 1-PrOH:THF 50:50 (vol.) proporciona un rendimiento a sorbitol cercano al alcanzado en el ensayo en medio alcohólico puro a las 6 horas de reacción, obteniéndose un 36,5% y un 43,1%, respectivamente. Sin embargo, la cinética de formación de sorbitol muestra una producción más rápida desde el inicio de la reacción cuando se emplea como disolvente la mezcla 1-PrOH:THF 50:50 (vol.), a pesar de la menor concentración de dador de hidrógeno en el medio de reacción con respecto al ensayo con 1-propanol puro. Este resultado respalda la hipótesis de que la saturación de la superficie de níquel por una alta concentración de donante de hidrógeno disminuye la capacidad del catalizador para llevar a cabo la hidrogenación de glucosa a sorbitol por transferencia catalítica.

Por último, la reacción que emplea 1-PrOH:THF 10:90 (vol.) como medio de reacción proporciona bajos rendimientos a sorbitol (7,2% al finalizar el ensayo) debido a la excesiva dilución del donante de hidrógeno, pero demuestra que la reducción de glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno es posible incluso utilizando donantes de hidrógeno diluidos.

Continuando con el estudio, resulta interesante la sustitución de una fracción del alcohol de sacrificio por agua, con esta combinación se pretende proporcionar al medio un agente de sacrificio que aporte el hidrógeno necesario para reducir la glucosa, evitando su desproporción, a la vez que se incrementa su capacidad de solubilización de azúcares, lo que permitiría tratar mezclas con elevada concentración de carbohidratos. Al mismo tiempo, la dilución del alcohol con agua persigue determinar si existe una aceleración de la transformación, lo que indicaría la existencia de un efecto de saturación superficial con el alcohol de sacrificio seleccionado. No obstante, la presencia de agua, como se ha visto, puede favorecer la desproporción de la glucosa, así como la lixiviación de cationes metálicos al medio de reacción,<sup>122</sup> promovida por la presencia de ácidos o agentes quelantes, como el ácido glucónico que puede formarse en medio acuoso. De este modo, la selección de la proporción de agua:alcohol de sacrificio debe venir de un consenso entre los efectos beneficiosos y perjudiciales de cada disolvente.

Para este estudio, se ha escogido etanol como alcohol de sacrificio por proporcionar, comparativamente, un mayor rendimiento hacia sorbitol que cualquiera de los demás alcoholes ensayados. Además de ello, el etanol es una materia prima fácil de obtener a partir de recursos renovables.<sup>240</sup> De este modo, el uso de etanol como disolvente y agente de sacrificio implica beneficios ambientales dobles. Se han realizado varios ensayos de reducción de glucosa, empleando una mezcla de etanol:agua en diferentes proporciones como medio de reacción, para cumplir con este cometido se han desarrollado cinco experimentos adicionales con distintas relaciones en las que, de manera progresiva ha ido aumentando el porcentaje de etanol en el medio manteniendo la concentración de glucosa en 90 mM. De esta forma, las disoluciones preparadas cuentan con diferentes cantidades de etanol, entre el 0 y 100%, en un volumen total de 100 mL.

La Figura 4-9 recoge el perfil cinético de la conversión de glucosa y del rendimiento a los principales productos de reacción durante las 6 horas de duración de cada ensayo, en presencia del catalizador níquel Raney y para cada porcentaje de contenido en etanol estudiado.

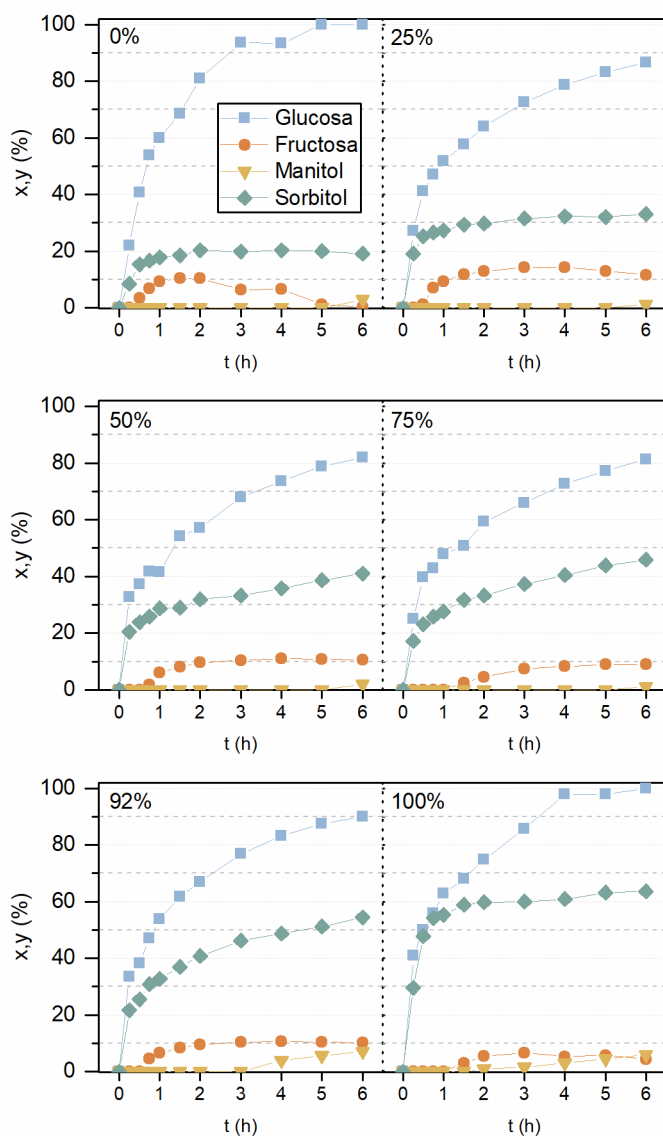


Figura 4.9. Influencia de la concentración de alcohol (% vol.) en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en la presencia níquel Raney.  
 Condiciones de reacción: temperatura = 150 °C;  
 relación sustrato:catalizador:= 1:1 (m:m), [glucosa] = 90 mM, 100 mL

Cuando no existe etanol en el medio de reacción (0%) la conversión del sustrato es completa y va disminuyendo a medida que se sustituye el agua por etanol, posiblemente como consecuencia de la reducción de la extensión de las transformaciones secundarias que involucran un consumo de glucosa sin producir polioles. Esto es así hasta que se alcanza una concentración de

etanol del 92% (vol.), donde de nuevo se incrementa la conversión, siendo total tras 6 horas de reacción cuando no existe agua en el medio.

En cuando a los productos principales, estos son los típicos derivados de la reacción de hidrogenación de la glucosa: fructosa, manitol y sorbitol. La producción de fructosa se ve reducida en presencia de etanol, lo que indica un menor desarrollo de la reacción de isomerización de glucosa a fructosa, en consonancia con el efecto beneficioso del alcohol seleccionado en la reducción de la extensión de reacciones secundarias.

El rendimiento a polioles aumenta a medida que se incremente el contenido de alcohol en el medio. El sorbitol es el producto mayoritario en todos casos, siendo el rendimiento a este de un 58,2% cuando se emplea etanol puro como disolvente, en este caso además se ha detectado manitol, lo que supone un rendimiento acumulado hacia polioles del 59,2%. Este hecho corrobora que la presencia de alcohol favorece la reducción de glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno, empleando principalmente el hidrógeno aportado por el etanol, a la vez que se limita la extensión de la isomerización y desproporción de la glucosa, más favorecidas en medio acuoso. Cuando el contenido en etanol es superior al 90%, se detectan cantidades considerables de manitol en el medio de reacción (7,2% cuando el contenido en etanol es del 92%, y un 6% en presencia de etanol puro), en ambos casos se detecta de manera conjunta a una disminución en el rendimiento a fructosa, lo que es indicativo de que el manitol derivaría de la propia hidrogenación de la fructosa y no de la isomerización del sorbitol.

Todos estos resultados se muestran de forma más resumida en la Figura 4-10 y evidencian que tiene lugar la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno desde el etanol a la glucosa. A pesar de que la desproporción de la glucosa también es factible en medio alcohólico,<sup>241, 242</sup> bajo las condiciones de reacción estudiadas, tanto la desproporción del azúcar como la transferencia catalítica de hidrógeno desde el alcohol conducen a la producción de sorbitol. Esto puede verificarse desde el ensayo donde el porcentaje en etanol iguala el del agua. En este caso, el medio cuenta con un 50% de etanol (vol.) y la conversión del sustrato alcanzada es del 81,9%, mientras que el rendimiento a fructosa tiene un valor del 10,7%. Si la producción de polioles se desarrollase únicamente mediante el mecanismo de desproporción, el máximo rendimiento a sorbitol alcanzado por autorreducción del azúcar sería del 35,6%, con una cantidad equivalente del producto oxidado (gluconolactona). No obstante, los datos confirman un rendimiento a sorbitol superior al 40%.



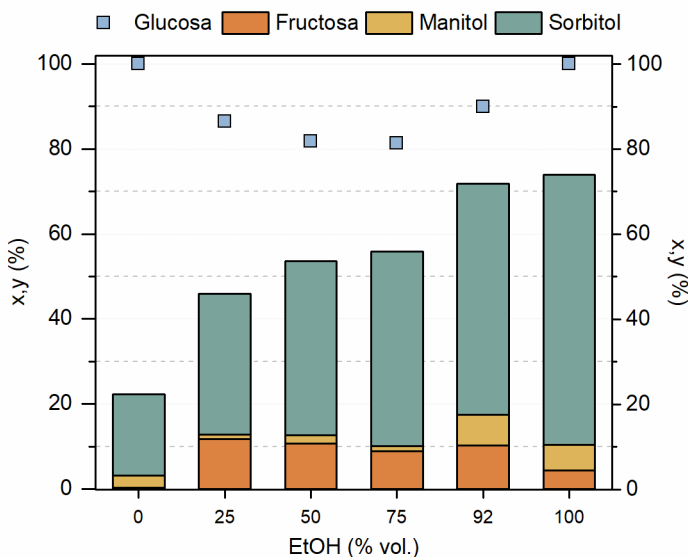


Figura 4-10. Distribución de productos de reacción en la conversión de glucosa a sorbitol en presencia níquel Raney y etanol en diferente concentración (0-100% vol.) como disolvente.

Condiciones de reacción: temperatura = 150 °C;  
relación glucosa:catalizador: 1:1 (m:m), [glucosa] = 90 mM, 100 mL.

Por otro lado, el análisis mediante GC de las muestras de reacción confirma la presencia de acetaldehído en el medio, producto derivado de la deshidrogenación de etanol, lo que indudablemente es un claro indicativo de la sustracción de hidrógeno del alcohol de sacrificio. Sin embargo, no se ha podido cuantificar este compuesto de manera precisa debido a su volatilidad, ya que parte se evapora durante la recogida de muestra que se realiza a la temperatura de reacción.

En definitiva, los ensayos realizados en presencia de mezclas etanol:agua confirman que la reducción de glucosa por transferencia catalítica de hidrógeno desde el etanol es viable bajo las condiciones de reacción estudiadas. No obstante, la presencia de agua parece ser negativa para lograr elevadas conversiones del sustrato y favorece el desarrollo de reacciones secundarias.

### 4.3. Estudio de las condiciones de operación

Tras seleccionar el etanol como el alcohol más adecuado para desarrollar la reacción de transformación de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno, es preciso investigar la influencia de las

condiciones de reacción para obtener el máximo rendimiento a sorbitol. Para este propósito se han seleccionado dos factores de operación claves: la carga de catalizador y la temperatura de reacción.

### 4.3.1. Evaluación de la carga de catalizador

Se ha evaluado el efecto de la carga de catalizador sobre la conversión de glucosa y el rendimiento a sorbitol realizando varios ensayos con diferentes relaciones másicas de catalizador:glucosa, desde 1:8 hasta 2:1, manteniendo constante la concentración inicial de glucosa y empleando como disolvente una mezcla de etanol:agua en un 92% vol. de alcohol. Se ha decidido trabajar con este porcentaje para favorecer la solubilidad de la glucosa y debido a que en estas condiciones se ha obtenido una selectividad a polioles muy similar a la reacción en presencia de etanol puro (68,5% y 69,8%, respectivamente) y no se alcanzó la conversión completa del sustrato en las condiciones estudiadas, de este modo, existe mayor margen de mejora.

Los resultados de actividad catalítica obtenidos en estas reacciones aparecen recogidos en la Figura 4-11, donde se muestra la distribución de los principales productos de reacción (fructosa, manitol y sorbitol) y la conversión de glucosa tras 6 horas de reacción bajo las condiciones de reacción indicadas.

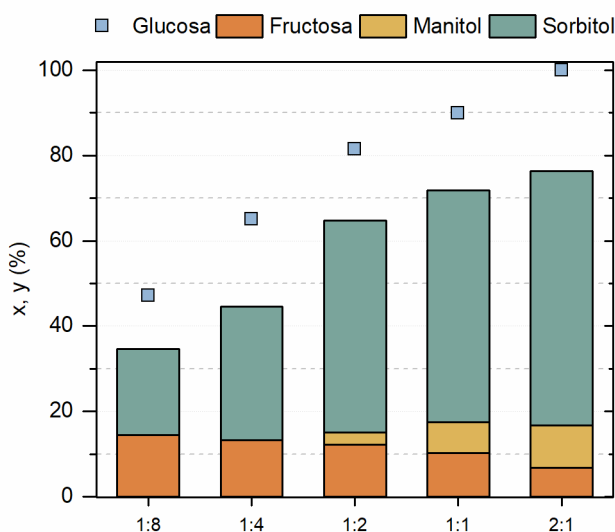


Figura 4-11. Distribución de productos de reacción en la conversión de glucosa en presencia de níquel Raney a diferentes relaciones catalizador:glucosa (m:m). Condiciones de reacción: 150 °C, [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH (8% H<sub>2</sub>O vol.), tiempo de reacción 6 h.

La distribución de productos obtenida para cada reacción evidencia que la cantidad de catalizador presente en el medio es una variable fundamental en el estudio de la conversión de glucosa a sorbitol. Elevadas relaciones catalizador:glucosa proporcionan mayores rendimientos a polioles, alcanzando valores de hasta el 59% de rendimiento a sorbitol tras 6 horas de reacción y con una relación catalizador:glucosa 2:1. El análisis de los resultados de todas estas reacciones demuestra, de nuevo, que la desproporción de la glucosa no es la única ruta de formación del sorbitol (pues, en caso contrario, la cantidad de moléculas de sorbitol producidas no podría ser superior a la mitad de las moléculas de glucosa convertidas menos aquellas que han reaccionado para formar fructosa). Por lo tanto, la transferencia catalítica de hidrógeno desde el alcohol está presente en todas estas reacciones.

La Figura 4-12 recoge los perfiles de conversión de la glucosa (A) y rendimiento a sorbitol (B). Esta representación permite apreciar claras diferencias en la tendencia de la reacción a medida que aumenta la carga de catalizador. Desde un punto de vista cinético, se aprecia un aumento en la velocidad de conversión del sustrato a medida que aumenta la carga de catalizador junto con un aumento de la velocidad de formación de sorbitol, no obstante, la tendencia de estas curvas no es la misma para altas cargas de catalizador. Especialmente en el caso de la reacción donde se ha empleado una relación catalizador:glucosa 2:1, se observa un cambio de pendiente en la curva de conversión de la glucosa, este cambio coincide con un allanamiento en la curva de conversión de sorbitol que parece frenar su producción. No obstante, la conversión de glucosa continua hasta ser completa sin observarse la aparición de productos derivados de reacciones de hidrogenación. Estos datos sugieren la existencia de un fenómeno de desactivación del catalizador que neutraliza su capacidad para la transferencia catalítica de hidrógeno. Entre las posibles causas se encuentra la adsorción de subproductos en la superficie del catalizador, como especies oxidadas (ácido gluconico o gluconolactona) o incluso humins, teniendo en cuenta la temperatura de reacción. Este fenómeno de desactivación se estudiará más adelante en el apartado dedicado al estudio de estabilidad del catalizador.

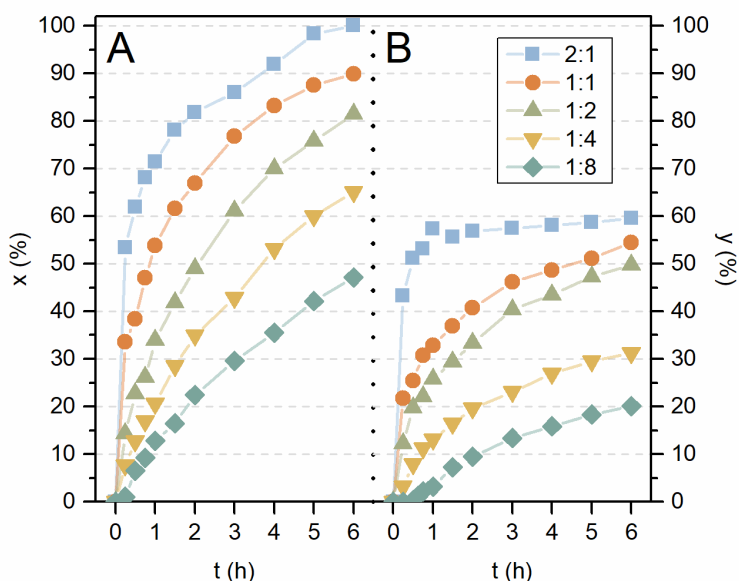


Figura 4-12. Cinética de reacción de la transformación de glucosa en presencia de diferentes cargas de catalizador níquel Raney.

Condiciones de reacción: 150 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH (8% H<sub>2</sub>O)

A: conversión de glucosa, B: rendimiento a sorbitol

Los perfiles de conversión de la glucosa de la Figura 4-12.A se han utilizado para el ajuste cinético de la Figura 4-13, asumiendo un modelo cinético pseudo-homogéneo de primer orden, teniendo en cuenta que el donante de hidrógeno se encuentra en exceso en el medio de reacción y que no existen restricciones de transferencia de materia debido a la alta velocidad de agitación. De acuerdo con esto, las ecuaciones (1), (2) y (3) se han usado para representar el ajuste cinético de la conversión de la glucosa para cada carga de catalizador estudiada, los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4-13.

$$\frac{d[\text{Glucosa}]}{dt} = -k \cdot [\text{Glucosa}]_0 \quad (1)$$

$$[\text{Glucosa}] = [\text{Glucosa}]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

$$\ln([\text{Glucosa}]) = \ln([\text{Glucosa}]_0) - k \cdot t \quad (3)$$

El modelo de primer orden proporciona un buen ajuste cinético para bajas relaciones catalizador:glucosa, lo que lleva a constantes cinéticas

de  $0,11 \text{ h}^{-1}$ ,  $0,19 \text{ h}^{-1}$  y  $0,31 \text{ h}^{-1}$  para las relaciones 1:8, 1:4 y 1:2, respectivamente con  $R^2 > 0,999$  en todos los casos. Cuando el contenido en catalizador aumenta, la cinética de conversión no se ajusta perfectamente al modelo escogido debido a la rápida conversión de la glucosa desde el inicio de la reacción y al cambio de pendiente observado a las 4 horas de reacción para una relación 1:1 y a las 2 horas para la relación 2:1. Este cambio en el perfil de conversión de la glucosa coincide con la desaceleración en la producción de sorbitol, que parece estancarse cuando existen grandes cantidades de catalizador en el medio, probablemente debido a la desactivación del catalizador, como ya se ha comentado.

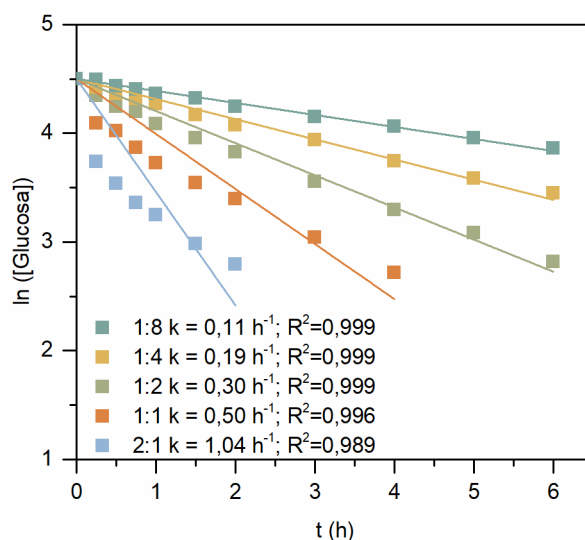


Figura 4-13. Efecto de la carga de catalizador en el ajuste de la conversión de la glucosa al modelo cinético de pseudo primer orden.

Por lo tanto, estos resultados demuestran una cinética de transformación de glucosa más rápida a medida que aumenta la carga de catalizador. Evidentemente, esto es debido a la cantidad de centros activos de níquel presentes en el medio de reacción, que hará que se produzca un mayor número de procesos de transformación de la molécula de la glucosa por unidad de tiempo.

Se ha escogido la relación 1:1 como la relación más favorable ya que presenta mayor selectividad total (68,5%) a los principales productos de reacción derivados de reacciones de hidrogenación: sorbitol y manitol, aunque esta es similar a la calculado para la reacción 2:1 (69,5%). Pero, en este caso, no se observa el efecto de inactivación del catalizador a lo largo

de la reacción de manera tan notable y el consumo del catalizador se reduce a la mitad.

### 4.3.2. Evaluación de la temperatura de reacción

El estudio de las condiciones de operación ensayadas en este apartado incluye la evaluación de diferentes temperaturas de reacción, tratando de discernir su efecto sobre la extensión en la que se desarrollan las reacciones primarias y secundarias que tienen lugar al tratar disoluciones alcohólicas de glucosa con catalizadores níquel Raney. Para ello se han realizado varios ensayos en un rango de temperaturas de 130 °C-190 °C con y sin catalizador en el medio. Se ha trabajado con diferentes cargas de catalizador para estudiar el efecto conjunto de este parámetro con la temperatura y se ha mantenido constante la concentración de glucosa en todos los experimentos (90 mM).

En primer lugar, se ha realizado un blanco de reacción sin catalizador para evaluar la extensión de las reacciones que tienen lugar sin presencia de níquel en el medio de reacción. La Figura 4-14 recoge los resultados de estas reacciones, en ella se pueden apreciar claras diferencias en el perfil cinético de conversión de glucosa y de la formación de cada uno de los principales productos de reacción, en este caso fructosa y manosa, cuando varía la temperatura.

Cuando la reacción se desarrolla a 130 °C se observa una lenta conversión en el perfil de la glucosa que alcanza un valor del 14,4% al finalizar el ensayo. El resto de productos de reacción detectados derivan de reacciones de isomerización y no se detectan hasta finalizar la reacción, en este momento el rendimiento a fructosa es del 1,8% y de un 2,7% hacia manosa.

Al incrementar la temperatura hasta 150 °C, aumenta la velocidad de conversión del sustrato y de formación del resto de productos derivados de reacciones secundarias de isomerización. El valor de conversión alcanzado en el ensayo es del 33,9%. En este caso, se detectan productos derivados de la isomerización de la glucosa desde tiempos más cortos de reacción y se alcanza un 7,2% en el rendimiento tanto hacia fructosa como a manosa.

En el caso del ensayo desarrollado a 170 °C, aumenta de nuevo la velocidad de conversión de la glucosa y el rendimiento hacia cada uno de los isómeros, que comienzan a aparecer cada vez desde tiempos más cortos de

reacción. Para este ensayo, el valor de la conversión es del 62% al finalizar y el rendimiento hacia fructosa y manosa se multiplica respecto a la anterior reacción, hasta alcanzar un valor de 16,4% hacia fructosa y un 13,5% hacia manosa.

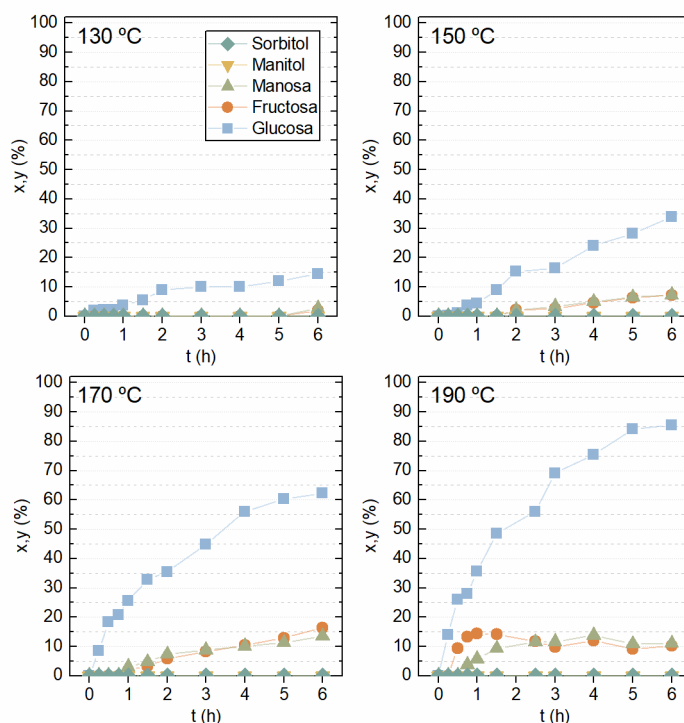


Figura 4-14. Influencia de la temperatura de reacción en la reacción de conversión de glucosa en ausencia de catalizador.  
Condiciones de reacción: [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH

Por último, a 190 °C se ha alcanzado el mayor valor de conversión en ausencia de catalizador, 85,5%, ya que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de conversión del sustrato y, a su vez, la de formación de otros productos. Sin embargo, en este caso se observa la degradación de los productos obtenidos por isomerización que habían comenzado a formarse desde el inicio de la reacción. Al finalizar la reacción, el valor del rendimiento hacia fructosa y manosa es menor que a 150 °C, siendo del 10,1% en el caso de la fructosa y del 11% para la manosa.

Del estudio de la reacción en ausencia de catalizador se deduce que el desarrollo de reacciones de isomerización y/o epimerización de la glucosa no requiere centros ácidos de Lewis, ya que es posible obtener manosa y

fructosa en ausencia de catalizador. El rendimiento hacia cada uno de estos productos está fuertemente ligado a la temperatura. Cuando la temperatura aumenta, se incrementa la formación de manosa y fructosa, pero si la temperatura es demasiado elevada se desarrollan reacciones secundarias de degradación de azúcares que favorecen la formación de subproductos. Estas reacciones de degradación favorecen por lo tanto la conversión de la glucosa mientras que el rendimiento a otros azúcares decrece, dando lugar a un peor cierre en el balance de materia.

A continuación, se han desarrollado cuatro experimentos en las mismas condiciones, pero con la adición de níquel Raney al medio, en una relación catalizador:glucosa 1:8 (m:m). Los resultados de estas reacciones están recogidos en la Figura 4-15.

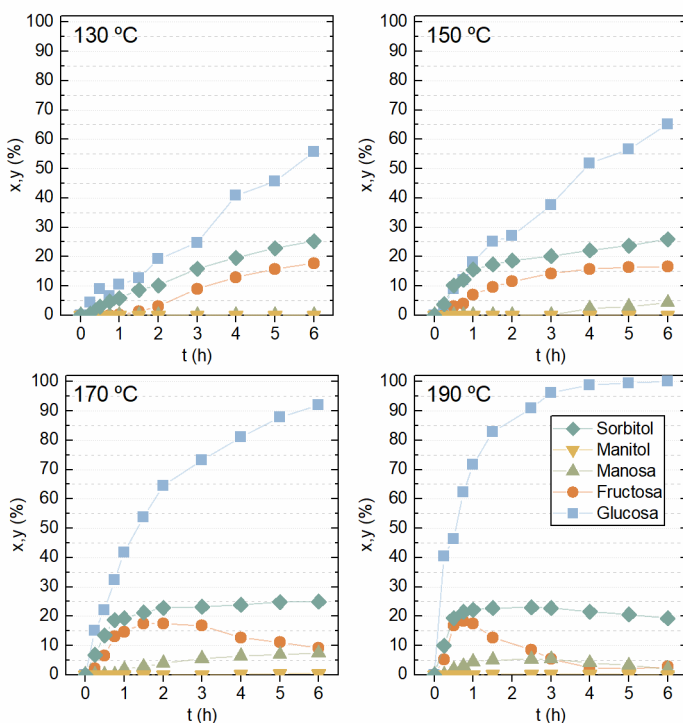


Figura 4-15. Influencia de la temperatura de reacción en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney.

Condiciones de reacción: relación catalizador:glucosa = 1:8 (m:m),  
[glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH

De nuevo, y conforme a lo esperado, el incremento de la temperatura de reacción aumenta la velocidad de conversión de la glucosa y de formación de los diferentes productos. Asimismo, la presencia de



catalizador en el medio de reacción permite el desarrollo de reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno y se detectan hexitoles en el medio de reacción, principalmente sorbitol.

En la reacción desarrollada a 130 °C se alcanza una conversión del sustrato del 55,6%, valor superior al obtenido con el blanco de reacción en ausencia de catalizador a la misma temperatura. En cuanto a los productos derivados de reacciones de isomerización, se detecta fructosa en el medio a partir de la primera hora de reacción y su concentración va en aumento hasta lograr un rendimiento del 17,6% al finalizar el ensayo. El sorbitol presenta también una tendencia creciente, en este caso se produce desde el inicio de la reacción hasta alcanzar un rendimiento del 25,3% cuando esta finaliza.

En el ensayo a 150 °C, no se observan grandes diferencias en los resultados obtenidos al finalizar el experimento con respecto al caso anterior (130 °C). La conversión de glucosa es del 65%, el rendimiento hacia fructosa del 16,6% y un 25,9% para el sorbitol. Sin embargo, sí se aprecian diferencias en la cinética de formación de estos productos. La velocidad de formación de sorbitol y fructosa es mayor al comienzo de la reacción, pero, a partir de las 2 horas, aproximadamente, se ralentiza la formación de ambos. Además, en estas condiciones se obtiene manitol durante las últimas horas de reacción hasta alcanzar un rendimiento del 4,3%.

El aumento de la temperatura de reacción a 170 °C permite un aumento del valor de conversión de glucosa hasta el 91%. Se detecta sorbitol en el medio desde el comienzo de la reacción con una rápida velocidad de formación durante las primeras horas, sin embargo, a partir de las 2-3 h el rendimiento a sorbitol se mantiene prácticamente constante en torno a un 25%. También se produce fructosa por isomerización, a diferencia de los casos anteriores, esta alcanza su máximo rendimiento (17,4%) durante las primeras 2 horas de reacción. A partir de ese momento comienza a degradarse y convertirse, probablemente mediante reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno ya que coincide con la detección de manitol en el medio, aunque en muy bajas concentraciones (>1%). También se detecta manosa, cuya concentración aumenta hasta finalizar la reacción con un valor del 7,3%.

Por último, a 190 °C se logra la conversión completa de la glucosa y se observa la degradación de los principales productos de reacción detectados. En primer lugar, la fructosa que se forma desde el inicio de la reacción alcanza su máximo rendimiento en un 18,3% tras 45 minutos, a partir de ese momento comienzan a aparecer pequeñas cantidades de

manitol (>0,3 %) que desaparece con el tiempo. Este podría derivar de la hidrogenación de la fructosa o de la manosa, que alcanza su máximo rendimiento (5,4%) a las 3 horas de reacción. No es descartable que el manitol derive de la reacción de hidroisomerización de sorbitol, ya que también alcanza el máximo rendimiento (23%) a las 2,5 horas de reacción, a partir de ese momento decrece hasta un 13,2% al finalizar la reacción.

Por lo tanto, en las condiciones ensayadas (glucosa 90 mM, catalizador:sustrato = 1:8 (m:m)), el aumento de la temperatura supone un aumento de la velocidad de reacción y de la conversión de glucosa, pero no supone una mejora en términos de rendimiento a sorbitol. Además, las altas temperaturas favorecen el desarrollo de reacciones secundarias no deseadas de degradación de moléculas presentes en el medio de reacción, que promueven la conversión de la glucosa, pero, a su vez, reducen el rendimiento hacia el resto de productos.

Por último, se han repetido los ensayos anteriores con una carga mayor de catalizador (sustrato:catalizador= 1:1 (m:m)), manteniendo constante la concentración de glucosa, 90 mM. El perfil cinético de cada una de estas reacciones se muestra en la Figura 4-16.

Cuando la reacción se desarrolla a 130 °C se alcanza una conversión a glucosa del 83,7% tras 6 horas de reacción, durante este tiempo el producto mayoritario es el sorbitol, que alcanza un rendimiento del 57,5%. En el transcurso de la reacción se detectan isómeros de la glucosa, manosa y fructosa con rendimientos del 2,5% y 3,4%, respectivamente. En muy menor medida se detecta manitol en el medio, el rendimiento hacia este producto apenas alcanza el 0,92%.

Con el aumento de la temperatura de reacción hasta 150 °C se incrementa la velocidad aparente de conversión del sustrato, aunque no llega a completarse la conversión de glucosa es del 97,9%. Se detecta una cantidad considerable de fructosa en el medio que parece formarse durante las primeras horas de reacción y se mantiene constante con un rendimiento del 11,3%. El rendimiento a sorbitol no mejora con el incremento de la temperatura, se observa de nuevo un cambio en la pendiente en la curva, probablemente por el efecto anteriormente mencionado de inactivación del catalizador, y se llega hasta un máximo del 52,1%. Durante las últimas horas del experimento se produce también manitol con un rendimiento del 9,6%. La diferencia entre el valor de la conversión de glucosa (97,9%) y el rendimiento total hacia el resto de productos identificados en la reacción (73%) aumenta conforme se incrementa la temperatura de reacción, este

hecho es indicativo del desarrollo de reacciones de degradación que se ven favorecidas por las altas temperaturas.

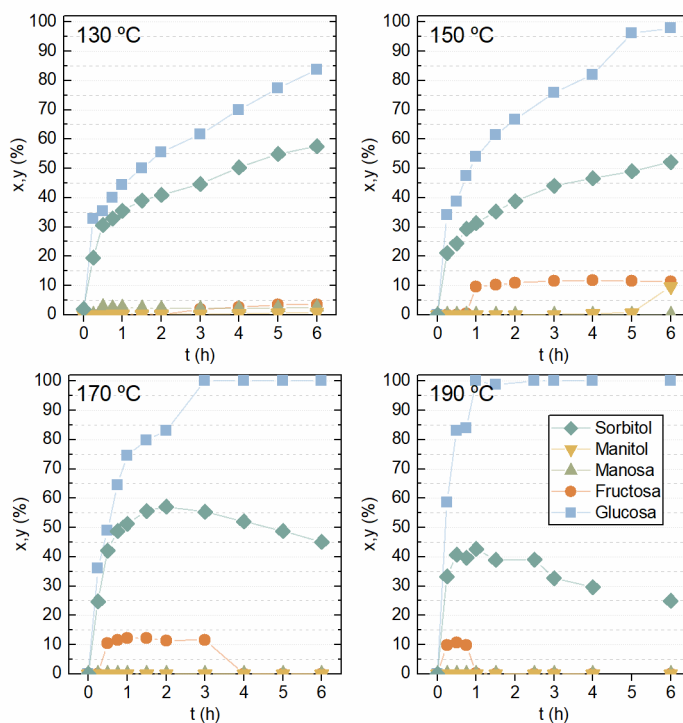


Figura 4-16. Influencia de la temperatura de reacción en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney.

Condiciones de reacción: relación catalizador:glucosa = 1:1 (m:m),  
[glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH

A 170 °C comienza a observarse claramente la degradación de los productos derivados de la glucosa. En este caso, se alcanza la conversión total del sustrato tras 3 horas de reacción. Se detecta fructosa con un rendimiento de hasta el 12,2%, pero esta se degrada completamente antes de finalizar la reacción. Por último, el sorbitol, como la fructosa, alcanza su máximo durante las 2 primeras horas de la reacción (57,1%), a partir de ese momento comienza a degradarse hasta ser del 45% al finalizar el ensayo.

Con el último ensayo a 190 °C se logra la conversión completa de la glucosa en las 2 primeras horas de reacción. Se ha obtenido fructosa al comienzo de la reacción que se ha convertido rápidamente. El sorbitol, por su parte, se forma en grandes cantidades (hasta un 42,7% de rendimiento durante las primeras horas de reacción) pero se degrada siendo el rendimiento al finalizar el ensayo del 24,9%.

De manera general, el aumento de la temperatura de reacción conduce a la aceleración de la conversión del sustrato, pero disminuye el rendimiento a sorbitol a tiempos largos de reacción. Esto es debido al desarrollo de reacciones secundarias, no solo de isomerización y degradación del azúcar, sino transformaciones relacionadas con la degradación del sorbitol como las de hidrogenólisis que suelen requerir mayor temperatura, por lo que el efecto de este parámetro es clave en el desarrollo de reacciones secundarias. Estas reacciones de hidrogenólisis suponen la ruptura del sorbitol en polioles de menor tamaño. El análisis mediante GC de las muestras de reacción detecta la presencia de algunos de los productos más pesados provenientes de estas reacciones como el etilenglicol, 1,2-propanodiol y glicerol.

Los resultados del estudio de la influencia de la temperatura se encuentran resumidos y simplificados en la Figura 4-17. El estudio de la influencia de la temperatura en ausencia de catalizador (Figura 4-17.A) revela que es posible la formación de fructosa y manosa derivadas de las reacciones de isomerización en todo el rango de temperatura estudiado. El alcance de estas reacciones es mayor conforme aumenta la temperatura de reacción, aunque a 190 °C se detecten rendimientos menores a estos productos. Esto último es probablemente debido a la existencia de reacciones secundarias que suponen la conversión estos azúcares, como la deshidratación de la fructosa hacia 5-HMF.<sup>243</sup> Este estudio muestra que es necesaria la presencia del catalizador níquel Raney en el medio de reacción para que se desarrolle la reacción de transferencia de hidrógeno para la obtención de sorbitol a partir de glucosa, ya que en ausencia de catalizador no se detectan polioles en el medio.

En cuanto a la producción de sorbitol, la hidrogenación de la glucosa por transferencia catalítica de hidrógeno depende en gran medida de la carga de catalizador. Así, bajas cargas de catalizador (Figura 4-17.B) limitan la formación de polioles, incluso a altas temperaturas, no llegando a alcanzar valores por encima del 25%. El aumento de la carga de catalizador (Figura 4-17.C) favorece la producción de polioles, esta reacción es mucho más favorable a temperaturas bajas (130 °C) donde el sorbitol llega a alcanzar rendimientos de hasta el 60 % tras 6 horas de reacción. A esta temperatura, teniendo en cuenta los principales productos de reacción (fructosa, manosa, manitol y sorbitol), el cierre de balance de materia es del 80 % respecto a la cantidad de glucosa inicial. Este resultado, por tanto, confirma el potencial de la transferencia catalítica de hidrógeno para la transformación de glucosa en sorbitol usando alcoholes de sacrificio y representa las mejores

condiciones de entre todas las estudiadas hasta el momento para la producción de sorbitol mediante esta ruta.

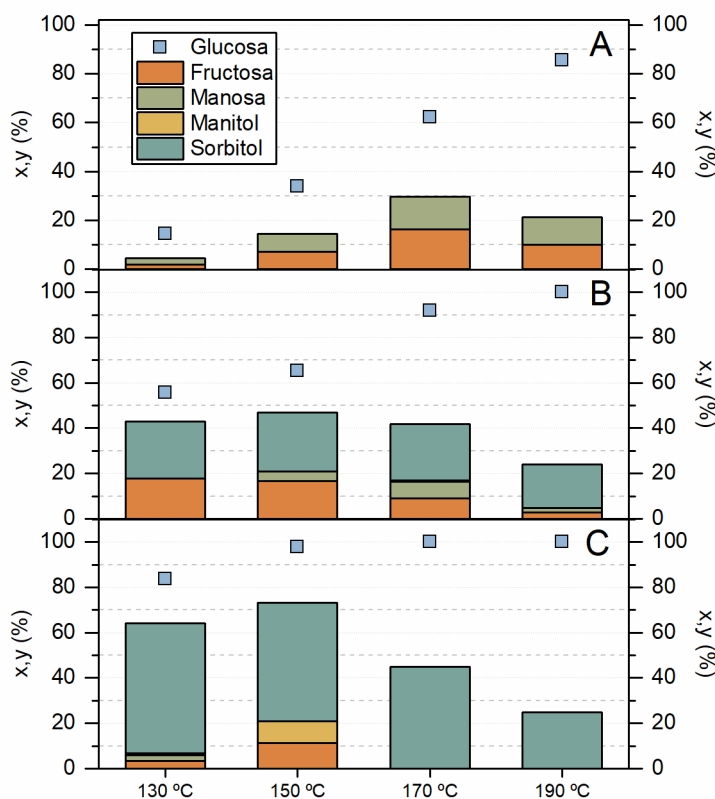


Figura 4-17. Efecto de la temperatura de reacción.  
 Condiciones de reacción: [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH; tiempo de reacción 6h  
 Reacción en ausencia de catalizador, A.  
 Relación catalizador:glucosa (m:m) = 1:8, B y 1:1, C

#### 4.3.3. Estudio de la estabilidad del catalizador

La estabilidad del catalizador de níquel Raney se ha evaluado a través de ensayos catalíticos de reutilización. Los ensayos se han realizado empleando como catalizador el material usado en una reacción previa y separado del medio de reacción mediante filtración, sin ningún tipo de tratamiento antes de su reutilización. Únicamente, para evitar la exposición al aire y la posible desactivación del catalizador, las muestras de catalizador usado se almacenaron en atmósfera inerte hasta su reutilización.

La Figura 4-18 recoge el perfil cinético de la reacción de conversión de glucosa en presencia de níquel Raney como catalizador, en una relación

1:4, catalizador:glucosa (m:m), a 150 °C y con una concentración inicial de glucosa 90 mM. Junto al perfil cinético de esta reacción, aparece el de los dos ensayos posteriores en presencia del mismo catalizador usado y el ajuste cinético de la conversión a una reacción de primer orden.

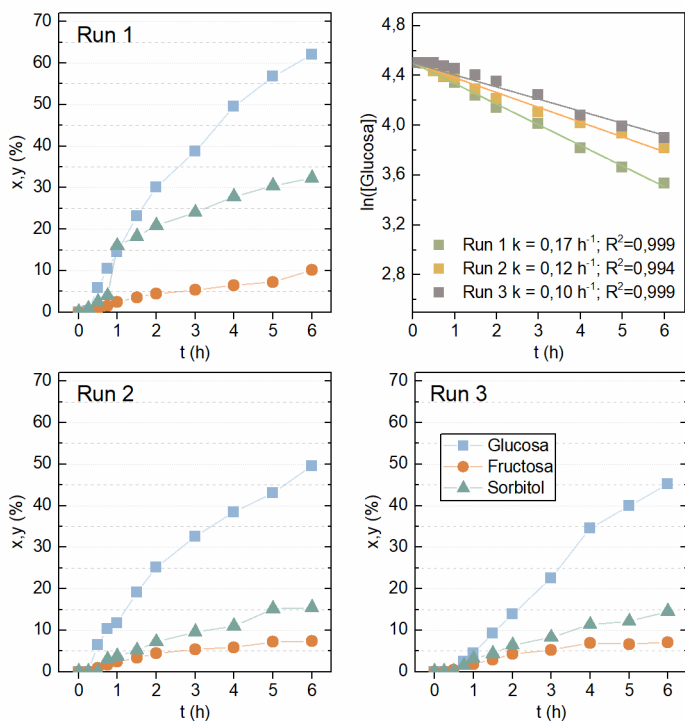


Figura 4-18. Cinética de reacción de la transformación de glucosa en presencia de níquel Raney, posterior reutilización del catalizador y ajuste de la conversión de la glucosa al modelo cinético de pseudo primer orden.

Condiciones de reacción: 150 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH (8% H<sub>2</sub>O), relación catalizador:glucosa = 1:4 (m:m)

En un primer ensayo (Run 1) se alcanza una conversión del sustrato del 62% tras 6 horas de reacción, obteniéndose una constante cinética de 0,17 h<sup>-1</sup>. Por su parte, el rendimiento final a sorbitol alcanzado es del 32,2%. Se desarrollan también reacciones de isomerización que conllevan la formación de fructosa desde el inicio de la reacción, en este caso se ha alcanzado un rendimiento del 10,1%.

A continuación, se procede a la reutilización del catalizador usado (Run 2), observándose una clara disminución en el rendimiento de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno (15,5 % de sorbitol). En este caso, la conversión de la glucosa es más lenta y alcanza un valor de

45,5% tras 6 horas ( $k = 0,12 \text{ h}^{-1}$ ). En cuanto al rendimiento a fructosa, también decrece con respecto a la primera reacción (7,4 %).

Por último, con la segunda reutilización del catalizador (Run 3) no se observan diferencias tan notorias respecto a la reacción anterior. La constante cinética observada pasa a ser de  $0,10 \text{ h}^{-1}$  y el valor final de conversión un 45,1%. En cuanto al rendimiento a sorbitol disminuye muy ligeramente en comparación con el experimento anterior, obteniéndose un 14,7% tras 6 horas de operación. El rendimiento a fructosa es muy similar también al caso anterior, un 7,1%. Teniendo en cuenta que se pierde un pequeño porcentaje de catalizador durante los ensayos debido a la toma de muestra, estas últimas variaciones resultan casi insignificantes.

La Figura 4-19 muestra de manera más visual las diferencias encontradas entre los diferentes ensayos. comparando los resultados de conversión y rendimientos a las 6 horas de reacción.

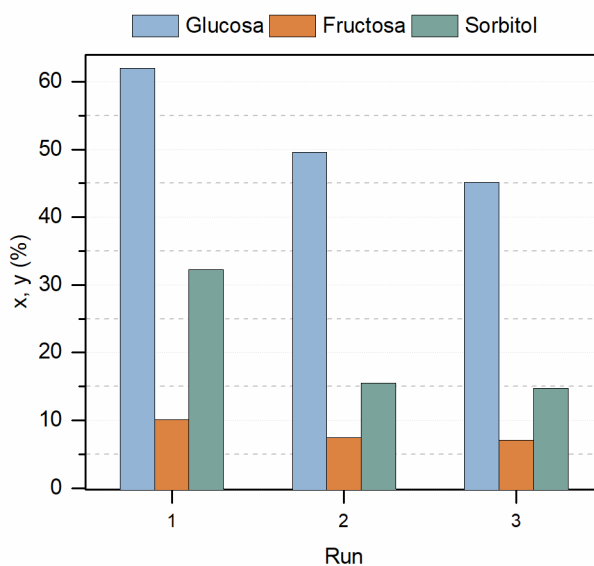


Figura 4-19. Resultados de la reutilización del catalizador.  
 Condiciones de reacción:  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[\text{glucosa}] = 90 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mL EtOH (8\% H}_2\text{O)}$ ,  
 catalizador:glucosa = 1:4 (m:m)

En términos generales, en los tres ensayos se ha detectado sorbitol como producto principal derivado de la hidrogenación de la glucosa y fructosa proveniente de reacciones de isomerización.

Se aprecia una importante disminución en la conversión de la glucosa y en el rendimiento hacia los productos de reacción entre los ensayos

1 y 2, esto es, con el catalizador fresco y en una primera reutilización. En estos ensayos se observa que la conversión de la glucosa de partida decrece en un 21% y el rendimiento a sorbitol hasta un 51% en la primera reutilización respecto al primer uso.

Sin embargo, los resultados de las pruebas 2 y 3 son muy parecidos, esto es, entre reutilizaciones, con una variación de la conversión de sustrato de un 9 % y un 6,5 % en relación con el rendimiento a sorbitol. Esto indica una estabilización de la actividad del catalizador.

En cuanto a las posibles causas de pérdida de actividad del catalizador, estudios publicados<sup>244, 245</sup> apuntan a la adsorción de especies orgánicas en la superficie de los catalizadores de níquel como la principal causa de desactivación de estos materiales en reacciones de hidrogenación. De este modo, y tratando de caracterizar dichos depósitos orgánicos, los materiales de níquel Raney de una reacción estándar fueron analizados mediante análisis termogravimétrico (Figura 4-20) y espectroscopía infrarroja (Figura 4-21) antes y después de su uso en la reducción de glucosa con etanol.

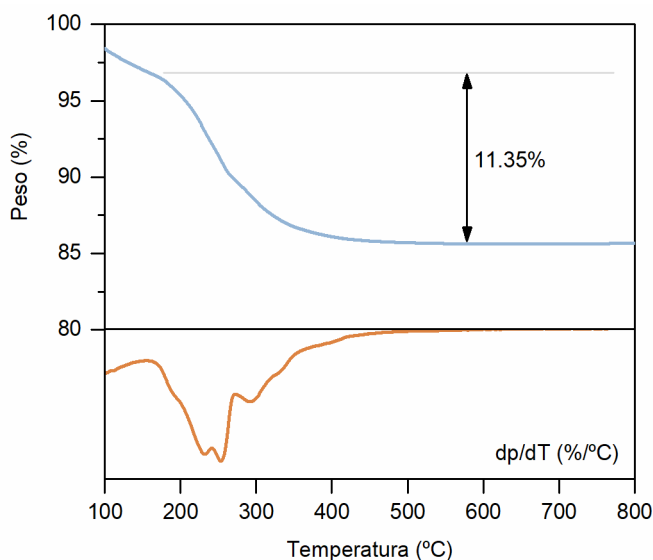


Figura 4-20. Análisis termogravimétrico del catalizador usado.  
Condiciones de reacción: 150 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH,  
relación catalizador:glucosa = 1:1 (m:m); tiempo de reacción 6 h

Los resultados del análisis termogravimétrico del catalizador usado se recogen en la Figura 4-20 donde se puede observar el termograma obtenido junto con su derivada para una muestra de catalizador usado en



una reacción a 150 °C con una concentración de glucosa 90 mM en etanol puro y una relación catalizador:glucosa de 1:1 durante 6 horas. Los resultados evidencian la presencia de varias pérdidas de peso entre 200-300 °C (concretamente a 230 °C, 250 °C y 292 °C), que suponen en total una pérdida superior al 10% del peso del catalizador. Estas pérdidas pueden atribuirse a sustancias de naturaleza orgánica retenidas en la superficie del catalizador. El hecho de que se produzcan a temperaturas superiores a los 100 °C, indica que no se deben a la presencia de disolvente (alcohol de sacrificio) o productos ligeros, que se desprenderían a menor temperatura. Por el contrario, la elevada temperatura indica que los productos adsorbidos más plausibles pueden ser azúcares o derivados de azúcares, como los propios hexitoles obtenidos en el mismo proceso de reducción, u otros derivados.

Continuando con el análisis del catalizador usado en la misma reacción, la Figura 4-21 muestra la comparación de los espectros FTIR registrados para el catalizador níquel Raney fresco y la muestra de catalizador usado en las condiciones de operación antes descritas. Las diferencias entre ambos espectros son mínimas, salvo por la presencia de una banda de adsorción ubicada a 1740  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del catalizador usado que puede atribuirse a la vibración de enlaces C=O en grupos carboxílicos.

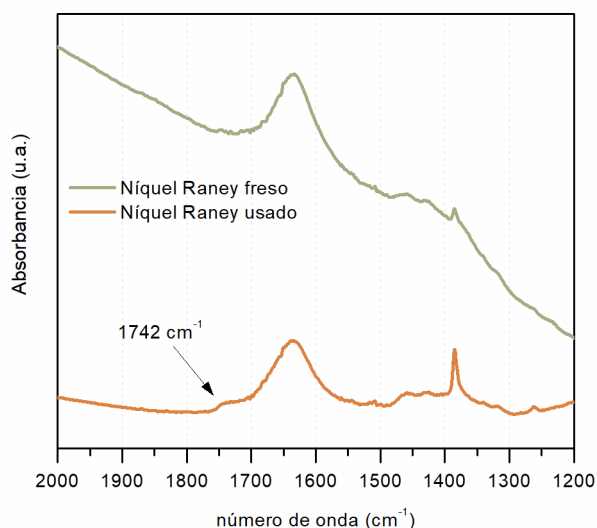


Figura 4-21. Espectro FTIR registrado para la muestra del catalizador usado.  
 Condiciones de reacción: 150 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH,  
 relación catalizador:glucosa = 1:1 (m:m); tiempo de reacción 6 h

La existencia de la señal de vibración de un grupo carbonilo en el espectro FTIR registrado para la muestra de catalizador usado sugiere la presencia de ácidos en la superficie del catalizador. Durante el transcurso de la reacción tiene lugar la formación de varias especies a las que podría corresponder esta señal. Por un lado, podría atribuirse a la existencia de aldehídos o cetonas derivadas de la oxidación de un alcohol, sin embargo, no existen estudios que demuestren la interacción entre estas especies con catalizadores de níquel en reacciones de transferencia de hidrógeno.<sup>229, 246</sup> Otra alternativa más plausible es que la señal del enlace C=O se deba a la presencia de ácido glucónico o gluconolactona. En este caso, teniendo en cuenta las condiciones de reacción en las que se utilizó el catalizador analizado, la relación en peso catalizador:glucosa es 1:1, asumimos que la cantidad de ácido glucónico adsorbido en la superficie del catalizador sería del 11,35 % en peso de la cantidad de glucosa inicial, aproximadamente 0,1 mol de ácido glucónico por mol de glucosa.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, para corroborar esta hipótesis en la que se asume que la adsorción de ácido glucónico es la causa principal de la desactivación del catalizador níquel Raney en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno, se ha realizado un ensayo adicional añadiendo ácido glucónico al medio de reacción, empleando una relación molar glucosa:ácido glucónico de 10.

La Figura 4-22 recoge los resultados del ensayo en presencia ácido glucónico (B) y los compara con los de la reacción en ausencia de este (A) y con la primera reutilización del catalizador (C). A simple vista resulta evidente que el ácido glucónico inhibe la producción de sorbitol. En ambos casos los productos obtenidos son los que se encuentran de manera habitual en la reacción: sorbitol y fructosa.

La conversión de la glucosa es más lenta en presencia de ácido glucónico, alcanzando un valor del 48% en comparación con el 65% en ausencia de este. El rendimiento a sorbitol también presenta un perfil diferente. En la reacción en ausencia de ácido glucónico, se observa como desde el comienzo del ensayo se desarrollan reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno, generando altas concentraciones de sorbitol en el medio hasta alcanzar un rendimiento del 30% al finalizar la reacción. En cambio, en presencia de ácido glucónico la producción de sorbitol es más lenta desde el inicio de la reacción y apenas alcanza un rendimiento del 15% al finalizar la reacción. Además, la producción de fructosa también se ve afectada de manera negativa por la presencia de ácido glucónico en el medio.

El perfil cinético de la reacción de reutilización es similar al de la reacción en presencia de ácido glucónico, en ambos casos se alcanza una conversión de glucosa del 49% y la tendencia en la producción de sorbitol es muy similar alcanzando un rendimiento del 15% en ambos casos. La producción de fructosa también disminuye respecto de la reacción típica (A).

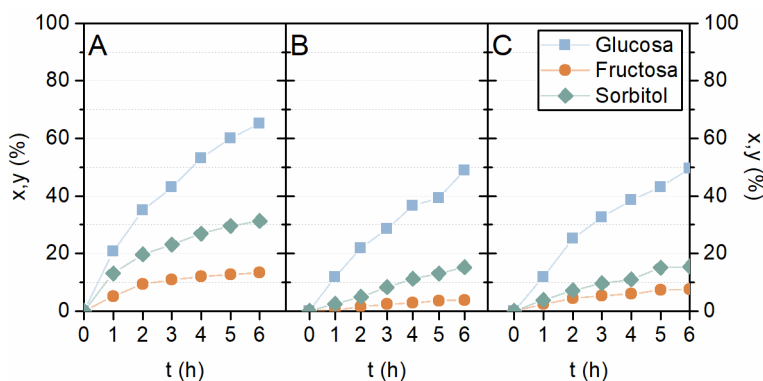


Figura 4-22. Efecto de la presencia de ácido glucónico en el medio de reacción. Condiciones de reacción: 150 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH (8% H<sub>2</sub>O), relación catalizador:glucosa = 1:4 (m:m)

A. Reacción típica

B. Reacción en presencia de ácido glucónico 9 mM

C. Reutilización del catalizador tras reacción típica

Estos resultados confirman el efecto de inhibición que provoca el ácido glucónico en el catalizador níquel Raney como consecuencia de una adsorción competitiva del producto que dificulta la interacción glucosa-catalizador e impide la reducción del sustrato.

Por lo tanto, existe un efecto de desactivación del catalizador causado por la presencia de productos derivados de reacciones de oxidación. La probabilidad de desarrollo de estas reacciones aumenta con el contenido en agua del medio, por lo que un medio alcohólico lo más puro posible aumentaría la vida útil del catalizador ya que minimiza estas transformaciones no deseadas.

#### 4.4. Otros sustratos

Con el objetivo de estudiar la viabilidad del proceso de transferencia catalítica de hidrógeno sobre catalizadores níquel Raney en presencia de otros azúcares C6, se han realizado dos experimentos adicionales empleando fructosa y manosa como reactivos de partida. Los resultados de estas reacciones se encuentran agrupados en la Figura 4-23.

Se aprecian notables diferencias en la evolución de la reacción con la sustitución de la glucosa por otro azúcar. La conversión del sustrato es casi completa al finalizar el ensayo cuando se emplea glucosa y fructosa como reactivo de partida, 97,8% y 99,5%, respectivamente. En cambio, la reacción en presencia de manosa es mucho más rápida, siendo completa la conversión del sustrato a las 3 horas de reacción.

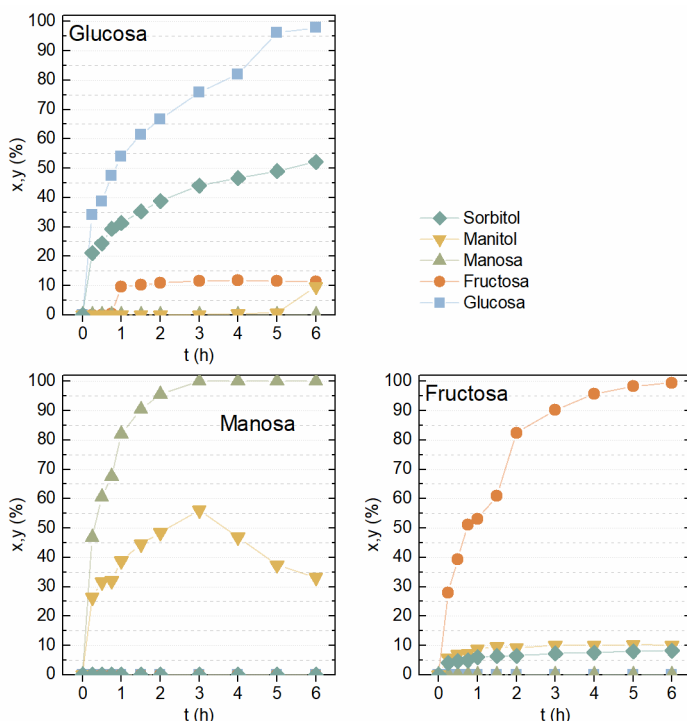


Figura 4-23. Cinética de reacción de la transformación de diferentes hexosas en presencia de níquel Raney mediante transferencia catalítica de hidrógeno. Condiciones de reacción: 150 °C; [sustrato] = 90 mM, 100 mL EtOH

Por otra parte, solo en el caso de la reacción desarrollada en presencia de glucosa se han detectado productos derivados de reacciones de isomerización del azúcar y del producto de hidrogenación, hasta un 9,5% de manitol que podría derivar de la hidrogenación de la fructosa presente en el medio o de la hidroisomerización del sorbitol.

En cuanto a los productos derivados de reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno, la reacción en presencia de glucosa presenta un perfil creciente en concentración de sorbitol hasta el final de la reacción, con un rendimiento final del 52,1%. En el caso de la manosa, la obtención de manitol, producto derivado de su hidrogenación, es mucho más rápida y

llega a alcanzar un valor de rendimiento del 56%, coincidiendo con el momento en el que se consume el sustrato. Cuando no existe manosa en el medio de reacción, comienzan a desarrollarse reacciones secundarias que implican la conversión del manitol, probablemente reacciones de hidrogenólisis debido a la temperatura de reacción (150 °C) y a la carga de catalizador. En el caso de la fructosa, se obtiene sorbitol y manitol en proporciones similares derivados de su hidrogenación. Sin embargo, la formación de estos se desarrolla durante las dos primeras horas de reacción y se mantienen constante en el transcurso del tiempo, alcanzando rendimiento a manitol del 10% y del 8,2% al sorbitol al finalizar la reacción. En este último caso, existe una mayor diferencia entre el valor de la conversión de la fructosa y el sumatorio del rendimiento hacia los principales productos de reacción, este hecho implica que en la reacción en presencia de fructosa se desarrollan un mayor número de reacciones secundarias. La fructosa es una cetosa cuyo carbonilo ocupa una posición intermedia en la molécula, probablemente menos accesible que en las aldosas (glucosa y manosa) por lo que la reacción de hidrogenación estaría más impedida en este caso.

En todas estas reacciones se han empleado hexosas con la misma composición química,  $C_6H_{12}O_6$ , pero la evolución de la reacción difiere mucho en función del material de partida. Esto indica que la geometría de la molécula está directamente relacionada con la actividad del catalizador, ya que cada uno de los azúcares interacciona de manera diferente con el níquel Raney, estas diferencias se discutirán con mayor profundidad en el apartado 6.1.2. del capítulo III. No obstante, en todas las reacciones estudiadas se alcanzan altas conversiones, pero la selectividad hacia hexitoles presenta un amplio margen de mejora. Con el propósito de mejorar esta selectividad hacia productos, en el siguiente apartado se evalúa la influencia de la adición de nuevos centros metálicos al catalizador que favorezcan la actividad del catalizador en la reacción objeto de estudio.

### **4.5. Estudio del efecto del metal promotor**

Con la finalidad de mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores metálicos, suele añadirse un segundo elemento promotor. En el caso de los catalizadores de tipo níquel Raney, los metales promotores más utilizados a nivel industrial son cobalto, cobre, cromo y molibdeno. En el desarrollo del presente trabajo de investigación se ha evaluado el efecto de catalizadores comerciales dopados con molibdeno y una combinación de

hierro y cromo en su capacidad para promover la reacción de hidrogenación de la glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno, ya que no existen estudios previos que examinen la influencia de estos metales como dopantes en la actividad del níquel Raney en este tipo de reacciones.

Estos metales promotores se encuentran en la superficie del catalizador y mejoran su actividad aumentando la velocidad de reacción, principalmente por el incremento del área superficial y la estabilidad que proporcionan a la fase activa. Además, favorecen la interacción del grupo carbonilo de la glucosa con los centros activos de níquel.

Las especies de hierro, cromo y molibdeno actúan como centros ácidos de Lewis que aportan carácter oxofílico al catalizador,<sup>110, 122, 131, 247</sup> favoreciendo la afinidad del níquel por el grupo C=O, modificando su actividad en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. La Figura 4-24 representa de manera esquemática el efecto del empleo de un catalizador multimetálico que también ha sido descrito en el apartado I de la introducción.

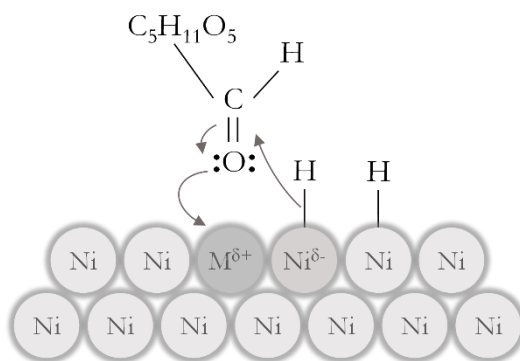


Figura 4-24. Esquemática de la polarización del grupo carbonilo de la glucosa en presencia de un metal promotor (M) y ataque nucleófilo de hidruro metálico vecino.

La Figura 4-25 recoge los perfiles cinéticos obtenidos en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol y los principales productos de reacción a 150 °C en presencia de diferentes catalizadores del tipo níquel Raney.

La conversión de glucosa en presencia del catalizador sin promotor (Figura 4-25-Ni) alcanza un valor del 65 % tras 6 horas de reacción. En este caso, el principal producto de reacción obtenido ha sido sorbitol (29,7 %) y un 13,8% de fructosa. Para el caso del catalizador dopado con hierro y cromo (Figura 4-25-Ni-Fe/Cr) se obtiene un perfil de conversión de glucosa muy similar e incluso más rápida durante el inicio de la reacción. No

obstante, a pesar de obtener conversiones parecidas, la distribución del resto de productos difiere en gran medida del perfil del catalizador sin promotor. Una explicación factible es la desactivación del catalizador dopado con hierro y cromo debido a la lixiviación de los agentes dopantes.<sup>248</sup> El rendimiento a sorbitol alcanza un valor de tan solo el 11,5 % que permanece casi constante tras las primeras horas de reacción. Junto con la escasa producción de sorbitol, se desarrolla la reacción de isomerización hacia fructosa hasta obtener el 12 % de rendimiento a este producto.

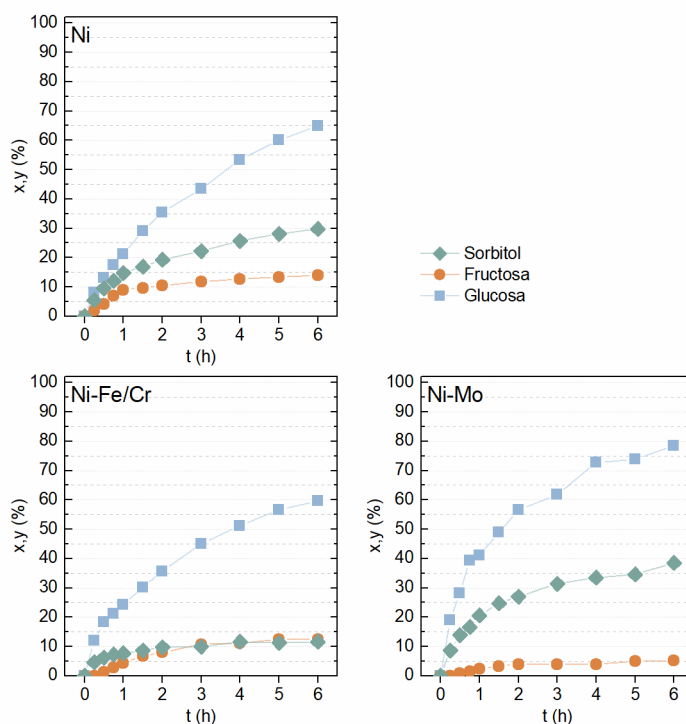


Figura 4-25. Efecto del metal promotor.

Condiciones de reacción: 150 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL EtOH; relación catalizador:glucosa = 1:4 (m:m); tiempo de reacción 6h

La baja selectividad a polioles del catalizador dopado con hierro y cromo se relaciona con la lixiviación de estas especies metálicas y su fácil disolución en el medio de reacción, especialmente en el caso del hierro.<sup>248</sup> Tanto el hierro como el cromo tienen capacidad para actuar como promotor en la reacción hidrogenación, pero su lixiviación elimina la capacidad de atraer con mayor facilidad las moléculas de glucosa a la superficie del catalizador aunque sus características de ácido Lewis permanezcan inalteradas. En este caso, es también destacable la composición del

catalizador. Cuando se emplea un metal promotor, parte del níquel es reemplazada por estos metales (hierro y cromo), por lo que se incrementa la relación aluminio residual/níquel en el catalizador final. De esta forma, la menor selectividad hacia reacciones de hidrogenación está en parte también justificada por la menor cantidad de níquel y la presencia de mayor cantidad de aluminio residual, aunque resulta complicado determinar el papel de cada uno de los metales por separado. En cualquier caso, la presencia de cromo favorecería la hidrogenación de los grupos carbonilo, mientras que el aluminio residual inhibe esta reacción y favorece las secundarias.<sup>249</sup> Lo mismo sucede con el hierro que fácilmente lixivia al medio favoreciendo las reacciones de isomerización de glucosa a fructosa,<sup>233, 250</sup> que se convierte en la predominante tras la primera hora de reacción. El perfil de la reacción sugiere que la desactivación ocurre durante la primera hora del ensayo.

El perfil cinético de la reacción con el catalizador promovido por molibdeno (Figura 4-25-Ni-Mo) muestra una tendencia completamente diferente al dopado con hierro y cromo. En el caso del catalizador dopado con molibdeno, se observa una transformación más rápida y selectiva de la glucosa a sorbitol, con una conversión cercana al 80% y un rendimiento a sorbitol superior al 38 %. Además, el desarrollo de la reacción de isomerización apenas alcanza el 6% de rendimiento a fructosa. Este hecho sugiere que, a pesar de las características de ácido Lewis del molibdeno, su actividad catalítica en la isomerización de la glucosa se encuentra más limitada y presenta una mayor capacidad para promover las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno para obtener sorbitol. El carácter oxofílico del metal favorece la interacción con el grupo aldehído de la glucosa, donde un par solitario de electrones del oxígeno del grupo C=O se dona al átomo de molibdeno. Esta interacción polariza el enlace y el átomo de carbono es más susceptible de sufrir un ataque nucleófilo por el hidruro que se encontraría localizado en un centro de níquel adyacente, conduciendo así a su reducción<sup>248, 251</sup> y la consecuente formación de sorbitol. Los resultados obtenidos verifican que el catalizador promovido por molibdeno es un material selectivo en la reacción de hidrogenación de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno.

## 4.6. Conclusiones

Atendiendo a los resultados obtenidos en el capítulo dedicado a la conversión de glucosa en presencia de alcoholes de cadena corta con el empleo de catalizadores níquel Raney, se pueden extraer varias conclusiones.



En primer lugar, se ha demostrado la capacidad de autorreducción de la glucosa en medio acuoso. En presencia de níquel Raney, la glucosa es capaz de producir sorbitol en ausencia de cualquier otra fuente de hidrógeno con un rendimiento del 20%. La sustitución de agua por un alcohol de sacrificio permite incrementar el rendimiento y la selectividad a sorbitol al añadir una nueva fuente de hidrógeno al medio.

La comparación de diferentes alcoholes de cadena corta presenta al etanol como el mejor donante de hidrógeno en las condiciones estudiadas, lo cual implica ventajas desde el punto de vista ambiental, al poder ser producido de manera sostenible a partir de recursos biomásicos.

El estudio de la carga de catalizador y la influencia de la temperatura de reacción indica que altas cargas de catalizador en combinación con bajas temperaturas favorecen la conversión de glucosa a sorbitol por el mecanismo de transferencia catalítica de hidrógeno procedente del alcohol. Las elevadas temperaturas (por encima de 150 °C) favorecen el desarrollo de reacciones de degradación tanto del sustrato (glucosa) como de los polioles obtenidos (sorbitol y manitol) debido, principalmente, a procesos de hidrogenólisis, lo que reduce la selectividad hacia los productos de interés.

El principal motivo de desactivación del níquel Raney es la adsorción de productos derivados de reacciones de oxidación sobre su superficie. Con el estudio de la estabilidad del catalizador se ha demostrado que este efecto de desactivación tiene lugar cuando interaccionan por primera vez las moléculas derivadas de reacciones no deseadas, puesto que la actividad del catalizador varía en muy menor medida a partir de la segunda reutilización.

El mecanismo de reacción de transferencia catalítica de hidrógeno no es solo aplicable para la producción de sorbitol, se pueden emplear otros sustratos, pero el rendimiento de la reacción dependerá de la estructura de la molécula que hace que interaccione de un modo u otro con el catalizador.

El empleo de catalizadores níquel Raney dopados con molibdeno mejora la actividad del catalizador en la reacción y el rendimiento a sorbitol, ya que favorece la reducción de la glucosa.



**Capítulo II**  
**Conversión de D-glucosa en presencia de**  
**dioles derivados de la biomasa**

---



Los alcoholes de cadena corta empleados como dadores de hidrógeno han mostrado buen rendimiento y se presentan como una alternativa simple para la obtención de sorbitol. No obstante, ninguno de los alcoholes estudiados, cuyo comportamiento se ha evaluado y discutido en el capítulo anterior, ha logrado proporcionar resultados completamente satisfactorios en términos de rendimiento y selectividad hacia el poliol deseado. Este hecho supone un inconveniente e indica que los alcoholes presentan limitaciones para actuar como agentes de transferencia de hidrógeno.<sup>229, 252-254</sup> Entre las desventajas del empleo de alcoholes se encuentra el carácter reversible de la reacción de deshidrogenación del alcohol, ya que el aldehído o cetona formado es susceptible de rehidrogenarse, la formación de subproductos derivados de reacciones entre el alcohol y la glucosa, o los problemas de escalabilidad de la transformación debido a la necesidad de añadir infraestructuras adicionales para separar y reciclar el alcohol de sacrificio del producto de reacción. Estas limitaciones han resultado un aliciente para buscar otros agentes de transferencia de hidrógeno, entre los que podrían encontrarse algunos ácidos orgánicos, como el ácido fórmico,<sup>255</sup> aminas,<sup>256</sup> éteres<sup>257</sup> o dioles orgánicos,<sup>252, 258-260</sup> apenas empleados en la valorización de biomasa.<sup>229</sup> En este capítulo se estudia el comportamiento de diferentes dioles en la transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de catalizadores tipo níquel Raney para la reducción de glucosa hacia sorbitol. Para elaborar este

estudio se han ensayado un amplio número de agentes de sacrificio, entre los que se incluye el glicerol y diferentes tipos de dioles, en los que se ha variado la longitud de la cadena alquílica y la posición de los grupos hidroxilo. De esta manera se pretende determinar las características que un diol alquílico debe mostrar para presentar un mejor desempeño como dador de hidrógeno. Adicionalmente, y con el objeto de garantizar el carácter renovable de los reactivos químicos empleados, todos los agentes de sacrificio utilizados para la realización de este estudio han sido seleccionados de aquellos que pueden ser obtenidos a partir de biomasa.<sup>261-264</sup>

Desde el punto de vista del sistema catalítico empleado, este capítulo incluye también el estudio de la promoción de la transferencia catalítica de hidrógeno empleando catalizadores de níquel Raney dopados con diferentes promotores de actividad (molibdeno y hierro-cromo). Este tipo de catalizadores se emplean industrialmente para promover la hidrogenación de grupos carbonilo como el que se pretende reducir en el caso de la molécula de glucosa, ya que la adición de estas especies metálicas aporta mayor carácter oxofílico al catalizador ya que el molibdeno, el hierro y el cromo actúan como ácidos de Lewis y, por lo tanto, aceptores de pares de electrones.<sup>122, 131, 133</sup>

En el aspecto de las condiciones de operación, este capítulo presenta también el estudio de la influencia de la concentración inicial del sustrato de reacción (glucosa) y de la temperatura de reacción como principales parámetros operacionales, todos ellos con el objeto de establecer condiciones de operación adecuadas que permitan trasladar el sistema catalítico a una instalación de reacción operando en continuo. Este estudio final pretende valorar la viabilidad del proceso en continuo en un reactor de lecho fijo, así como evaluar la estabilidad del catalizador empleado tras varias horas de operación en contacto con el medio de reacción.

### **5.1. Evaluación de dioles como agente de sacrificio**

La presencia de varios grupos hidroxilo en una misma molécula permite una mejor interacción entre el dador de hidrógeno y la superficie del catalizador, por cuanto son los átomos de oxígeno los que proporcionan los grupos funcionales de elevada densidad electrónica que constituyen los puntos de adsorción de la molécula de reactivo sobre el catalizador.<sup>265</sup> Facilitar esta interacción entre el dador de hidrógeno y el

catalizador permite incrementar la velocidad de la deshidrogenación de este y, por tanto, una mayor disponibilidad de hidrógeno en el medio. Este hecho, además del carácter renovable del glicerol y de los dioles escogidos, ha motivado la evaluación de su comportamiento cuando actúan como disolvente y dador de hidrógeno en la reacción de producción de sorbitol a partir de glucosa. Por lo tanto, en este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la transformación de glucosa en sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de diferentes tipos de dioles que operan como alcoholes de sacrificio, utilizando catalizadores metálicos comerciales de tipo níquel Raney.

Los resultados se han agrupado en dos estudios diferenciados. Por un lado, se ha evaluado el efecto de la longitud de la cadena de alquilo y por otro, el tipo de diol empleado, función de la posición relativa de los grupos hidroxilo presentes en la molécula.

### 5.1.1. Influencia de la longitud de la cadena

El efecto de la longitud de la cadena de alquilo ( $C_2$ - $C_5$ ) del dador de hidrógeno ha sido estudiado empleando diferentes dioles bajo las condiciones de reacción óptimas establecidas en el capítulo anterior. Los resultados de estas reacciones y de la reacción en presencia de etanol ensayada previamente aparecen recogidos en la Figura 5-1 que representa la cinética de conversión de glucosa (cuya concentración inicial ha sido constante en todos los experimentos), y el rendimiento hacia los principales productos de reacción durante las 6 horas de duración de cada ensayo.

Atendiendo a los resultados representados (Figura 5-1), resulta evidente que la longitud de la cadena del agente de sacrificio juega un papel importante en el transcurso de la reacción. Largas cadenas de carbono permiten obtener un mayor rendimiento a sorbitol, es el caso del 1,4-butanodiol (1,4-BDO) y 1,5-pentanodiol (1,5-PDO), con los que se ha alcanzado un rendimiento total a hexitoles superior al 80% y una conversión completa del sustrato tras 6 horas de reacción.

Cuando la reacción se desarrolla en presencia de dadores de cadenas cortas con más de un grupo hidroxilo, como etilenglicol (EG), glicerol y 1,3-propanodiol (1,3-PrDO), se observa la presencia de fructosa en el medio de reacción. Este efecto es consecuencia de la baja velocidad en la reacción global de transferencia de hidrógeno (deshidrogenación del dador e hidrogenación de la glucosa), lo que hace que la extensión de las reacciones secundarias (como la isomerización hacia fructosa) sea mucho

más rápida. Además, el glicerol y los dioles de cadena corta ( $C_2-C_3$ ), a pesar de presentar una conversión del sustrato superior al 90% en los tres casos, muestran rendimientos a sorbitol apenas comprendidos entre el 17,1%, cuando el glicerol actúa como dador, y un 34,7%, para el caso del 1,3-propanodiol. Asimismo, se obtienen cantidades considerables de fructosa (16% y 9%, respectivamente). Este efecto no se observa en el caso del etanol, donde el principal producto de reacción es el sorbitol (58% a las 6 horas) que presenta una concentración creciente durante el transcurso de la reacción y apenas se detectan productos derivados reacciones secundarias de isomerización.

Este hecho plantea que, tanto el glicerol, como los dioles con dos y tres átomos de carbono estudiados, presentan un efecto inhibitor sobre el catalizador que se incrementa conforme aumenta el número de grupos hidroxilo y sigue el siguiente orden: 1,3-propanodiol < etilenglicol < glicerol. Este efecto inhibitor que afecta a la capacidad de deshidrogenación del catalizador podría estar relacionado con el tipo de interacción entre el dador de cadena corta que presenta varios grupos hidroxilo y la superficie del catalizador de níquel.

Prestando atención a la Figura 5-1 se observa como este efecto inhibitorio favorece el desarrollo de reacciones secundarias que no requieren la presencia de centros metálicos, como la isomerización de la fructosa o reacciones secundarias entre el dador de hidrógeno y la glucosa. Esto no se aprecia cuando la reacción se desarrolla en presencia de etanol o dioles de cadena larga ( $C_4-C_5$ ). Además, se obtienen dos tipos de perfiles muy diferenciados en cuanto a la cinética de formación de sorbitol. Los dadores de cadena corta con más de un grupo hidroxilo ( $C_2-C_3$ ), presentan todos un estancamiento en la producción de sorbitol tras las primeras horas de reacción, a pesar de la disponibilidad de glucosa en el medio. Sin embargo, los dioles de cadenas más largas son capaces de producir sorbitol, igual que el etanol, hasta el momento en el que se completa la conversión del sustrato. Estos datos sugieren la existencia de algún efecto de desactivación del catalizador que inhibe su capacidad para la transferencia catalítica de hidrógeno, lo que favorece la conversión del sustrato a través de reacciones secundarias hacia productos de reacción no deseados.

Este hecho puede atribuirse al diferente tipo de interacción que se establece entre los dadores de hidrógeno y la superficie del catalizador níquel Raney. En el caso del etilenglicol, investigaciones previas han mostrado una interacción bidentada mediante estudios de simulación DFT



sobre superficies bimetalicas de níquel y platino.<sup>266</sup> Esta interacción se produce cuando los dos grupos funcionales del diol se desprotonan y originan una especie bidentada en la superficie del catalizador formando un intermedio anclado ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ).<sup>266</sup>

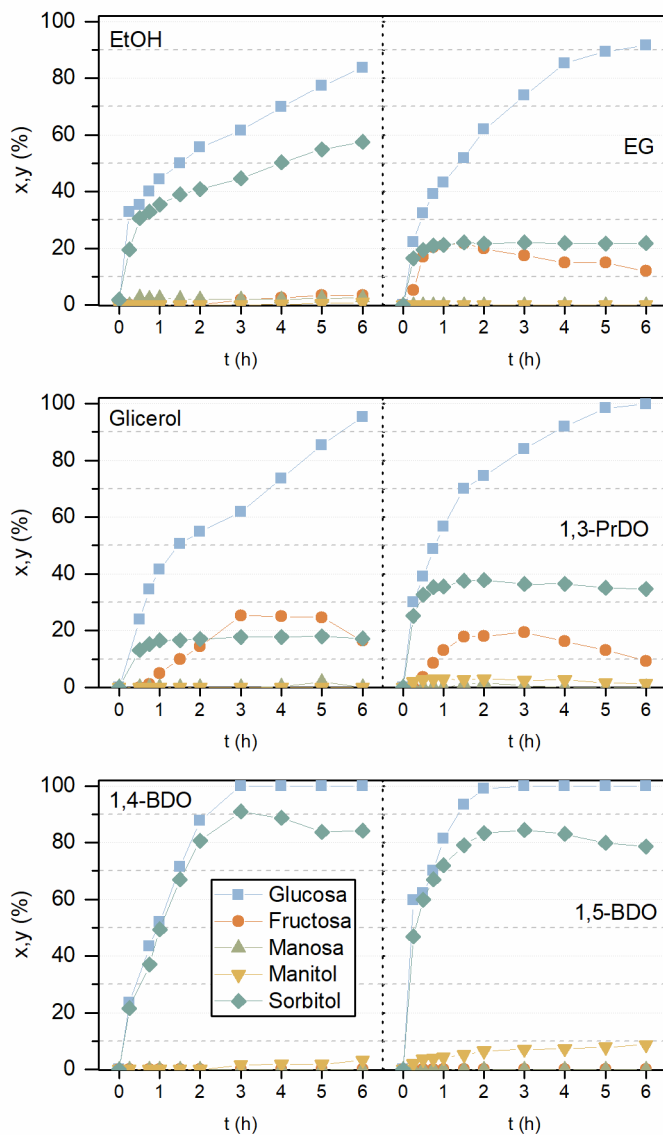


Figura 5-1. Influencia de la longitud de la cadena del glicol empleado en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney. Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL; relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

El efecto inhibitor descrito ha sido también estudiado por Kennema y col.<sup>226</sup> para diferentes dioles y glicerol sobre la superficie de catalizador níquel Raney. En esta investigación se evalúa el tipo de interacción que generan los dadores de hidrógeno (mono- o bidentada) basándose en el estudio de la adsorción líquido-sólido mediante técnicas espectroscópicas ATR-IR. Los autores se centran en la señal de absorbancia asociada a la vibración de enlaces O-H a  $3250\text{ cm}^{-1}$ , cuya existencia indica la presencia de grupos OH libres. En el caso del 1,4-butanodiol, esta señal es muy pronunciada cuando se encuentra depositado en la superficie del catalizador indicando que al menos uno de los grupos hidroxilo del diol se encuentra libre y, por tanto, la interacción no es bidentada. En el caso del 1,3-propanodiol los autores no detectaron esta señal de absorbancia, por lo que el diol presentaría una interacción bidentada con la superficie del catalizador. Por último, los resultados para el glicerol revelan la presencia de la banda a  $3250\text{ cm}^{-1}$  aunque con una intensidad muy débil en comparación con la del 1,4-butanodiol, mostrando que al menos uno de los grupos O-H quedaría libre. De las posibles interacciones entre el glicerol y el catalizador níquel Raney, se deduce que pueden formarse intermedios por interacción bidentada. No obstante, también es plausible que interactúe un solo grupo hidroxilo primario para transferir hidrógeno, ya que estudios enfocados en el análisis de la reacción de hidrogenólisis del glicerol en presencia del mismo catalizador señalan que el principal producto es 1,2-propanodiol, por lo que al menos uno de los enlaces C-OH terminales se rompe.<sup>86, 267, 268</sup> Estos mismos trabajos indican que no se detecta la presencia 1,3-propanodiol en el medio, que derivaría de la posible interacción a través del enlace secundario, por lo que se deduce que esta no ha existido.

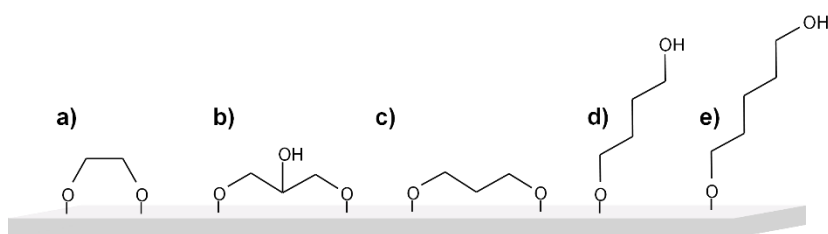


Figura 5-2. Interacción entre el agente de sacrificio y la superficie de níquel Raney. a) etilenglicol, b) glicerol, c) 1,3-propanodiol, d) 1,4-butanodiol, e) 1,5-pentanodiol

En consecuencia, en base a los estudios existentes sobre los diversos tipos de interacción posibles entre diferentes dioles y la superficie de los catalizadores níquel Raney, la Figura 5-2 muestra el tipo de

interacción propuesta para cada uno de los agentes de sacrificio empleados en esta investigación. En el caso de dioles terminales de cadenas largas con más de tres átomos de carbono, un solo grupo funcional interactúa con la superficie del catalizador. Por otro lado, la formación de especies bidentadas aparece cuando los grupos hidroxilo de la molécula de cadena corta están más próximos entre sí y, por lo tanto, a la superficie del catalizador. La interacción bidentada saturaría más rápidamente la superficie del catalizador, dificultando la generación de las especies hidruro necesarias para que se lleve a cabo el mecanismo de transferencia catalítica de hidrógeno. Este fenómeno justificaría el peor comportamiento observado para estos agentes de sacrificio, con rendimientos a polioles mucho menores que los obtenidos con los dioles de cadena larga.

### 5.1.2. Influencia del tipo de diol

En este apartado se evalúa el comportamiento de dos tipos de dioles con una longitud de cadena comprendida entre los 3 y 5 átomos de carbono. Por un lado, dioles terminales, que son aquellos que presentan dos grupos hidroxilo primarios. Por otro lado, se utilizan 1,2-dioles, con un grupo hidroxilo primario y otro secundario. Los resultados de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno para la obtención de sorbitol a partir de glucosa en presencia de estos dioles aparecen recogidos en la Figura 5-3.

Analizando los resultados de las reacciones de manera individual se observan comportamientos muy diferenciados en todas ellas. En primer lugar, el ensayo desarrollado en presencia de 1,2-propanodiol (1,2-PrDO) como disolvente y agente de sacrificio muestra un crecimiento constante en la concentración de sorbitol que alcanza un valor del 65,4% al finalizar la reacción, coincidiendo con la aparición de pequeñas cantidades de fructosa (<1%) y el punto en el que se alcanza la conversión completa del sustrato. Además, se detecta también manitol (5%) a largos tiempos de reacción. Por otra parte, al sustituir el 1,2-propanodiol por su regioisómero 1,3-propanodiol (1,3-PDO), decrece la producción de sorbitol que además se degrada con el tiempo, alcanzado su máximo rendimiento a las 2 horas de reacción (38%), lo mismo sucede con el manitol cuyo rendimiento es inferior al 3% durante toda la reacción. Sin embargo, se detecta una gran cantidad de fructosa (19%) que también parece convertirse en el tiempo, incrementándose así el número de reacciones secundarias entre el dador de

## Capítulo II

hidrógeno y los productos de reacción hasta que se completa la conversión de la glucosa a las 6 horas de reacción.

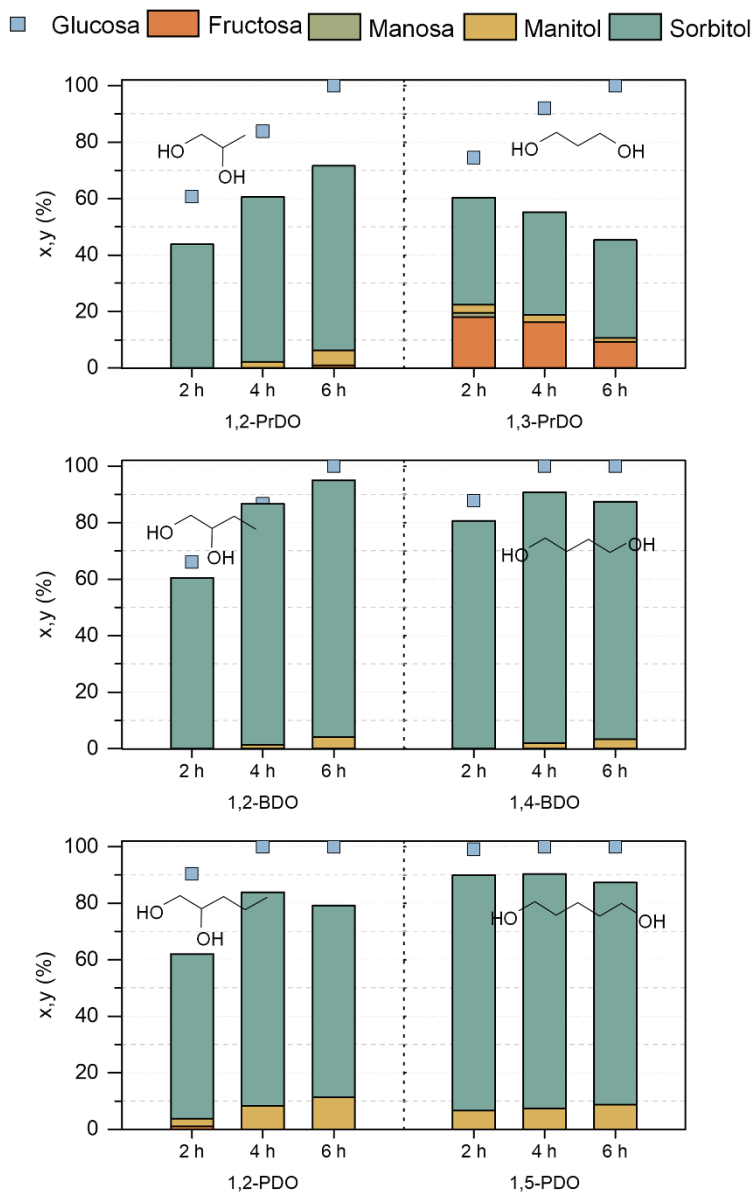


Figura 5-3. Influencia del tipo de diol empleado en la en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney.

Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL; relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

Añadiendo un átomo de carbono más a la cadena alquilo se lleva a cabo la reacción con 1,2-butanodiol (1,2-BDO) como disolvente y agente de sacrificio. En estas condiciones, aumenta la producción a sorbitol hasta un 91%, coincidiendo con el punto de conversión completa de la glucosa y con la presencia de pequeñas cantidades de manitol (4,1%). Se alcanza así una alta selectividad a polioles (95,1%). A continuación, la reacción en presencia del diol terminal con la misma longitud de cadena, 1,4-butanodiol (1,4-BDO) muestra un perfil de conversión de glucosa más rápido y un máximo de producción de sorbitol a las 4 horas de reacción con un rendimiento del 89%, produciéndose a partir de ese momento reacciones relacionadas con un exceso de hidrógeno en el medio como la hidroisomerización hacia manitol (3,3%) y reacciones de hidrogenólisis.

Cuando la reacción se desarrolla en presencia de 1,2-pentanodiol (1,2-PDO), es más rápida y presenta conversión completa del sustrato a las 4 horas de reacción, con un máximo rendimiento a sorbitol en el mismo momento del 75,7%. Se observan pequeñas cantidades de fructosa al comienzo de la reacción que desaparece con el tiempo y se forma manitol desde el inicio de la reacción, que podría derivar tanto de la hidrogenación de la fructosa como de la hidroisomerización del sorbitol. Por último, la reacción que emplea 1,5-pentanodiol (1,5-PDO) como agente de sacrificio es más rápida que todas las anteriores, a las 2 horas de reacción se ha consumido prácticamente todo el sustrato (99%) y el rendimiento a sorbitol es del 83%, que decrece con el tiempo a la vez que se incrementa la producción de manitol (8,6%) y se observa la aparición de productos derivados de reacciones secundarias, como podría ser la hidrogenólisis del sorbitol causada por un exceso de hidrógeno en el medio de reacción.

A continuación, se comparan estos resultados en función del tipo de diol, comenzando por los dioles terminales.

Únicamente con el empleo de dioles de cadena corta, en concreto 1,3-propanodiol, se han obtenido productos derivados de reacciones de isomerización de glucosa desde el comienzo de la reacción. La rápida producción de fructosa es indicativa de un mal desempeño de la reacción de transferencia de hidrógeno. Asimismo, en esta transformación, la producción de sorbitol está limitada a un máximo rendimiento del 24,7% tras 6 horas de reacción. Este mismo efecto se observó en la Figura 5-1, donde el rendimiento a sorbitol en presencia de etilenglicol (EG) alcanzaba un 21,8%. De este modo, puede decirse que dioles terminales de cadena corta ( $C_2$ - $C_3$ ) alcanzan el máximo rendimiento a sorbitol durante las

primeras horas de reacción y permanece prácticamente inalterado durante el transcurso de esta. Como se detalló al estudiar el efecto de la longitud de la cadena, este estancamiento en la producción de sorbitol junto con el desarrollo de reacciones secundarias de isomerización es, muy probablemente, una consecuencia de un efecto de inhibición de la superficie de catalizador, que resulta de la interacción bidentada entre el diol y el catalizador y que no aparece en presencia de cadenas más largas.

Cuando dioles terminales de cadenas largas actúan como dadores de hidrógeno, se detecta manitol en el medio. Este producto secundario puede derivar de diferentes rutas, pero, dado que aparece una vez que se ha completado la conversión del sustrato y no existe glucosa ni isómeros de esta en el medio, se deduce que deriva de la vía de hidroisomerización del sorbitol. A su vez, el análisis de los productos de reacción vía GC y LC-MS, revela la presencia de glicoles de cadena corta como glicerol o etilenglicol, resultado de reacciones de hidrogenólisis que ratifican la capacidad, tanto del catalizador como del dador, para transferir hidrógeno en una cantidad superior a la estequiométricamente necesaria para producir sorbitol a partir de glucosa. Del mismo modo, se han detectado productos de mayor peso molecular derivados de reacciones de condensación que muestran restos de largas cadenas alquilo con cuatro y cinco átomos de carbono. Todas estas reacciones pueden ser consideradas transformaciones derivadas de un exceso de hidrógeno en el medio de reacción o reacciones de 'sobrehidrogenación'. De este modo, la reducción vía transferencia catalítica de hidrógeno de la glucosa en presencia de dioles como agentes dadores, o de sacrificio, está acompañada de dos tipos de reacciones secundarias: reacciones de isomerización del azúcar de partida y reacciones de 'sobrehidrogenación' (hidroisomerización e hidrogenólisis) que se producen unas por defecto de hidrógeno, y otras por exceso del mismo. Así, estas reacciones secundarias y la presencia de los productos a los que conducen pueden ser empleadas para diagnosticar la capacidad de un diol para proporcionar el hidrógeno (grupos hidruro) sobre el catalizador de níquel Raney necesario para reducir la glucosa a sorbitol.

Para verificar esta tendencia se llevó a cabo una reacción en la que se substituyó la glucosa como sustrato inicial por sorbitol (empleando la misma concentración de partida) y 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno. El análisis de los productos obtenidos en este experimento ratificó la aparición de estos derivados de reacciones secundarias. La detección de subproductos que provienen de reacciones de hidroisomerización e hidrogenólisis, dos reacciones que implican la

necesidad de hidrógeno, se consideran formas de sobrehidrogenación del sorbitol y evidencian la abundante disponibilidad de hidrógeno en la superficie del catalizador. Se confirma, por lo tanto, el buen desempeño del 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol como dadores de hidrógeno. Este comportamiento puede atribuirse a la capacidad de los hidroxialdeídos, formados por la deshidrogenación de los dioles terminales, para generar hemiacetales cíclicos que interactúen levemente con la superficie del catalizador debido su baja polaridad permitiendo, así, un rápido reemplazo por más moléculas de diol. Además, en las condiciones de reacción estudiadas, se han detectado productos derivados de una segunda deshidrogenación tras la ciclación, aunque en menor medida. Estos compuestos serían  $\gamma$ -butirolactona, cuando el reactivo de partida es el 1,4-butanodiol, y  $\delta$ -valerolactona, cuando 1,5-pentanodiol actúa como dador (Figura 5-4). De este modo, habría una mayor disponibilidad aún de hidrógeno en el medio mientras que la superficie del catalizador quedaría libre para la aproximación de nuevas moléculas de diol. Otra ventaja es que estas reacciones producidas a partir del hidroxialdehído tras una primera etapa de deshidrogenación conducen a la irreversibilidad de la reacción y evitan la rehidrogenación de grupos carbonilo, favoreciendo la reducción de la glucosa a partir de los hidruros disponibles.

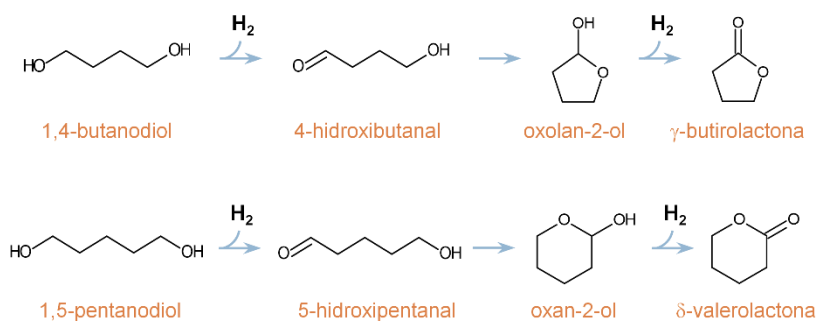


Figura 5-4. Mecanismo de deshidrogenación de dioles terminales de cadena larga.

El segundo grupo de dioles estudiado han sido los 1,2-dioles, los cuales pueden ser obtenidos a partir de diferentes rutas de síntesis, incluidas también las de aprovechamiento de biomasa, como hidrogenólisis. Todos los dioles ensayados presentaron un buen comportamiento como dadores de hidrógeno, proporcionando una conversión completa del sustrato tras 6 horas de reacción y siendo el sorbitol el principal producto de reacción, con una escasa formación de manitol a tiempos de reacción prolongados. Como en el caso de los dioles terminales, la velocidad de reacción aumenta

con el tamaño de la cadena del donante. En este caso, conforme aumenta el tamaño de la cadena alquílica unida al carbono del grupo hidroxilo secundario, disminuye la polaridad del enlace C-O que interacciona con la superficie del catalizador, permitiendo así de nuevo un rápido reemplazo y favoreciendo la formación de nuevos hidruros. Este mismo hecho justificaría que la interacción bidentada está más impedida conforme aumenta la longitud de la cadena.

La comparación uno a uno entre los diferentes regiosímeros de los dioles ensayados (cada diol terminal y su equivalente con grupos hidroxilo vecinales), indica que estos últimos llevan a cabo una conversión del sustrato más lenta que los dioles terminales, pero presentan un mayor rendimiento hacia sorbitol junto con la formación mínima de productos secundarios derivados de reacciones de isomerización de glucosa. Este hecho es especialmente evidente en el caso de dioles C<sub>3</sub> (Figura 5-5), el 1,2-propanodiol proporciona un rendimiento a fructosa del 1% y un 65,4% a sorbitol tras 6 horas de reacción. Mientras, el 1,3-propanodiol produjo los mismos productos con rendimiento del 9,2% a fructosa y 34,7% a sorbitol. En este caso, el 1,2-propanodiol presenta resultados mucho más favorables para la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno, y no es hasta el final de la reacción cuando empiezan a detectarse mínimas cantidades de fructosa en el medio de reacción. De este comportamiento se deduce que los 1,2-dioles y los dioles terminales no interactúan de la misma forma con el catalizador.

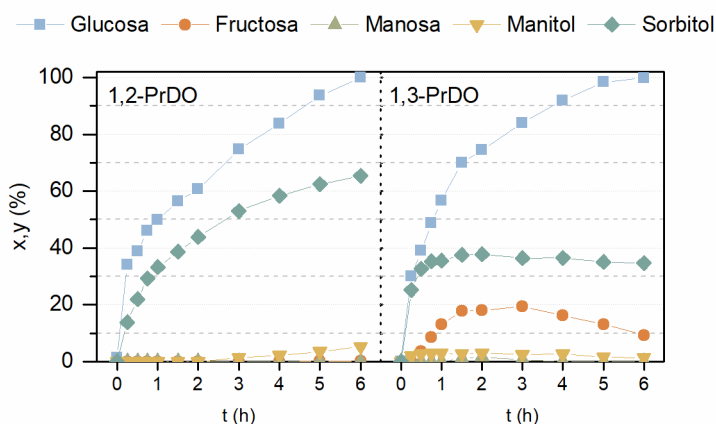


Figura 5-5. Influencia del tipo de propanodiol empleado en la en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney. Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL; relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.



En su estudio sobre el efecto inhibitor de diferentes dioles sobre la superficie del níquel, Kennema y col.<sup>226</sup> determinaron que, en el caso del 1,2-propanodiol, la interacción con el catalizador puede ser mono- y bidentada. De esta forma, el efecto inhibitor que produce el anclaje a través de los dos grupos hidroxilo se da en menor medida. Además, el análisis de los productos de reacción mediante GC-MS de la reacción en presencia de 1,2-propanodiol mostró cantidades cuantificables de hidroxiacetona (1-hidroxi-2-propanona) y no se detectó 2-hidroxi-propanal en el medio. Este hecho conduce a pensar que la deshidrogenación del grupo hidroxilo secundario está favorecida respecto de la de hidroxilos terminales.

Los 1,2-dioles de más de tres átomos de carbono estudiados, 1,2-butanodiol y 1,2-pentanodiol, presentan una conversión más rápida y mayores rendimientos a sorbitol, 90,8% y 68%, respectivamente tras 6 horas de reacción. En ambos casos, valores sustancialmente más elevados que los generados a partir de 1,2-propanodiol. La causa del menor rendimiento a sorbitol en presencia de 1,2-pentanodiol son las transformaciones sufridas tras la hidrogenación, que implican hidroisomerización e hidrogenólisis como sugiere el rendimiento creciente a manitol y los glicoles C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> detectados en el análisis del medio de reacción. En cuanto a los productos derivados del agente de sacrificio en presencia de 1,2-dioles, se han detectado hidroxialquil-2-cetonas y, en muy menor medida, 2-hidroxialdehídos. Esto sugiere que la deshidrogenación de los dioles vecinales estudiados ocurre preferentemente en el grupo hidroxilo secundario, como también sucedía en presencia de 1,2-propanodiol.

El efecto de superioridad de los 1,2-dioles frente a dioles terminales no se observa con la misma claridad cuando se trata de dioles de cadenas más largas. 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol aportan una conversión mucho más rápida de glucosa, junto con una alta selectividad a sorbitol, por lo motivos anteriormente explicados relacionados con la formación de hemiacetales.

Para obtener una mejor comprensión de la eficacia como agentes de transferencia de hidrógeno de los diferentes dioles de sacrificio, se ha realizado un estudio comparativo de los diferentes regiosímeros del butanodiol, incluidos dos nuevos experimentos en presencia de 1,3- y 2,3-butanodiol. La comparación de los resultados obtenidos con los cuatro butanodios ensayados, incluidos 1,2, 1,3, 1,4 y 2,3-butanodiol aparecen recogidos en la Figura 5-6 y pretenden discernir la eficiencia de estos

agentes de transferencia de hidrógeno con diferentes grupos hidroxilos terminales y secundarios.

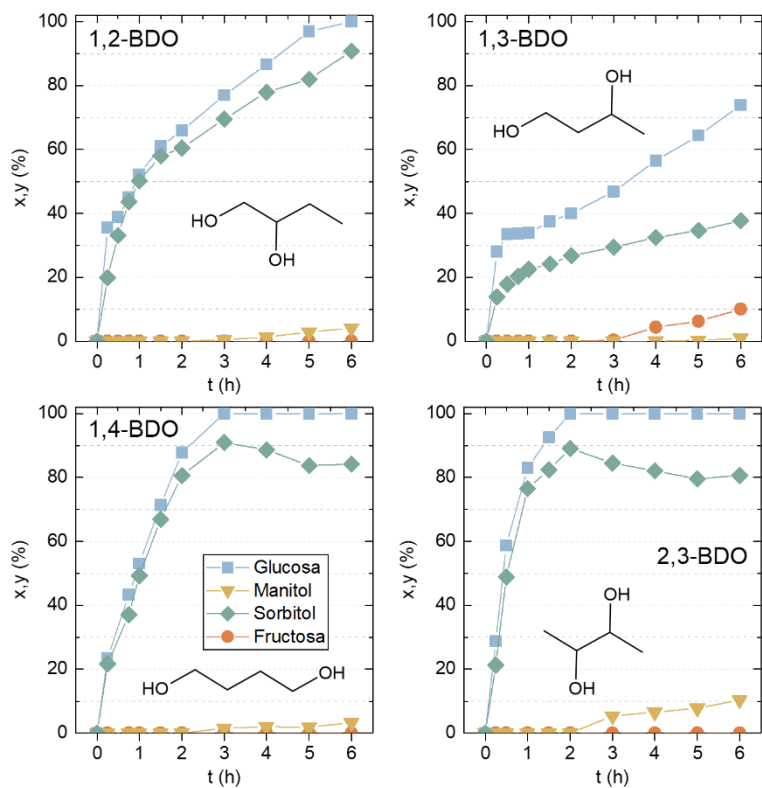


Figura 5-6. Influencia del tipo de butanodiol empleado en la en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney.

Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL; relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

Analizando los resultados de las reacciones en presencia de dioles con un grupo hidroxilo secundario y otro primario se observan claras diferencias. Por un lado, la reacción en presencia de 1,2-butanodiol presenta una conversión completa del sustrato y un rendimiento a sorbitol del 90,8%, además se observa manitol derivado de la hidroisomerización del sorbitol a largos tiempos de reacción. En cambio, el comportamiento del 1,3-butanodiol no es tan bueno, un 10% de sustrato se convierte a fructosa y el rendimiento a sorbitol es tan solo del 37,7%. Se deduce, por lo tanto, que la comparación entre estos dos dioles es análoga al comportamiento observado en presencia de 1,2- y 1,3-propanodiol. A pesar de que el 1,3-butanodiol presenta un grupo hidroxilo secundario, la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno está claramente favorecida cuando el grupo hidroxilo secundario se encuentra en posición vecinal a

otro, es decir, en carbonos consecutivos como ocurre en el 1,2-butanodiol. Esto puede atribuirse al hecho de que las  $\alpha$ -hidroxicetonas, como es el caso de 1-hidroxi-2-butanona (derivada de la deshidrogenación del 1,2-butanodiol), presente un equilibrio con el correspondiente hidroxialdehído, 2-hidroxibutanal, vía tautomería cetoenodiólica que se desarrolla cuando el tautómero ceto presenta dos grupos hidroxilo vecinos (Figura 5-7). En este caso, el 2-hidroxibutanal tiene un grupo hidroxilo en el carbono  $\alpha$  que permite la polarización del enlace C-H unido al mismo carbono a través del efecto inductivo negativo y facilita la extracción de un protón, generando el enodiol, una molécula con doble enlace (C=C) y dos grupos hidroxilo consecutivos. La reorganización del protón extraído puede transformarlo en una molécula con un nuevo grupo carbonilo, en este caso una cetona (1-hidroxi-2-butanona), que es la forma habitualmente mayoritaria.

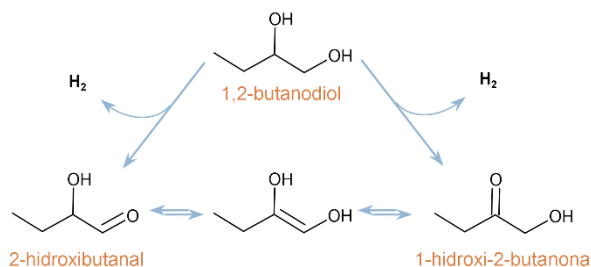


Figura 5-7. Deshidrogenación de 1,2-butanodiol y tautomería cetoenodiólica.

El rendimiento a fructosa en presencia de 1,3-butanodiol hace suponer un efecto de inhibición similar al del diol terminal de 3 átomos de carbono, pero menos pronunciado debido a la presencia de un grupo metilo adicional que desestabiliza la unión bidentada. Además, no se observa la conversión completa del sustrato ni el estancamiento tan pronunciado en la conversión de sorbitol. En base a esto, se deduce que existirá transferencia catalítica de hidrógeno desde el grupo hidroxilo secundario, pero existe la posibilidad de formación de interacciones bidentadas que inhiban la superficie del catalizador y limiten la capacidad de transferencia catalítica de hidrógeno.

En el caso de dioles con hidroxilos adyacentes la interacción bidentada está más impedida debido a la fuerte interacción intramolecular entre grupos hidroxilo consecutivos.<sup>269</sup> Por otro lado, atendiendo a los resultados en presencia de 2,3-butanodiol, el comportamiento es superior a cualquiera de los isómeros del butanodiol. La conversión del sustrato es más rápida y la formación de manitol por reacciones de hidroisomerización

es más relevante. La rápida reducción del sorbitol indica que la deshidrogenación del diol de sacrificio ocurre de manera muy rápida, esto ratifica la superioridad de los alcoholes secundarios, más cuando se encuentran en carbonos consecutivos, indicando que la adición de un grupo hidroxilo secundario y vecino incrementa la reactividad del dador de hidrógeno. Este comportamiento puede deberse también a la mayor estabilidad de los enlaces C-C atribuido al carácter donador de electrones de los grupos metilo que se encuentran unidos a cada carbono secundario<sup>269</sup> y que estabilizarían la cadena.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que el diol de sacrificio que muestra el mejor rendimiento como donante de hidrógeno para la hidrogenación por transferencia catalítica de glucosa a sorbitol en presencia del catalizador de níquel Raney es el 2,3-butanodiol. La rápida conversión de sustrato, junto con una alta selectividad hacia el hexitol deseado, hace de este diol la mejor opción entre los dadores de hidrógeno estudiados. Sin embargo, el 2,3-butanodiol presenta mayores limitaciones para su obtención a partir de derivados de biomasa y es un reactivo más caro.<sup>270</sup> Los resultados obtenidos en presencia de 1,4-butanodiol son comparables, presenta una rápida y completa conversión del sustrato y altos rendimientos a sorbitol (91% coincidiendo con el punto de conversión completa del sustrato). Además, existen un gran número de procesos desarrollados para la obtención de 1,4-butanodiol a partir de rutas de aprovechamiento de la biomasa,<sup>271</sup> por lo que existe mayor disponibilidad y presenta un precio más bajo. Esto, junto con la capacidad de reaccionar hasta formar  $\gamma$ -butirolactona (GBL) generando más hidrógeno y dando lugar a un producto secundario de elevado interés industrial, hace que el proceso empleando 1,4-butanodiol sea más atractivo. Estos son los motivos por los cuales se ha seleccionado el 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno modelo para el desarrollo del resto de estudios.

### 5.2. Estudio del esquema de reacción

Considerando los resultados obtenidos para la reacción de producción de sorbitol a partir de glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno procedente de dioles, es posible establecer un esquema de reacción para la formación de cada uno de los productos obtenidos. En la Figura 5-8 se plantean las posibles vías de transformación cuando el 1,4-butanodiol actúa como dador de hidrógeno en presencia de un catalizador

níquel Raney. Todas las rutas de reacción propuestas se han mencionado en el apartado 5.1 y se encuentran definidas a continuación.

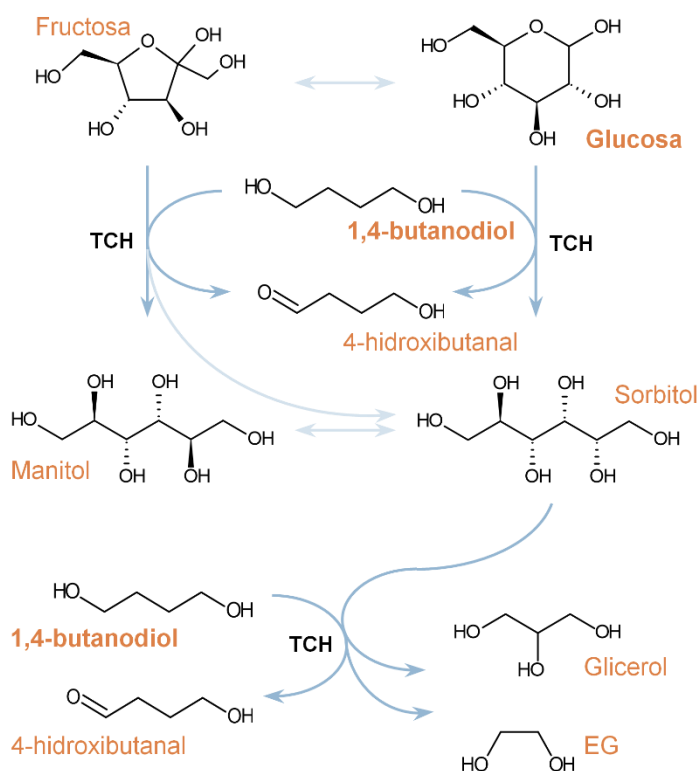


Figura 5-8. Mecanismo de reacción de la glucosa en 1,4-butanodiol y presencia de catalizador níquel Raney.

- i. Deshidrogenación de 1,4-butanodiol. Esta reacción implica la ruptura de enlaces O-H y C-H de uno de los grupos funcionales de la molécula para formar 4-hidroxiacetanal y transferir el hidrógeno al catalizador para la formación de hidruros metálicos como paso previo a la hidrogenación.
- ii. Hidrogenación de glucosa. Los átomos de hidrógeno adsorbidos en los centros metálicos del catalizador se adicionan al enlace C=O de la glucosa y se reduce para producir sorbitol. Esta misma reacción podría llegar a desarrollarse a partir de fructosa, si estuviera presente en el medio de reacción, para generar sorbitol y manitol.
- iii. Isomerización de glucosa. Es una reacción secundaria no deseada que se desarrolla por efecto de la temperatura y centros ácidos como, por ejemplo, residuos de aluminio presente en el catalizador de níquel y

que no han sido retirados completamente durante su proceso de síntesis.

- iv. Hidroisomerización de sorbitol. El manitol es un subproducto de la reacción que se puede obtener por varias vías: por la hidrogenación de la fructosa o por la isomerización de sorbitol. En el transcurso de las reacciones estudiadas, la formación de manitol se ha desarrollado en ausencia de fructosa y tras la conversión completa del sustrato, de ahí se deduce que es un producto derivado del sorbitol cuando existe un exceso de hidrógeno en el medio que no puede emplearse para reducir el azúcar de partida.
- v. Hidrogenólisis del sorbitol. Esta reacción también está relacionada con un exceso de hidrógeno en el medio. En este caso, tiene lugar la ruptura de enlaces C-C presentes en la molécula de sorbitol para adicionar dos átomos de hidrógeno y producir polioles de menor peso molecular, tales como glicerol o etilenglicol.

Estas mismas reacciones se desarrollarán en presencia del resto de dioles, aunque en ese caso, en lugar de 4-hidroxibutanal, se obtendría de manera análoga el correspondiente hidroxialdehído o hidroxicetona como producto derivado de la reacción de deshidrogenación del diol. Además, como ya se ha mencionado, el análisis mediante GC-MS de algunas de las muestras de reacción revela la presencia de productos de alto peso molecular con largas cadenas alquilo que derivarían de reacciones de condensación entre los reactivos o productos de reacción y el dador de hidrógeno. Estos compuestos no se han incluido en el esquema anterior porque se sus reacciones de formación se desarrollan en menor medida.

En definitiva, los productos principales de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno y níquel Raney como catalizador se resumen principalmente en derivados de reacciones de deshidrogenación-hidrogenación con la formación de hidruros metálicos como intermedio de reacción. Asimismo, cuando existe un exceso de hidrógeno en el medio, se desarrollan reacciones de hidroisomerización e hidrogenólisis del sorbitol.

### 5.3. Estudio del efecto del metal promotor

Con el objetivo de aumentar la producción de sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno empleando dioles como agentes de sacrificio, se ha ampliado el estudio para evaluar la actividad de

catalizadores níquel Raney dopados con metales promotores, en concreto, molibdeno y una mezcla de hierro y cromo. Como ya se ha observado en presencia de alcoholes de cadena corta en apartado 4.5 del capítulo I, estos materiales han mostrado actividad catalítica en este tipo de reacciones.<sup>272</sup> El hecho de dopar al catalizador níquel Raney con especies metálicas de molibdeno o hierro con cromo, proporciona acidez Lewis a la aleación resultante, que incrementa el carácter oxofílico del catalizador,<sup>122</sup> favoreciendo así su capacidad de interacción con grupos carbonilo como el de la glucosa.

La Figura 5-9 muestra los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación por transferencia catalítica de hidrógeno procedente de 1,4-butanodiol en presencia de catalizador níquel Raney sin dopar (Ni), dopado con una mezcla de hierro y cromo (Ni-Fe/Cr) y con molibdeno (Ni-Mo) para una misma concentración de sustrato inicial (90 mM). Los catalizadores ensayados son los mismos que los evaluados en el apartado 4.5 del capítulo I y sus propiedades ya han sido discutidas.

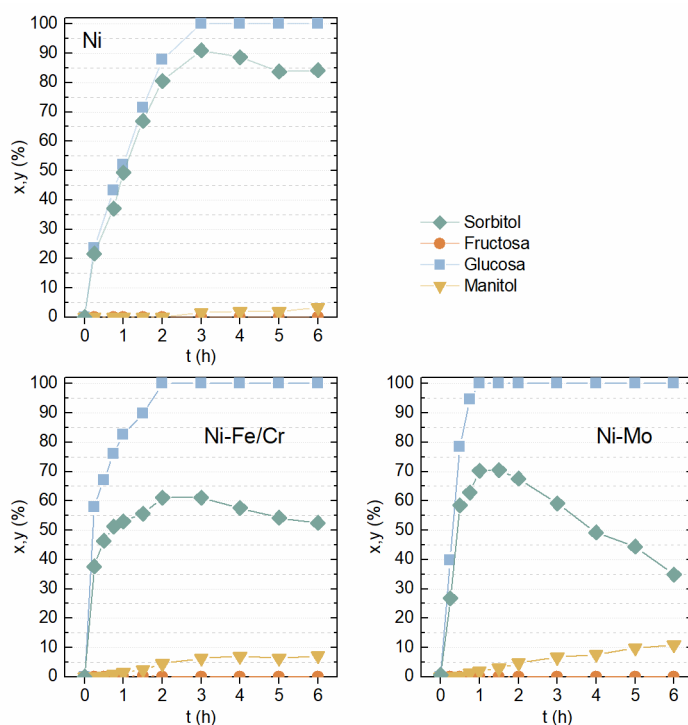


Figura 5-9. Efecto del metal promotor en la en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney y 1,4-butanodiol. Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C; [glucosa] = 90, 100 mL; relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

La reacción en presencia del catalizador de níquel Raney sin dopar (Ni) completa la conversión del sustrato a las 3 horas de reacción, coincidiendo con el punto de máximo rendimiento a sorbitol (91%), a partir de ese momento comienzan a desarrollarse reacciones secundarias que dan lugar a la aparición de manitol y a la degradación del sorbitol, probablemente originadas por un exceso de hidrógeno en el medio. Al sustituir el catalizador sin promotor por uno dopado con una mezcla de hierro y cromo (Ni-Fe/Cr), la velocidad de conversión de la glucosa aumenta y se completa a las 2 horas de reacción, de nuevo coincidiendo con el punto máximo de rendimiento a sorbitol, 61,1% en este caso. Durante el transcurso de la reacción se observan trazas de fructosa (>0,5%) y un aumento constante de la concentración de manitol hasta alcanzar un rendimiento al finalizar el ensayo del 7,2%. Además, se observa que este compuesto está presente desde el comienzo de la reacción, por lo que podría derivar de la hidrogenación de fructosa o de la hidroisomerización del sorbitol. Por último, el ensayo en presencia del catalizador dopado con molibdeno presenta una velocidad de reacción aún más rápida que en los casos anteriores y se completa la conversión del sustrato cuando apenas ha transcurrido 1 hora desde el inicio de la reacción, siendo el rendimiento a sorbitol del 70% en ese momento y comenzando a disminuir a partir de entonces. El rendimiento a manitol es también superior al alcanzado en los dos casos anteriores, 10,9%, lo cual podría ser también indicativo de la gran capacidad de deshidrogenación del catalizador dopado con molibdeno que promueve reacciones de hidroisomerización e hidrogenólisis, dada la tendencia que sigue el rendimiento a sorbitol en la reacción (disminuyendo desde 70 % en 1 hora hasta 35 % a las 6 horas).

Se aprecian claras diferencias entre los ensayos realizados en presencia de diferentes catalizadores. Aquellos dopados proporcionan una conversión más rápida del sustrato que el catalizador sin promover, pero también una menor selectividad a sorbitol al finalizar la reacción. Este incremento de la velocidad de reacción puede estar causado por varios motivos. Por un lado, la presencia de centros ácidos de Lewis favorece la interacción con el oxígeno del grupo carbonilo, pero no necesariamente para producir sorbitol, ya que en el caso de la reacción en la que se emplea el catalizador Ni-Fe/Cr se detectan pequeñas cantidades de fructosa que podrían indicar una menor velocidad en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. Además, la selectividad a sorbitol es mucho menor desde el comienzo de la reacción que en el caso del catalizador sin dopar. En cambio, la reacción en presencia del catalizador dopado con molibdeno



es mucho más rápida y selectiva al comienzo. La tendencia de conversión que sigue el sorbitol tras alcanzar el máximo rendimiento junto con la ausencia de isómeros de azúcar hace suponer el desarrollo de reacciones de hidrogenólisis. De este modo, las diferencias observadas en cuanto a la producción de sorbitol en función del metal promotor pueden atribuirse a la diferente capacidad del catalizador en la deshidrogenación del 1,4-butanodiol utilizado como agente de sacrificio para la obtención de hidrógeno.

Buscando una mejora en la productividad del proceso y con el objetivo de aprovechar el exceso de hidrógeno causante de la hidrogenólisis del sorbitol y de reacciones no deseadas de hidrogenólisis, se ha incrementado la concentración del sustrato manteniendo el resto de parámetros de reacción constantes. Para este estudio, se han realizado tres ensayos adicionales en presencia de una disolución cuatro veces más concentrada en glucosa y cuya cinética de conversión y el rendimiento hacia los principales productos de reacción están representados en la Figura 5-10 para cada uno de los catalizadores.

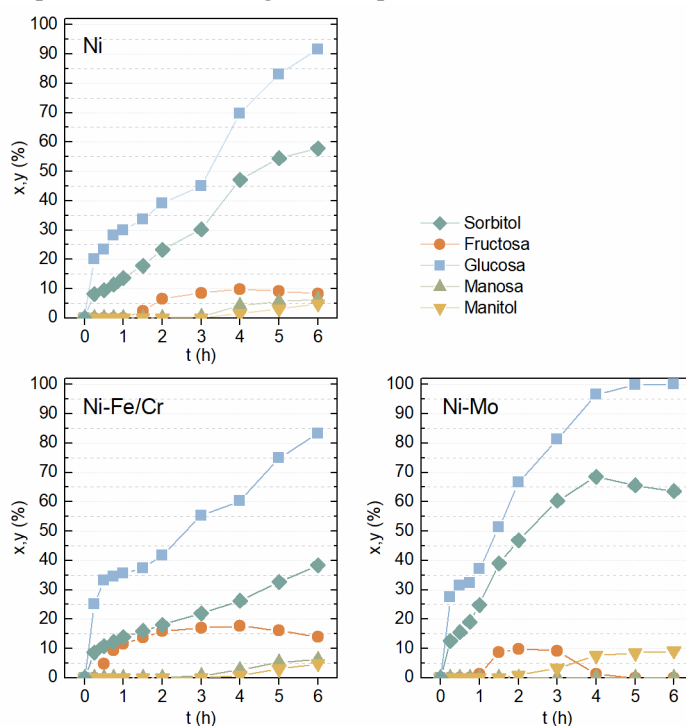


Figura 5-10. Efecto del metal promotor en la en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney y 1,4-butanodiol.  
 Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C; [glucosa] = 360, 100 mL; relación sustrato:catalizador = 4:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

La reacción catalizada por níquel Raney sin dopar (Ni) no completa la conversión del sustrato (91,6%) al finalizar la reacción y se detectan cantidades considerables de manosa y fructosa en el medio, 6,3% y 8,3%, respectivamente, que comienzan a aparecer pasada la primera hora del experimento. En cuanto al rendimiento a sorbitol, es del 57,8% al finalizar el ensayo y no se observa un máximo antes, como ocurría a baja concentración, pero sí se detecta manitol con un rendimiento del 4,8%.

El empleo del catalizador dopado con hierro y cromo (Ni-Fe/Cr) experimenta una mayor velocidad de conversión al comienzo de la reacción que el catalizador sin dopar, pero se ralentiza con el tiempo y la conversión de glucosa es menor que en el caso anterior (83,2%). Existe un aumento constante en la concentración del sorbitol hasta lograr un rendimiento del 38,4% al finalizar la reacción. De manera paralela, se obtienen fructosa desde el comienzo de la reacción hasta en un 17,5% que comienza a convertirse a las 4 horas, coincidiendo con la aparición de manosa y manitol en el medio.

Por último, la reacción en presencia del catalizador dopado con molibdeno (Ni-Mo) es más rápida que las anteriores y logra la conversión completa del sustrato a las 6 horas de reacción. Además, alcanza el máximo rendimiento a sorbitol en un 68,6% a las 4 horas de reacción, coincidiendo con el consumo casi completo del sustrato. Durante el desarrollo de la reacción se detecta fructosa en el medio hasta en un 9,9% que desaparece con el tiempo. Al finalizar la reacción existe un 9,2% de manitol en el medio que podría derivar de la hidrogenación de la fructosa o de la hidroisomerización del sorbitol.

En términos generales, los ensayos realizados con disoluciones de glucosa 360 mM presentan las mismas diferencias descritas entre los catalizadores ensayados a menor concentración, pero con mayor claridad. El catalizador de níquel sin promover no completa la reacción en términos de conversión del sustrato. La formación de isómeros de azúcar, que no están presentes en las reacciones a baja concentración, revela la fuerte dependencia de la velocidad de isomerización con la concentración de sustrato. De esta forma, se observa que una mayor concentración de glucosa hace que las transformaciones de isomerización se vean más favorecidas, en detrimento de los procesos de transferencia catalítica de hidrógeno.

Con el catalizador dopado con hierro y cromo se observa un perfil similar, aunque muestra un peor desempeño catalítico en comparación con

el catalizador sin promover (produce menos sorbitol). Tanto fructosa como manosa se obtienen en grandes cantidades ya que el hierro y cromo proporciona acidez Lewis suficiente para promover reacciones secundarias de isomerización. Finalmente, el catalizador dopado con molibdeno es el único capaz de convertir el sustrato por completo y alcanzar alto rendimiento a sorbitol, evidenciando su superioridad en cuanto a actividad catalítica en transferencia catalítica de hidrógeno. En este último ensayo también se produce fructosa, que se convierte completamente durante el curso de la reacción para producir sorbitol y manitol. Sin embargo, se observa que el catalizador con molibdeno también conduce, especialmente con baja concentración de glucosa, a reacciones secundarias de hidroisomerización e hidrogenólisis que consumen sorbitol.

Estos resultados revelan una superioridad del catalizador dopado con molibdeno no solo al actuar como ácido de Lewis y favorecer la interacción del sustrato con el catalizador de níquel, sino porque el molibdeno parece desempeñar un papel fundamental en el desarrollo de reacciones de deshidrogenación del diol. Los catalizadores de molibdeno han demostrado alta actividad catalítica en procesos que impliquen hidrógeno como reacciones de hidrogenación, hidrodesnitrogenación o reacciones de reformado de hidrocarburos.<sup>273</sup> Además, promueven la adsorción, activación y la transferencia catalítica de hidrógeno en la superficie del catalizador hacia moléculas reactivas<sup>274</sup> como sería, en este caso, la glucosa.

A continuación, para comprender mejor las diferencias observadas con el empleo de catalizadores que contienen diferentes metales promotores, se han analizado mediante GC las muestras de reacción con el objetivo de cuantificar los productos derivados de la deshidrogenación del 1,4-butanodiol. Como ya se había observado, el 1,4-butanodiol presenta alta capacidad de ciclación tras su deshidrogenación y se ha detectado 2-oxolanol en el medio. Este compuesto presenta un grupo hidroxilo capaz de ceder hidrógeno en una segunda etapa de deshidrogenación que daría lugar a la formación de  $\gamma$ -butirolactona (GBL), aunque este último se ha detectado en muy menor medida. Por el contrario, el producto más abundante derivado del 1,4-butanodiol ha sido el resultante de la condensación del hemiacetal cíclico con el 1,4-butanodiol, 4-(tetrahydrofuran-2-il)oxi)butan-1-ol. Todas estas transformaciones aparecen representadas en la Figura 5-11.

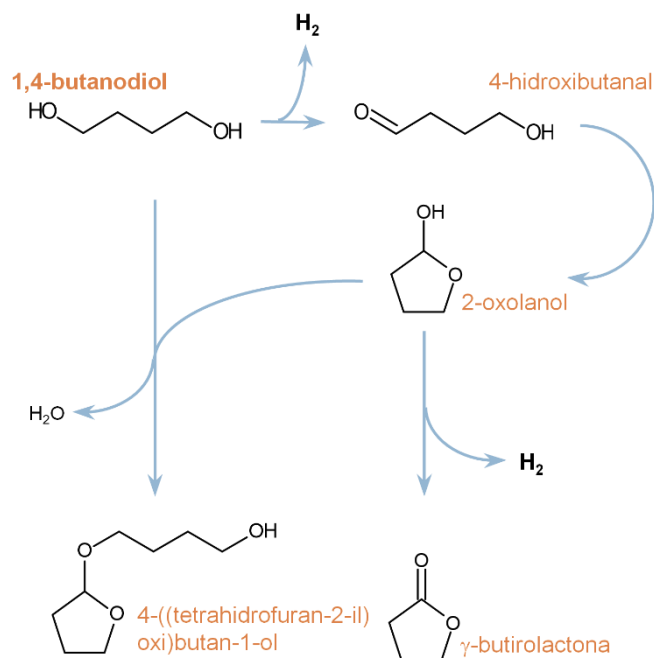


Figura 5-11. Mecanismo de reacción de 1,4-butanodiol en presencia de catalizador níquel Raney

Por lo tanto, las reacciones que sigue el 1,4-butanodiol tras ceder hidrógeno al medio serían las siguientes:

- Ciclación del hidroxialdehído. La fuerte interacción intramolecular entre el grupo carbonilo e hidroxilo del grupo aldehído del 4-hidroxibutanal conduce a la formación de un hemiacetal cíclico, en este caso 2-oxolanol.
- Condensación. El hemiacetal cíclico, 2-oxolanol, reacciona con una molécula de 1,4-butanodiol, con pérdida de una molécula de agua, para formar 4-((tetrahidrofuran-2-il)oxi)butan-1-ol.
- Deshidrogenación del hemiacetal. Se produce una segunda deshidrogenación desde el 2-oxolanol que implica la ruptura de enlaces C-O y O-H para transferir de nuevo hidrógeno al catalizador y producir  $\gamma$ -butirolactona (GBL).

Los resultados de la cuantificación de los diferentes productos de reacción derivados de la deshidrogenación del 1,4-butanodiol en presencia de los diferentes catalizadores, tanto dopados como sin dopar, aparecen representados en la Figura 5-12 donde se recoge la cinética de conversión del 1,4-butanodiol y el rendimiento hacia los productos mencionados.

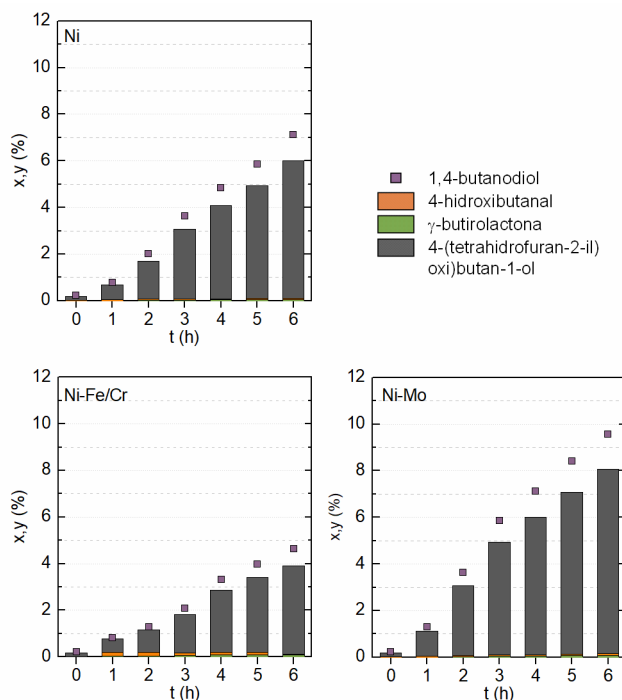


Figura 5-12. Efecto del metal promotor en la reacción de conversión de 1,4-butanodiol en presencia de níquel Raney.

Condiciones de reacción: temperatura = 130 °C; [glucosa] = 90 mM, 100 mL; relación sustrato catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

Cuando la reacción está catalizada por níquel Raney sin promotor (Ni), la conversión del agente de sacrificio 1,4-butanodiol es del 11,8%. Se detecta 4-hidroxi butanal y  $\gamma$ -butirolactona en cantidades muy pequeñas (>1%) y grandes cantidades del producto derivado de la condensación del 2-oxolanol con el 1,4-butanodiol, siendo el rendimiento a este compuesto del 5,9%. Cuando la reacción se desarrolla en presencia del catalizador dopado con hierro-cromo (Ni-Fe/Cr), el rendimiento de la reacción de deshidrogenación del dador es mucho menor, alcanzándose una conversión del 7,7%. Se detectan pequeñas cantidades de 4-hidroxi butanal y  $\gamma$ -butirolactona, como en el caso anterior, y un rendimiento a 4-(tetrahidrofuran-2-il)oxi)butan-1-ol del 3,8%. Al sustituir el catalizador de nuevo por uno dopado con molibdeno (Ni-Mo), la conversión del 1,4-butanodiol es superior, 16%, y el rendimiento al producto mayoritario derivado de la reacción de condensación es del 7,9%.

Analizando estos resultados en conjunto con los de conversión de glucosa y los productos derivados de ésta (Figura 5-9 y Figura 5-10), la

formación de productos derivados del diol parece suceder en paralelo a la producción de sorbitol y manitol, de modo que los resultados revelan que el proceso estaría controlado por la etapa de deshidrogenación del diol y no por la hidrogenación de la glucosa. Estos resultados ponen de manifiesto de nuevo la superior capacidad del níquel Raney promovido con molibdeno para desarrollar la deshidrogenación de 1,4 butanodiol, seguido del catalizador sin dopar y, en último lugar, el promovido por una mezcla de hierro y cromo que parece ser menos activo.

Con base en lo anterior, el catalizador dopado con molibdeno sería el más efectivo en la reacción de hidrogenación de la glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno ya que es el que presenta mayor capacidad de deshidrogenación del 1,4-butanodiol.

### **5.4. Estudio del efecto de la temperatura de reacción**

Tras determinar que el catalizador dopado con molibdeno es aquel que promueve en mayor medida reacciones que involucran la transferencia catalítica de hidrógeno, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de temperatura de reacción para determinar las condiciones óptimas de reacción con las que se alcancen máximos rendimientos y selectividades a sorbitol. Los resultados de este estudio se recogen en la Figura 5-13, que muestra los perfiles cinéticos de la reducción de glucosa en presencia de 1,4 butanodiol y níquel Raney dopado con molibdeno a diferentes temperaturas de reacción comprendidas entre 70 °C y 130 °C.

Los resultados muestran grandes diferencias en el desarrollo de la reacción para cada temperatura estudiada. Cuando esta tiene lugar a 130 °C, la conversión de la glucosa es completa pasada tan solo 1 hora desde el inicio de la reacción y se observa cómo, a partir de ese momento, el sorbitol comienza a degradarse a la vez que aparece manitol en el medio (10,9%). Este perfil es indicativo de un exceso de hidrógeno en el medio que favorece que el sorbitol se convierta mediante reacciones de hidrogenólisis o hidroisomerización. Con el descenso de temperatura hasta 110 °C, la reacción transcurre de manera más lenta y no es hasta las 4 horas cuando se completa la conversión del sustrato, coincidiendo de nuevo este momento con la aparición de productos derivados de reacciones de hidroisomerización. No obstante, en este caso no se observa apenas desaparición de sorbitol causada por reacciones de hidrogenólisis.

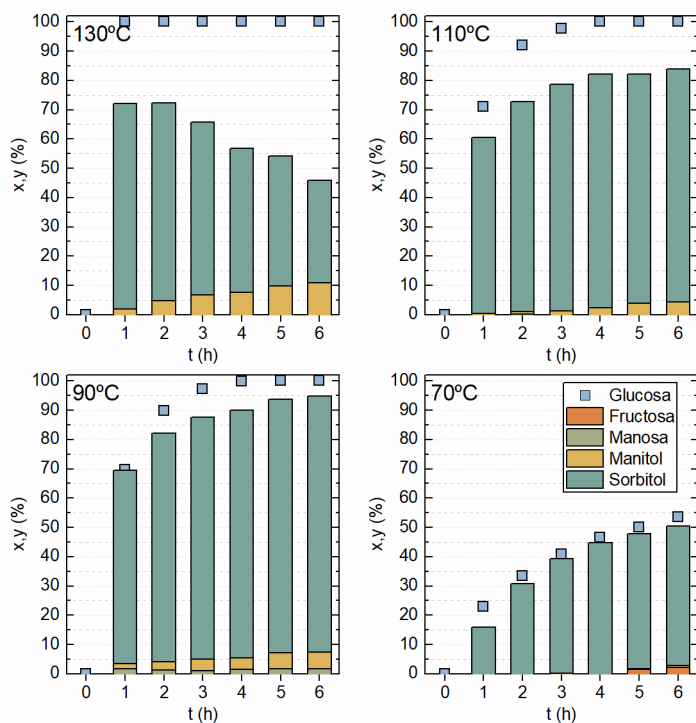


Figura 5-13. Efecto de la temperatura en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de níquel Raney y 1,4-butanodiol.

Condiciones de reacción: [glucosa] = 90 mM, 100 mL;  
relación sustrato catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

A 90 °C la conversión vuelve a ser algo más lenta y desde el comienzo de la reacción parecen desarrollarse reacciones de isomerización, ya que se detectan pequeñas cantidades de manosa en el medio (1,6%), estas reacciones suelen desarrollarse cuando la transferencia catalítica de hidrógeno es más lenta. Se detecta también manitol, con un rendimiento del 5,8%, que podría derivar de la hidrogenación de la manosa. El rendimiento a sorbitol máximo es del del 87,4% y se alcanza al final del ensayo (6 horas), es decir, no se detectan procesos de hidrogenólisis que reduzcan la selectividad de la reacción hacia sorbitol. Por último, a 70 °C la conversión del sustrato esta más limitada y aparecen pequeñas cantidades de fructosa en el medio que podrían ser efecto de la temperatura de reacción. La baja temperatura hace que tampoco se produzcan reacciones secundarias y, por lo tanto, a pesar de presentar baja conversión, la selectividad a sorbitol es muy alta.

La conversión del sustrato ha sido completa en la mayoría de los casos, aunque el tiempo requerido para ello aumenta a medida que la temperatura disminuye. Por el contrario, temperaturas bajas de reacción favorecen la selectividad a sorbitol por el menor desarrollo de reacciones de hidrogenólisis e hidroisomerización que requieren un exceso de hidrógeno en el medio. Sin embargo, la disminución hasta 70 °C de la temperatura no produce mayores beneficios en la reacción al no completarse la conversión del sustrato. Estos resultados demuestran que la temperatura de reacción es un factor limitante en el desarrollo de reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno y que las reacciones secundarias que conllevan la transformación del sorbitol son más sensibles a los cambios de temperatura que la hidrogenación de la glucosa por transferencia catalítica. La extensión de estas reacciones secundarias puede limitarse a bajas temperaturas, de hecho, la alta selectividad a sorbitol en la reacción desarrollada a 90 °C es resultado de la eliminación de reacciones secundarias de hidrogenólisis y de condensación.

Por lo tanto, el descenso de la temperatura de reacción supone una disminución en la velocidad de reacción y una conversión del sustrato más lenta que reduce la producción de sorbitol. El motivo de esta lenta reacción está relacionado con la, a su vez, lenta deshidrogenación del dador, en este caso 1,4-butanodiol.

La Figura 5-14 muestra la conversión de 1,4-butanodiol y los productos derivados de la deshidrogenación para diferentes temperaturas de reacción. Estos resultados revelan una clara influencia de la temperatura en la capacidad del catalizador níquel Raney dopado con molibdeno para llevar a cabo la deshidrogenación del 1,4-butanodiol, cuanto mayor sea la temperatura de reacción, más favorecida se encuentra la reacción de deshidrogenación y por consiguiente, la formación de hidruros

Relacionando la cantidad de hidrógeno transferido al catalizador a baja temperatura (70 °C) y teniendo en cuenta los productos obtenidos derivados de 1,4-butanodiol, el rendimiento de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno sería prácticamente del 100%, puesto que la cantidad de hidrógeno cedida coincide estequiométricamente con la necesaria para producir la cantidad de sorbitol detectada en el medio. Cuando la reacción se desarrolla a temperaturas superiores a los 70 °C, la cantidad de hidrógeno cedida es superior a la necesaria para hidrogenar toda la glucosa del medio de reacción, sin embargo, parte del hidrógeno abstraído del agente de sacrificio permanece adsorbido sobre el catalizador



o puede dar lugar a reacciones de hidrogenación que resultan transparentes al análisis, como la hidrogenación de hidroxibutanal para producir, de nuevo, 1,4-butanodiol, aunque el exceso de hidrógeno a altas temperaturas parece propiciar reacciones de hidrogenólisis del sorbitol. Por lo tanto, de los resultados obtenidos se deduce que es necesario un exceso de dador de hidrógeno para lograr la conversión completa del sustrato.

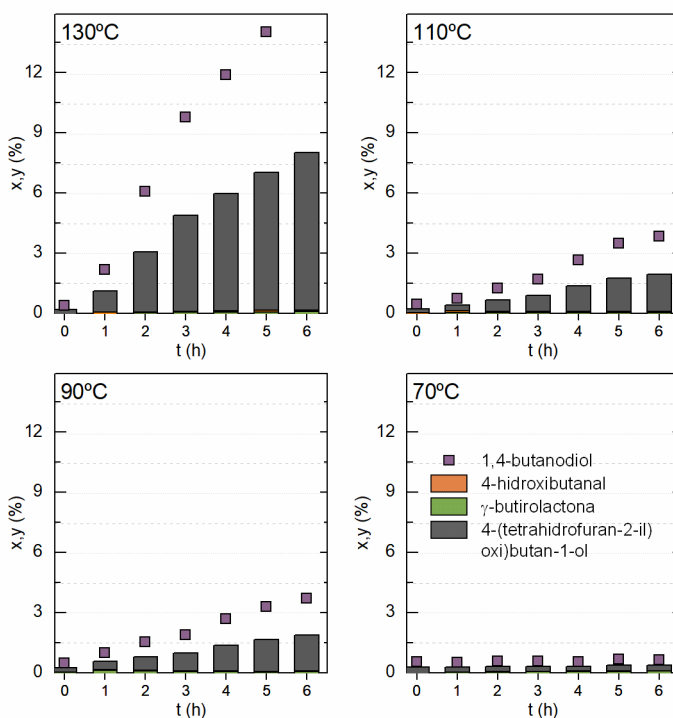


Figura 5-14. Efecto de la temperatura en la reacción de conversión de 1,4-butanodiol en presencia de níquel Raney.

Condiciones de reacción: [glucosa] = 90 mM, 100 mL;  
relación sustrato catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

En consecuencia, y a tenor de lo visto anteriormente, se concluye que la temperatura es un parámetro de gran relevancia en el desarrollo del esquema de reacción estudiado, no solo de la reacción principal, sino también, y posiblemente de manera más relevante, en la extensión de las reacciones secundarias. Altas temperaturas de operación, como se ha visto, favorecen reacciones secundarias relacionadas con exceso de hidrógeno en el medio, mientras que temperaturas demasiado bajas limitan la cantidad de hidrógeno disponible y ralentizan sustancialmente la reacción, dando lugar a la promoción de reacciones de isomerización. De este modo se establecen 90 °C como temperatura más adecuada para conducir la

reacción estudiada cuando el dador es 1,4-butadiol. Bajo estas condiciones, la abstracción de hidrógeno del agente de sacrificio es suficiente para generar un número adecuado de grupos hidruro sobre la superficie del catalizador que lleven a convertir toda la glucosa del medio de reacción a sorbitol, pero no de forma excesiva, lo que permite minimizar la conversión de este último a través de reacciones secundarias de hidrogenólisis.

Para completar el estudio de la influencia de la temperatura en la extensión de la reducción de glucosa a sorbitol y con el objetivo de calcular la energía de activación del proceso, se han calculado las constantes cinéticas para la reacción de conversión de glucosa a diferentes temperaturas a partir de los datos de conversión a medida que avanza la reacción. Existe una relación lineal entre el tiempo y la conversión del sustrato independientemente de la temperatura de reacción que hace que se considere una reacción pseudo-homogéneo de primer orden. Esta tendencia se observó en presencia de etanol en el medio (página 106) y en estudios previos de hidrogenación de glucosa.<sup>251, 275, 276</sup> Por lo tanto, se han ajustado los datos cinéticos a una ecuación primer orden (4), donde  $k$  representa la constante de velocidad cuyo valor para cada temperatura aparece en la Figura 5-15.

$$\ln([\text{Glucosa}]) = \ln([\text{Glucosa}]_0) - k \cdot t \quad (4)$$

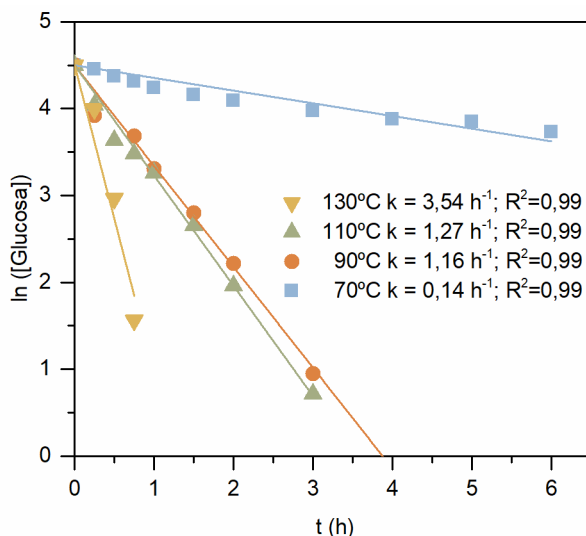


Figura 5-15. Efecto de la temperatura de reacción en el ajuste de la conversión de la glucosa al modelo cinético de pseudo-primer orden en presencia de 1,4-butanodiol.

Condiciones de reacción: [glucosa] = 90 mmol/L, 100 mL;  
relación:sustrato catalizador = 1:1 (m:m); tiempo de reacción: 6 horas.

La velocidad de conversión de la glucosa se incrementa con el incremento de la temperatura, siendo el valor de la constante de 0,14, 1,16, 1,27 y 3,54 h<sup>-1</sup> para 70, 90, 110 y 130 °C, respectivamente, con muy buen ajuste al modelo cinético propuesto, r<sup>2</sup>=0,99 para todos los casos.

Para el cálculo de la energía de activación de la reacción se ha tomado la ecuación de Arrhenius (5), donde A representa el factor preexponencial; E<sub>a</sub> la energía de activación; R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta de la reacción.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (5)$$

La energía de activación calculada para la conversión de glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno en el rango de temperaturas de 90 °C a 130 °C es de 2,4 kJ/mol. Al comparar el valor obtenido con otros encontrados en bibliografía para la reacción de hidrogenación de glucosa, se concluye que se trata de una energía de activación bastante baja. Los datos calculados en estudios de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de catalizadores níquel Raney oscilan entre 6-44 kJ/mol<sup>122</sup> y 16 kJ/mol<sup>135</sup> en el caso de catalizadores no soportados de Ni/NiO, mientras que los catalizadores de níquel soportados presentan valores próximos a 67 kJ/mol.<sup>277</sup> Todos estos resultados hacen referencia a reacciones de hidrogenación de glucosa con empleo de hidrógeno molecular en fase gas, por lo que cuando la reacción se desarrolla mediante transferencia catalítica de hidrógeno, procedente de un dador orgánico en fase líquida, la temperatura tendría una menor influencia sobre la velocidad del proceso y la reducción de glucosa empleando 1,4-butanodiol como agente de sacrificio esta más favorecida.

El hecho de obtener una energía de activación tan baja se debe por lo tanto a la alta actividad del catalizador dopado con molibdeno y a un requerimiento mínimo de energía para promover las reacciones de conversión de la glucosa en comparación con el proceso de hidrogenación convencional. Este dato, junto con la elevada selectividad a sorbitol a bajas temperaturas demuestra la alta capacidad del catalizador de níquel Raney para realizar la transferencia catalítica de hidrógeno empleando 1,4-butanodiol como fuente de hidrógeno para la obtención de sorbitol.

### 5.5. Estudio de la reacción en continuo

Con el objetivo de estudiar la estabilidad del catalizador y explorar nuevos modos de operación en continuo que mejoren la producción de sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno, se han realizado ensayos en continuo en un reactor de lecho fijo.

La Figura 5-16 muestra los resultados de dos ensayos realizados en presencia del catalizador sin promotor (Ni) y dopado con molibdeno (Ni-Mo) en diferentes condiciones. Los experimentos se llevaron a cabo con la misma carga de catalizador (0,5 gramos), sin tratamiento previo o intermedio.

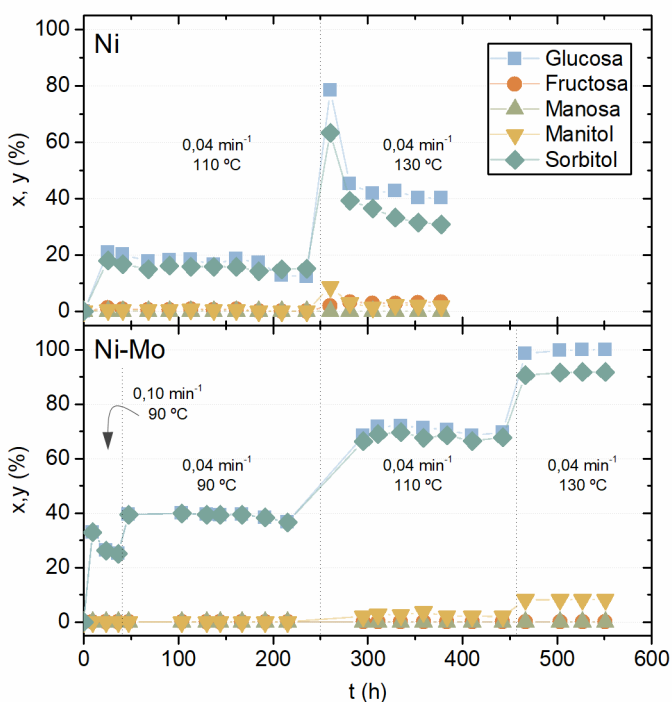


Figura 5-16. Estudio de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno de glucosa a sorbitol en presencia de 1,4 butanodiol y de níquel Raney como catalizador. Condiciones de reacción: [glucosa] = 90 mmol/L; masa de catalizador = 0,5 g.

La duración de ambos fue superior a 300 horas y la velocidad espacial (WHSV) de 0,04 min<sup>-1</sup>. El volumen de lecho empleado es de 158 mm<sup>3</sup>, con una densidad aparente de lecho ( $\delta_{aparente}$ ) 3,52 g/cm<sup>3</sup> y una porosidad ( $\epsilon$ ) de 0,4, calculada a partir de la densidad real y aparente según la ecuación (6).

$$\varepsilon = \left( 1 - \frac{\delta_{\text{aparente}}}{\delta_{\text{real}}} \right) \quad (6)$$

Los resultados en presencia del catalizador de níquel Raney sin promover muestran un bajo desempeño catalítico de la reacción de transferencia de hidrógeno. Inicialmente, el experimento se desarrolló a 110 °C durante 250 horas. En este periodo, la conversión del sustrato apenas alcanzó el 20% y el rendimiento a sorbitol se situó en el rango 17-20%. A pesar de estos resultados, donde la conversión y rendimiento alcanzados son claramente insuficientes, la selectividad de la reacción resultó muy elevada, superior al 90 % sin que fuesen detectados subproductos como fructosa o manitol bajo las condiciones de operación estudiadas. No obstante, con el paso del tiempo, resulta evidente un descenso en la actividad del catalizador, disminuyendo tanto la conversión de glucosa como el rendimiento a sorbitol. Este hecho parece indicar la existencia de fenómenos de desactivación del catalizador, aunque sin que éstos estén asociados a la presencia de subproductos o reacciones secundarias.

El análisis del medio de reacción mediante ICP-OES no permitió cuantificar la presencia de cantidades apreciables de níquel en el medio de reacción, motivo por el que la lixiviación de este metal al medio de reacción fue descartada como causa de la desactivación observada.

Para intentar compensar la pérdida de actividad catalítica observada, se incrementó la temperatura de operación hasta 130 °C, logrando aumentar la conversión del sustrato momentáneamente hasta un 80%, lo que fue acompañado de un rendimiento a sorbitol del 63%. Este incremento de la actividad catalítica se atenuó considerablemente al cabo de unas pocas horas de operación, ya que la conversión de glucosa y el rendimiento a sorbitol volvieron a disminuir hasta valores del 45% y 39%, respectivamente. Esta pérdida de actividad catalítica resultó más intensa que la observada a 110 °C. Por otro lado, en consonancia con los resultados de apartados anteriores, operar a mayor temperatura dió lugar a una mayor generación de subproductos derivados de reacciones de hidrogenólisis e hidroisomerización. De esta manera, comienzan a aparecer en cantidades cuantificables manitol y fructosa como subproductos, presentando rendimientos superiores al 5%, mientras que la diferencia entre conversión y suma de productos de reacción se ve agrandada, posiblemente por una mayor concentración de productos de hidrogenólisis en el medio de reacción tales como el glicerol o el etilenglicol. Estos compuestos crean

fuertes interacciones con la superficie del catalizador originando especies ancladas que inhiben su actividad catalítica, como se ha discutido con anterioridad.

Teniendo en cuenta el mejor comportamiento catalítico del níquel Raney dopado con molibdeno, se ha realizado un experimento adicional para evaluar el comportamiento de este material en operación en continuo, empleando condiciones de reacción similares a las ensayadas para el catalizador de níquel. Dada la superior actividad observada para este catalizador en reacciones en discontinuo, el ensayo se ha iniciado a una mayor velocidad espacial,  $0,1 \text{ min}^{-1}$ , y menor temperatura de reacción  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . En estas condiciones, el rendimiento a sorbitol apenas alcanzó el 30%, aunque la selectividad resultó muy próxima al 100%.

Para realizar un estudio comparativo entre los dos catalizadores estudiados, se redujo la velocidad espacial a  $0,04 \text{ min}^{-1}$ . En estas condiciones, el catalizador dopado con molibdeno mostró un rendimiento mucho mayor que el de níquel puro, con una conversión de sustrato y rendimiento a sorbitol cercanos al 40% en ambos casos. El comportamiento del catalizador se ha mantenido inalterado en estas condiciones durante más de 150 horas, lo cual demuestra su alta estabilidad y resistencia a fenómenos de desactivación.

A continuación, para hacer una comparación más profunda ensayando las mismas condiciones de reacción, se ajustó la temperatura de reacción a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . En estas condiciones, el material mostró un desempeño catalítico superior al del material sin promover, como ya se observó en las reacciones en discontinuo. Se han alcanzado valores de rendimiento a sorbitol entre el 66 y 69%, muy próximos a la conversión del 70-71%, y se detectan bajos rendimientos a productos de reacciones secundarias de hidroisomerización (manitol entre el 2-4%). No obstante, se ha observado una ligera tendencia decreciente en la conversión de sustrato y el rendimiento hacia sorbitol, lo que podría indicar un proceso incipiente de desactivación del catalizador. Posiblemente, la fuerte adsorción de determinados compuestos derivados de la hidrogenólisis del sorbitol (etilenglicol o glicerol), podrían también en este caso estar generando depósitos orgánicos que inhiben la actividad catalítica del Níquel Raney.

Con el objeto de incrementar la extensión de las reacciones secundarias y observar la resistencia del catalizador frente a fenómenos más intensos de envenenamiento, así como para evaluar su actividad del mismo modo que el catalizador sin dopar, se ha incrementado la temperatura del

lecho hasta 130 °C. En estas condiciones se alcanzó la conversión completa del sustrato y una selectividad del 100% a hexitoles, de los cuales un 90% corresponde a sorbitol y un 10% a manitol, sin detectar ningún otro producto derivado de la glucosa. Este resultado se mantuvo constante durante al menos 100 horas, siendo el tiempo total de operación del catalizador de 550 horas. Estos resultados evidencian la alta actividad, estabilidad y resistencia del sistema catalítico frente a la desactivación del níquel Raney dopado con molibdeno en la reacción de reducción de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno empleando 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno.

Para evaluar las razones de la diferente estabilidad del catalizador níquel Raney dopado con molibdeno y sin dopar, se ha analizado el catalizador usado mediante análisis termogravimétrico y adsorción-desorción de nitrógeno.

Los resultados del análisis termogravimétrico de la muestra del catalizador usado sin tratamiento intermedio se encuentran en la Figura 5-17. Estos datos evidencian la presencia de depósitos orgánicos en la superficie del catalizador tanto dopado como sin dopar, aunque en el caso del no dopado (Ni) la cantidad de depósitos orgánicos duplica la del catalizador dopado (Ni-Mo).

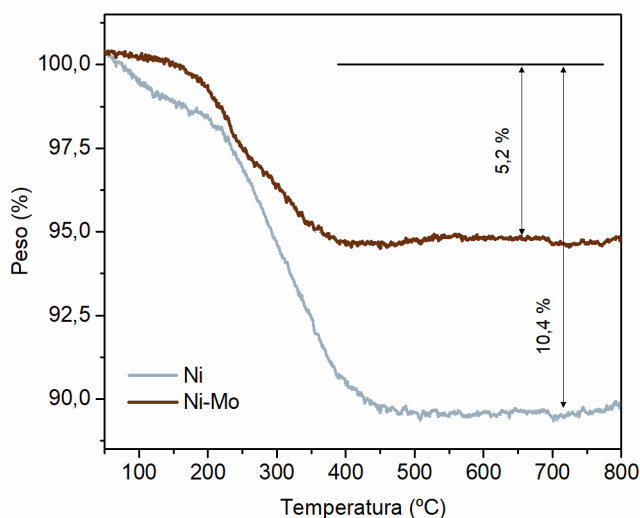


Figura 5-17. Análisis termogravimétrico del catalizador usado en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno de glucosa a sorbitol en presencia de 1,4 butanodiol y de níquel Raney como catalizador.

Condiciones de reacción: [glucosa] = 90, masa de catalizador = 0,5 g.

En la Figura 5-18 aparecen representadas las propiedades texturales de los catalizadores usados y frescos.

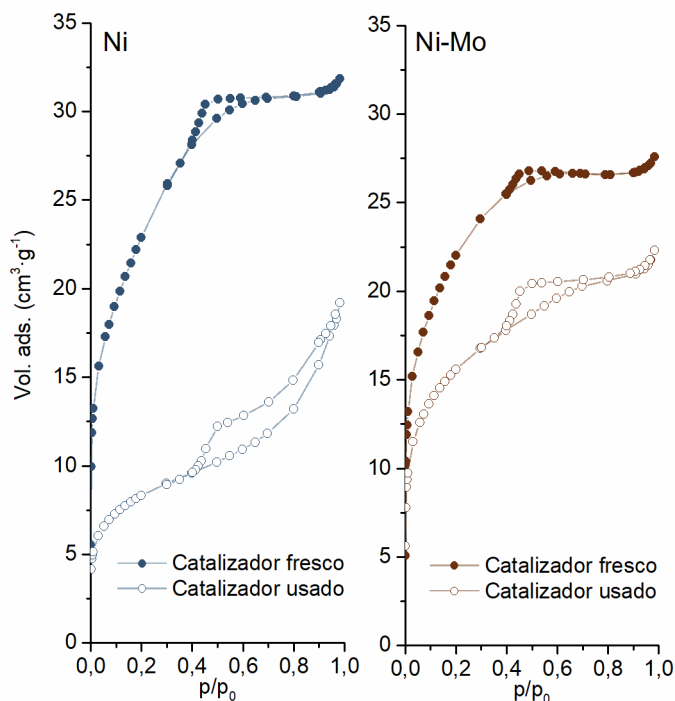


Figura 5-18. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores frescos y usados en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno de glucosa a sorbitol en presencia de 1,4 butanodiol.

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas del catalizador dopado (Ni-Mo) y sin promotor (Ni) antes de reacción son características de catalizadores de tipo níquel Raney frescos<sup>278</sup> y de sólidos con bajo volumen de poro.

Ambos catalizadores presentan una disminución en el volumen poro tras su uso, pero en el caso del catalizador de níquel Raney sin promover el ciclo de histéresis que presenta es significativamente diferente. Este comportamiento justifica la existencia de reacciones secundarias en presencia de níquel Raney convencional que crean depósitos orgánicos que bloquean la superficie del catalizador. Estas reacciones se minimizan en presencia del catalizador promovido con molibdeno dado su mejor actividad catalítica en reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno. De este modo, las isothermas respaldan la afirmación sobre el bloqueo de la estructura porosa debido a deposición de compuestos orgánicos en la



---

superficie del catalizador durante la reacción. Este efecto es mucho más notable en el catalizador de níquel Raney convencional que cuando se utiliza dopado con molibdeno y se minimizan las reacciones secundarias.

## 5.6. Conclusiones

Del estudio de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de dioles y catalizadores comerciales de níquel se pueden extraer varias conclusiones. En primer lugar, la hidrogenación por transferencia catalítica de glucosa a sorbitol se ha realizado de manera eficiente con el empleo de catalizadores de tipo níquel Raney y dioles de origen biomásico. Estos dioles han mostrado superioridad para operar como agentes de sacrificio en comparación con los alcoholes de cadena corta, ya que la presencia de varios grupos hidroxilos favorece la interacción entre el dador y el catalizador y la disponibilidad de hidrógeno en el medio.

Se ha demostrado que la transferencia catalítica de hidrógeno ocurre preferentemente en grupos hidroxilo secundarios, especialmente cuando estos son consecutivos. Es el caso del 2,3-butanodiol, cuyos resultados indican que es el agente de transferencia de hidrógeno más eficaz. Los dioles terminales de cadena larga presentan resultados comparables, con la ventaja de que estos últimos pueden evolucionar tras su deshidrogenación hacia productos que garantizan la irreversibilidad de la reacción de deshidrogenación y pueden llevar a cabo una segunda etapa de deshidrogenación, transformándose en lactonas de interés industrial.

El estudio de la temperatura de reacción señala que la etapa limitante del proceso es la deshidrogenación del diol, que está favorecida a altas temperaturas. A su vez, un exceso de hidrógeno en el medio disminuye la selectividad a sorbitol al fomentar el desarrollo de reacciones secundarias de hidrogenólisis e hidroisomerización. Por otra parte, los productos derivados de estas reacciones pueden crear depósitos orgánicos en el catalizador que inhiben su capacidad para la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. En base a estos resultados, se ha establecido 90 °C como temperatura óptima de reacción para maximizar la selectividad y rendimiento a sorbitol.

La adición de molibdeno al catalizador favorece su estabilidad y promueve el desarrollo de reacciones de deshidrogenación-hidrogenación. El estudio del proceso en continuo demuestra que el catalizador es

altamente estable y capaz de operar durante más de 550 horas sin mostrar evidencias de desactivación, alcanzando la conversión completa del sustrato y un rendimiento a sorbitol del 90%.

Por último, la energía de activación calculada en presencia del catalizador dopado es de tan solo 2,6 kJ/mol, lo que muestra el efecto sinérgico entre el catalizador níquel Raney y el 1,4-butanodiol para la transformación de glucosa en sorbitol y que la reacción mediante transferencia catalítica de hidrógeno está más favorecida que la desarrollada mediante hidrogenación convencional.

Por lo tanto, la reacción estudiada permite un aprovechamiento completo de recursos biomásicos y se presenta como una alternativa renovable para la producción de sorbitol bajo condiciones suaves de operación

## **Capítulo III**

### **Conversión de otros sustratos**

---

---



Este tercer y último capítulo se centra en explorar la versatilidad de la ruta de obtención de polioles derivados de glucosa (sorbitol, principalmente) mediante la aplicación del proceso desarrollado a la transformación de otros carbohidratos. En este capítulo se estudia la capacidad de los catalizadores de níquel Raney para reducir mediante transferencia catalítica de hidrógeno, usando 1,4-butanodiol como agente de sacrificio o dador de hidrógeno, diferentes tipos de monosacáridos (de cinco y seis átomos de carbono), oligosacáridos (disacáridos fundamentalmente, incluidos azúcares reductores y no reductores) y polisacáridos de diferente naturaleza. Esta opción abre la puerta al tratamiento de las diferentes fracciones azucaradas de la biomasa lignocelulósica, lo que permitiría acometer la valorización de carbohidratos complejos como la celulosa y la hemicelulosa.

La celulosa es el polisacárido más abundante en la naturaleza. Se trata de un biopolímero formado por unidades de glucosa, exclusivamente, que se enlazan entre sí a través de enlaces 1,4-glucosídicos. La hemicelulosa es el segundo polisacárido más abundante dentro de la biomasa lignocelulósica. En este caso, se trata de un heteropolisacárido compuesto por azúcares, principalmente, y algunos ácidos orgánicos esterificados con los anteriores. La composición de hemicelulosa es muy variable en función del origen que ésta tenga, aunque de forma general puede afirmarse que la

hemicelulosa presenta gran cantidad de pentosas en su composición. Por ejemplo, en el caso del bagazo de caña de azúcar, el contenido en xilosa supone hasta un 70% de la fracción hemicelulósica y un 25% del residuo total,<sup>279</sup> lo que la convierte en una fuente de interés para la obtención de xilosa y también de arabinosa. Estos dos azúcares de 5 átomos de carbono son el punto de partida de la preparación de xilitol y arabitol, respectivamente. Estos polioles, que junto al sorbitol se encuentran entre las doce moléculas derivadas de la biomasa con mayor potencial para la obtención de productos de alto valor añadido, se obtienen de manera análoga mediante hidrogenación del correspondiente azúcar.<sup>53</sup>

Por otro lado, la conversión directa de recursos biomásicos para la obtención de bioproductos es uno de los principales retos de la química verde.<sup>280</sup> Para obtener sorbitol directamente a partir de polisacáridos como la celulosa, es necesario combinar un proceso de hidrólisis con una segunda etapa de reducción. La hidrólisis de la celulosa permite su despolimerización en unidades de glucosa, y su posterior reducción permitiría la obtención de sorbitol. Una de las causas del bajo rendimiento de la conversión directa de la celulosa es la dificultad para poder disolverla como paso previo a la hidrólisis, por lo que la etapa de hidrólisis se considera limitante en la reacción.<sup>107, 281-283</sup> Para que la conversión de esta fracción sea directa, es necesario desarrollar sistemas catalíticos multifuncionales que combinen la presencia de centros ácidos, para llevar a cabo la hidrólisis, con centros metálicos para la etapa de hidrogenación.

La celulosa a su vez está formada por unidades de celobiosa, que consiste en la unión de dos monómeros de glucosa por un enlace  $\beta$ -1,4-O-glucosídico. La celobiosa puede convertirse en sorbitol tras la ruptura del enlace glucosídico mediante hidrólisis en glucosa y su posterior hidrogenación. Otra ruta alternativa es la hidrogenación del enlace C-O de uno de los anillos de la glucosa para la obtención de celobitol y su posterior hidrólisis, que daría lugar a sorbitol y glucosa, como se aprecia en el esquema de la Figura 6-1. Resulta por lo tanto interesante explorar rutas simples de descomposición de celobiosa como molécula modelo más sencilla que la celulosa para, en combinación con el proceso de desarrollo de transferencia catalítica de hidrógeno, obtener sorbitol.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, este capítulo se divide en tres secciones. En la primera de ellas se estudia la versatilidad de la transferencia catalítica de hidrógeno en la producción de polioles a partir de otros monosacáridos, con cinco átomos de carbono, como la xilosa,

arabinosa, ribosa y lixosa, y seis átomos de carbono, incluyendo glucosa, fructosa y manosa. La segunda sección aborda la reducción de moléculas más complejas que incluyen fundamentalmente disacáridos como celobiosa, sacarosa, maltosa y lactosa. La última parte o sección se destina al estudio del acople de reacciones de hidrólisis y de transferencia catalítica de hidrógeno para obtener polioles simples a partir de polisacáridos. Para ello, el estudio se centra en la hidrólisis y reducción de celobiosa por ser la unidad fundamental de la celulosa. Para desarrollar la etapa de hidrólisis se ha optado por el empleo de una resina de intercambio iónico de tipo sulfónica, Amberlyst 70, obtenida a partir de un copolímero de estireno y divinilbenceno que permite trabajar a temperaturas de hasta 190 °C. Por último, este proceso de hidrólisis se ha combinado con la transferencia catalítica de hidrógeno en una sola etapa con el uso conjunto de los catalizadores previamente evaluados en las transformaciones por separado (Amberlyst-70 y níquel Raney).

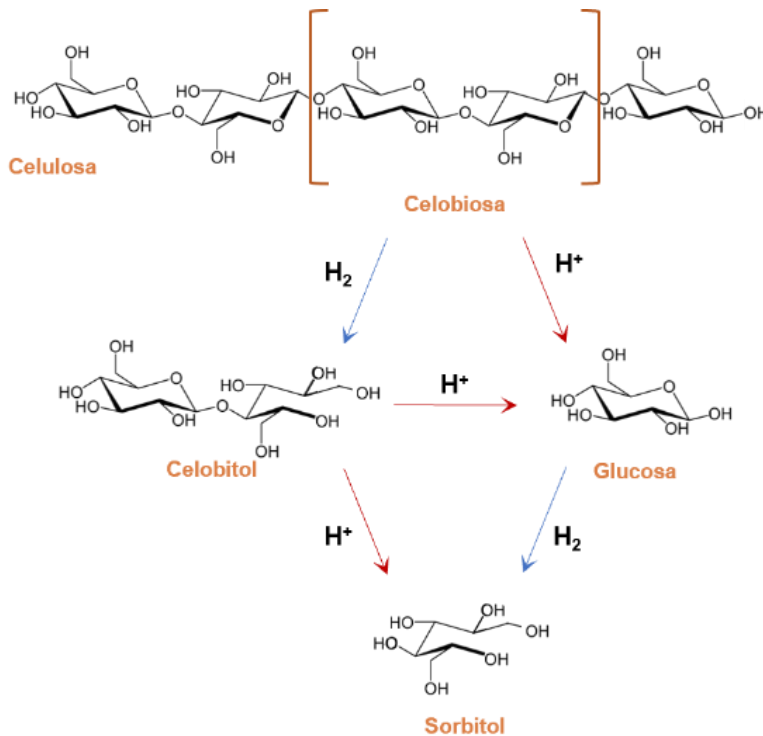


Figura 6-1. Mecanismo de reacción para la conversión de celulosa en sorbitol.

### 6.1. Transformación de azúcares

El término “plataforma de azúcares” hace referencia a cualquier combinación de azúcares C5 (pentosas), C6 (hexosas) y/o C12 (moléculas que contienen dos unidades de hexosas) que pueden aparecer en el proceso de valorización de biomasa, desde el recurso inicial hasta el producto final.<sup>145</sup> En esta primera sección se aborda la obtención de polialcoholes a partir de los tres grupos de carbohidratos de la plataforma de los azúcares. De este modo, se pretende validar el proceso de transferencia catalítica de hidrógeno desarrollado en capítulos anteriores para la obtención de productos de interés comercial.

En primer lugar, se ha evaluado la influencia del tipo de catalizador empleado, durante el desarrollo de este trabajo se ha estudiado como los catalizadores dopados con molibdeno presentan una actividad catalítica superior en reacciones que implican la transferencia de hidrógeno. Sin embargo, en este estudio se busca una máxima actividad en transferencia catalítica de hidrógeno evitando también la promoción de reacciones secundarias, como la hidroisomerización o la hidrogenólisis de los alcoholes de azúcar. Para ello, se ha empleado un nuevo catalizador de tipo níquel Raney que presenta un contenido en aluminio del 3,8% en peso, inferior al resto de catalizadores estudiados hasta el momento.

#### 6.1.1. Estudio del efecto del contenido metálico del catalizador

Como ya se ha detallado en la sección de Introducción de la presente memoria, el catalizador níquel Raney se prepara a partir de una aleación de níquel y aluminio. Durante el proceso de síntesis del catalizador, el aluminio se elimina mediante disolución con sosa, pero siempre queda presente un porcentaje residual comprendido entre el 2 y 10% en peso.<sup>279</sup> Este aluminio residual actúa como ácido de Lewis y, por lo tanto, aceptor de pares de electrones, favoreciendo así la reactividad del sustrato al aportar cierto carácter oxofílico al catalizador, como sucede también en presencia de molibdeno.

Con el objetivo de maximizar la selectividad hacia sorbitol, se ha evaluado el comportamiento de un nuevo catalizador con un contenido en aluminio inferior a la media y en ausencia de cualquier otro metal promotor. La Figura 6-2 recoge los resultados de esta reacción y los compara con la desarrollada en las mismas condiciones en presencia del catalizador dopado con molibdeno (Figura 6-2(Al 6%)) con un contenido en aluminio del 5,8% y un 1,1% de molibdeno. Ambas reacciones se han



desarrollado a 90 °C, con una relación glucosa:catalizador en peso de 1 y en presencia de 1,4-butanodiol como disolvente y dador de hidrógeno.

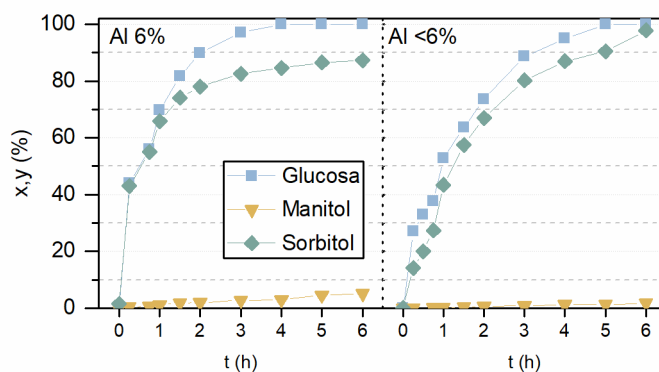


Figura 6-2. Efecto del contenido en aluminio del catalizador níquel Raney en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de 1,4-butanodiol.

Condiciones de reacción: [glucosa] = 90 mM, 100 mL; T=90 °C  
relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m)

La existencia de un mayor contenido en aluminio no significa necesariamente un peor comportamiento catalítico, de hecho, se ha observado que la presencia de aluminio residual en catalizadores tipo níquel Raney puede ser responsable del incremento de la actividad de hidrogenación en ciertas reacciones.<sup>284</sup> Un mayor contenido de aluminio, y cierta cantidad de molibdeno en este caso, lo hace especialmente selectivo con sustratos que contienen grupos carbonilo, como es el caso de la glucosa. Este dato se confirma al comparar la velocidad de conversión del sustrato para ambas reacciones. Cuando la reacción estudiada se desarrollada en presencia del catalizador con mayor contenido en aluminio, la constante cinética de conversión de la glucosa tiene un valor de 0,92 h<sup>-1</sup>, mientras que para el catalizador con bajo contenido en aluminio es de 0,72 h<sup>-1</sup>. Cuando se emplea el catalizador que presenta mayor acidez Lewis (Al 6%) se alcanza la conversión completa del sustrato tras 3 horas de reacción, siendo la reacción hasta el momento altamente selectiva hacia sorbitol. A partir del instante en el que se consume completamente la glucosa comienzan a aparecer productos derivados de reacciones de hidroisomerización, decreciendo la selectividad a sorbitol hasta un 84%. Asimismo, al disminuir el contenido residual de aluminio en el catalizador (Al <6%), la conversión del sustrato es más lenta y no es hasta pasadas las 6 horas de reacción que esta se completa, con un rendimiento a sorbitol del 98%. A partir de las últimas horas de reacción, aparecen productos derivados de reacciones de isomerización del sorbitol con un rendimiento

a manitol del 1,7%, la mitad que en el caso del catalizador con mayor contenido en otros metales.

Por lo tanto, la presencia de un menor contenido en metales diferentes al níquel, a pesar de ralentizar la reacción, favorece la selectividad hacia el producto derivado de la reacción de hidrogenación del sustrato, sorbitol en este caso, y disminuye el desarrollo de reacciones secundarias. Por estos motivos, para mejorar el rendimiento de la reacción hacia el alcohol de azúcar deseado, se ha optado por utilizar este nuevo catalizador comercial (W.R. Grace and Co. Raney® 4200), con un menor contenido en aluminio (3,8%).

### 6.1.2. Hidrogenación de hexosas

Esta sección incluye un estudio comparativo de la transformación de los principales azúcares de seis átomos de carbono (hexosas) presentes en la biomasa lignocelulósica. Estas comprenden glucosa, fructosa y manosa. Los resultados de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de níquel Raney aparecen recogidos en la Figura 6-3.

El uso de glucosa como reactivo de partida da lugar a una conversión completa del sustrato a las 6 horas de reacción junto con un rendimiento a sorbitol del 97,9% y un 1,7% a manitol. Este último solo aparece a largos tiempo de reacción por el desarrollo de reacciones de hidroisomerización, ya que la isomerización de glucosa a fructosa está impedida por la baja proporción de aluminio en el catalizador, haciendo menos plausible la formación del manitol por reducción de la fructosa.

La segunda hexosa estudiada ha sido la manosa, un epímero de la glucosa que es también una aldosa, por lo que su reducción da lugar únicamente a un producto, en este caso manitol. El tratamiento de una disolución de este azúcar en 1,4-butanodiol produce un rendimiento hacia manitol del 78%, con una selectividad del 95%. Sin embargo, en este último caso se observa la presencia de fructosa en el medio de reacción, lo que encuentra su origen en reacciones de isomerización desde manosa a fructosa, una transformación más sencilla que desde glucosa. Este hecho puede deberse a la presencia de grandes cantidades de manitol en el medio desde el inicio de la reacción que, además, se adsorbe con mayor fuerza a la superficie del catalizador níquel Raney y puede promover un efecto inhibitorio por bloqueo de centros activos. Este efecto inhibitorio fue observado por Wisnlak y col.<sup>285</sup>, que comprobaron que la presencia de

manitol en el medio de reacción cuando se lleva a cabo la hidrogenación de glucosa, con níquel Raney como catalizador, disminuye hasta un tercio la velocidad de conversión de esta misma. Por lo tanto, al inhibirse la función catalítica capaz de promocionar la transferencia de hidrógeno, se ven favorecidas reacciones secundarias que no requieren la presencia de un hidruro metálico en el medio.

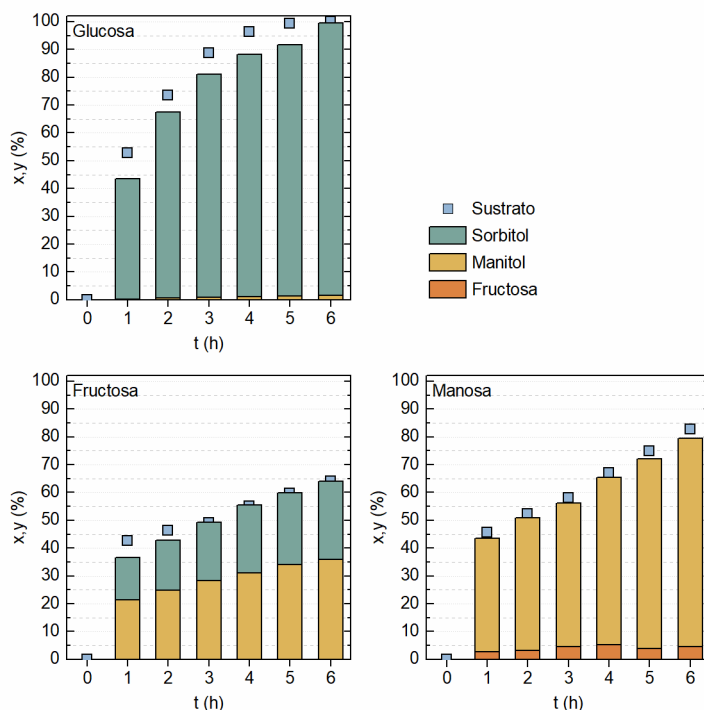


Figura 6-3. Evaluación de diferentes hexosas en la reacción de hidrogenación en presencia de 1,4-butanodiol como agente de sacrificio y catalizador níquel Raney. Condiciones de reacción: [sustrato] = 90 mM, 100 mL; temperatura = 90 °C relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m)

Cuando el sustrato de partida es fructosa, la conversión es más lenta, siendo esta del 64% al finalizar la reacción. El motivo más plausible que explica la menor velocidad de reacción observada para este monosacárido en comparación con la glucosa, y en general con el resto de las hexosas tratadas, es que éste se trata de una cetosa. En este caso, el grupo carbonilo ocupa una posición intermedia en la molécula, menos accesible que en las aldosas. Por tanto, es menos probable su interacción con la superficie del catalizador, lo que redundaría en una menor velocidad de transformación. Así mismo, la presencia del grupo carbonilo en el

carbono 2 es el origen de que la reducción de este monosacárido, al contrario que en las aldosas, proporcione dos productos, en realidad enantiómeros: manitol y sorbitol. Además de ello, la diferente configuración de las formas abiertas y cerradas, y en estas últimas, la adopción de ciclos de cinco eslabones, como furanosas, o de ciclos de seis eslabones, como piranosas, condicionan la proporción en que los dos hexitoles mencionados pueden ser obtenidos. Así, la fructosa en disolución puede existir en forma de cadena abierta y en formas cíclicas de seis miembros ( $\alpha/\beta$ -D-fructopiranosas) y cinco ( $\alpha/\beta$ -D-fructofuranosas), como aparece representado en la Figura 6-4. Según estudios de simulación DFT que estudian la hidrogenación de la fructosa sobre catalizadores de níquel, esta se desarrolla a partir de las formas cíclicas pero no desde su forma acíclica.<sup>286</sup> Por un lado, las moléculas de  $\beta$ -fructosa se convierten en manitol, mientras que las moléculas de  $\alpha$ -fructosa dan lugar a sorbitol como producto de hidrogenación.<sup>287</sup>

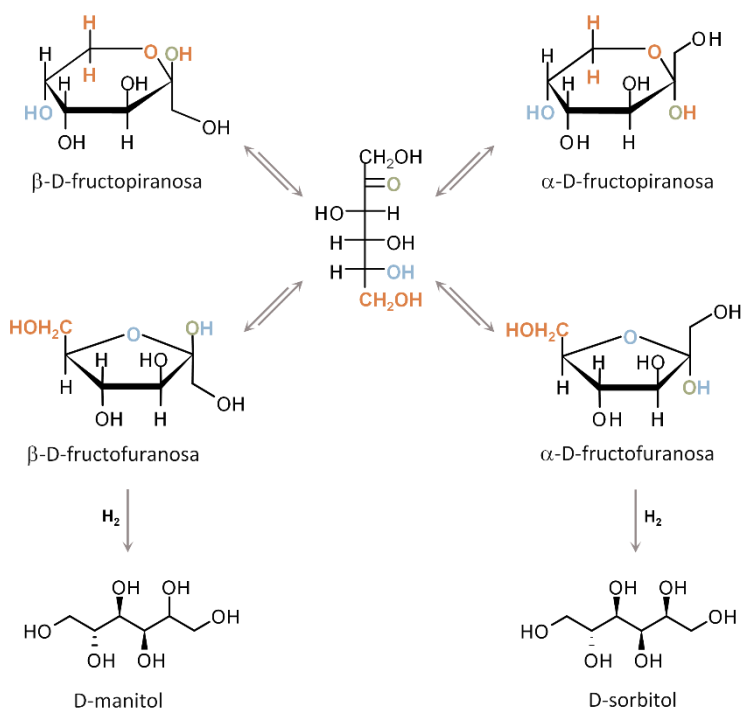


Figura 6-4. Tautomería de la D-fructosa y productos derivados de hidrogenación.<sup>286</sup>

A 80 °C, una disolución acuosa de D-fructosa contiene 53 % de la forma  $\beta$ -fructopiranosas, 2 % de  $\alpha$ -fructopiranosas, 32 % de  $\beta$ -fructofuranosas, 10 % de  $\alpha$ -fructofuranosas y 3 % de forma acíclica.<sup>288</sup>

Cuando el medio de reacción es 1,4-butanodiol se desconoce esta distribución, pero se ha estudiado en diferentes solventes y a diferentes temperaturas, y siempre aparece la forma  $\beta$ -fructopiranosica como predominante, seguido de la  $\beta$ -fructofuranosa.<sup>289</sup> Además, la forma piranosica juega un papel menor en la reacción de hidrogenación<sup>286</sup> mientras que las formas fructofuranosicas son más reactivas en este tipo de reacciones.<sup>288</sup> Es más, cada una de las formas de la fructosa en disolución presenta diferente fuerza de adsorción sobre la superficie del catalizador y la ruta de formación del manitol es termodinámicamente más favorable cuando se desarrolla en presencia de metales de transición.<sup>290</sup> Por lo tanto, la no total conversión de la fructosa está justificada al ser las formas piranosicas predominantes en disolución y menos reactivas en reacciones de hidrogenación. Del mismo modo, la mayor selectividad a manitol se debe a la presencia de mayor contenido en fructosa con el carbono anomérico en la posición  $\beta$  cuando se encuentra en disolución.

La reacción de hidrogenación de la fructosa presentaría como inconveniente la selectividad de la reacción, el sorbitol se generaría en una reacción paralela y limita la selectividad a manitol, sería, por lo tanto, necesaria una separación posterior de la mezcla.

Atendiendo a los resultados obtenidos, resulta evidente que la transferencia catalítica de hidrógeno desde 1,4-butanodiol a los monosacáridos estudiados tiene una fuerte dependencia con la estructura molecular de éstos últimos, ya que condiciona de forma muy notable la interacción de los sustratos azucarados con la superficie del catalizador. En cualquier caso, estos resultados demuestran la versatilidad del proceso desarrollado de transferencia catalítica de hidrógeno procedente del 1,4-butanodiol en presencia de níquel Raney para la obtención de polialcoholes derivados de diferentes hexosas, todo ello, además, con una enorme selectividad.

### 6.1.3. Hidrogenación de pentosas

Para la realización de este estudio, a las pentosas más comunes derivadas de la biomasa hemicelulósica, xilosa y arabinosa, se han añadido sus epímeros: lixosa y ribosa, respectivamente. En la Figura 6-5 aparecen recogidos los resultados del estudio cinético de la reducción por transferencia catalítica de hidrógeno de cada una de las pentosas citadas a una temperatura de 90 °C y en presencia de 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno.

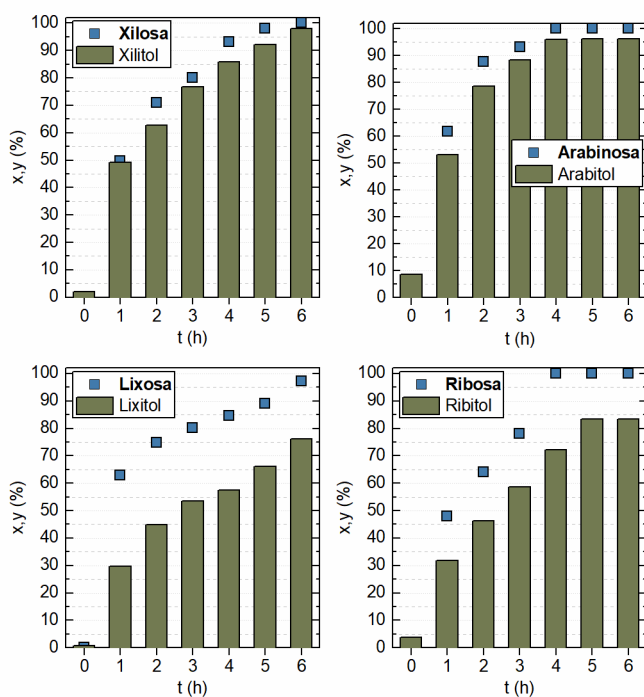


Figura 6-5. Evaluación de diferentes pentosas en la reacción de hidrogenación en presencia de 1,4-butanodiol como agente de sacrificio y catalizador níquel Raney. Condiciones de reacción: [sustrato] = 90 mM, 100 mL; temperatura = 90 °C relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m)

Por un lado, la reducción de xilosa se desarrolla a una velocidad de conversión del sustrato elevada, con una constante cinética de  $0,58 \text{ h}^{-1}$ , alcanzándose conversión total a las 6 horas de reacción con una selectividad del 98% a xilitol. En el caso de su isómero, lixosa, la reacción es más lenta, obteniéndose una constante cinética de  $0,51 \text{ h}^{-1}$ . La conversión alcanzada al finalizar la reacción es de 97,1%, con una selectividad del 78,4% hacia el producto derivado de la reacción de hidrogenación, lixitol en este caso. Al partir de arabinosa como sustrato inicial es posible alcanzar la conversión completa del sustrato en 4 horas, observándose una velocidad de reacción sustancialmente superior a la xilosa y a la lixosa, con una constante cinética de  $0,96 \text{ h}^{-1}$ , y una selectividad del 96,1% a arabitol, el poliol derivado de la reducción de la arabinosa. Por último, si la ribosa es el sustrato de partida, la velocidad de transformación de este azúcar vuelve a bajar, con una constante cinética de  $0,53 \text{ h}^{-1}$  y produciendo una selectividad al poliol deseado, ribitol en este caso, del 83,4 %.

Estos resultados, en combinación con estudios de simulación DFT,<sup>291</sup> demuestran que la velocidad de la transformación de transferencia catalítica de hidrógeno depende en gran medida de la estructura de la molécula. Las diferencias observadas durante la reacción de hidrogenación de epímeros (xilosa/lixosa, arabinosa/ribosa) son análogas y encuentran el mismo origen que los resultados aquí obtenidos. La configuración estereoquímica relativa de los dos átomos de carbono en la proximidad del grupo carbonilo es la misma para arabinosa y xilosa y para ribosa y lixosa,<sup>291</sup> (ver Figura 6-6) exhibiendo los primeros una conversión completa del sustrato a tiempos más cortos y mayor velocidad de formación del poliol deseado.

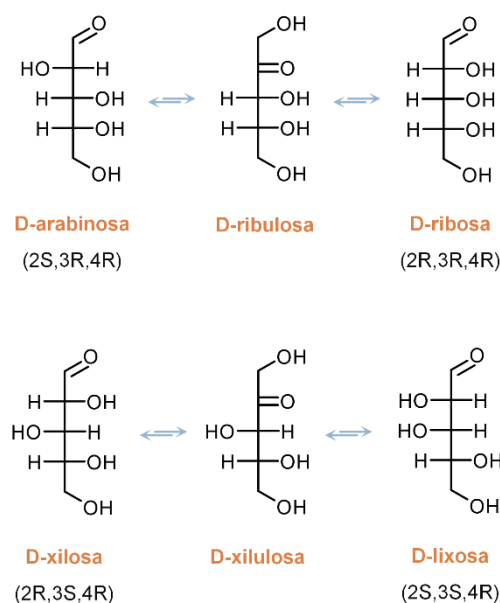


Figura 6-6. Pentosas en su forma acíclica.

Comparando por pares (arabinosa/ribosa, xilosa/lixosa), la orientación del C2 opuesta al C3 de la molécula facilita la interacción del azúcar con los átomos de níquel a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, que es el principal contribuyente en la adsorción.<sup>292</sup> Viéndose esta interacción dificultada cuando ambos grupo hidroxilo se encuentran orientados en la misma dirección. Esta menor velocidad de reacción en la transferencia catalítica de hidrógeno facilitaría el desarrollo de transformaciones competitivas respecto de la reducción de los azúcares, tales como la isomerización hacia las cetosas correspondientes de la isomerización de ribosa y lixosa, ribulosa y xilulosa, respectivamente. Este

sería el motivo principal de la reducción de la selectividad en la transferencia catalítica de hidrógeno sobre ribosa y lixosa, respecto de los valores que proporciona la reducción de la xilosa y de la arabinosa. A pesar de esto, los resultados obtenidos en todos los casos son muy prometedores, alcanzándose siempre rendimientos superiores al 70%.

Como conclusión, el proceso de obtención de polialcoholes de 5 átomos de carbono es viable para todas las moléculas estudiadas, especialmente para aquellas pentosas que se encuentra en mayor disponibilidad en la hemicelulosa, tales como xilosa y arabinosa.

#### 6.1.4. Hidrogenación de disacáridos

Dentro de la plataforma de azúcares de una biorrefinería también pueden encontrarse disacáridos formados por la unión de dos hexosas y que, por lo tanto, presentan 12 átomos de carbono en su estructura.<sup>145</sup> Los disacáridos son glúcidos constituidos por dos monosacáridos unidos mediante un enlace O-glucosídico, este se forma a partir de la condensación de dos monosacáridos con pérdida de una molécula de agua (Figura 6-7). Cuando se genera el disacárido, uno de los monosacáridos que lo componen es proporcionado por la ciclación original para dar el correspondiente hemiacetal al reaccionar con el OH anomérico del otro monosacárido, este último aportaría la función alcohol al enlace glucosídico.<sup>293</sup> Este enlace hace que las unidades que forman el dímero no sean químicamente iguales porque una de ellas tendrá el carbono anomérico unido a un grupo carbonilo, mientras que el carbono anomérico de la otra unidad está implicado en el enlace glucosídico y no presenta carácter reductor.

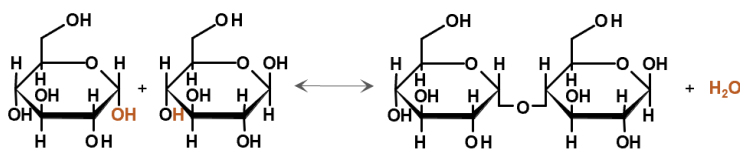


Figura 6-7. Formación de un disacárido.

En este apartado se han estudiado los disacáridos más comunes: maltosa, lactosa, sacarosa y celobiosa como sustratos de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. Los resultados de la transformación de cada uno de ellos, en presencia de 1,4-butanodiol como agente de sacrificio y níquel Raney como catalizador, aparecen recogidos en la Figura 6-8.



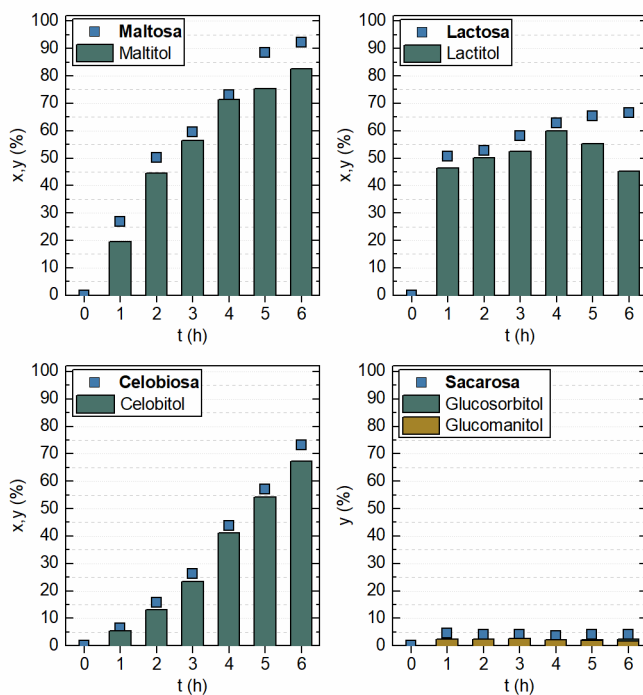


Figura 6-8. Evaluación de diferentes disacáridos en la reacción de hidrogenación en presencia de 1,4-butanodiol como agente de sacrificio y catalizador níquel Raney. Condiciones de reacción: [sustrato] = 45 mM, 100 mL; temperatura = 90 °C relación sustrato:catalizador = 1:1 (m:m)

En primer lugar, se ha estudiado la reducción de la maltosa, un disacárido formado por la unión de dos moléculas de glucosa mediante enlace glucosídico  $\alpha(1\rightarrow4)$ . La maltosa es un producto abundante y de bajo coste que puede obtenerse a partir del almidón. El derivado de la reacción de hidrogenación de la maltosa es el maltitol (Figura 6-9), un producto utilizado en la alimentación como sustituto del azúcar pero también como intermedio de reacción en la industria farmacéutica.<sup>294</sup> Al llevar a cabo la reducción vía CTH, no ha sido posible alcanzar la conversión completa del sustrato tras las 6 horas de reacción, pero el rendimiento a maltitol es del 82,5 % con una selectividad del 89,6%. Estos datos confirman la mayor dificultad de acometer la reducción de un disacárido, en relación a un monosacárido, lo que está directamente relacionado con su mayor tamaño molecular y la consiguiente mayor dificultad en lograr un acomodo eficiente de la molécula sobre la superficie del catalizador para acometer su reducción.

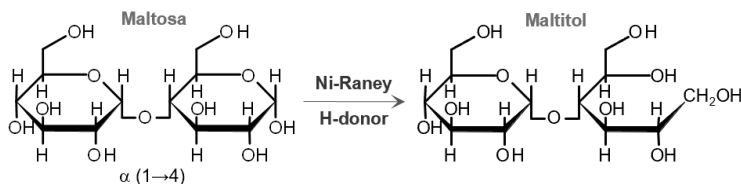


Figura 6-9. Hidrogenación de maltosa a maltitol mediante TCH.

Otro de los disacáridos estudiados ha sido la lactosa, también conocido como azúcar de la leche. Es un disacárido que consta de una molécula de galactosa y otra de glucosa unidas mediante enlace glucosídico  $\beta(1\rightarrow4)$ . Este azúcar está presente en todos los productos lácteos y se obtiene mayoritariamente a partir de residuos generados durante procesos de fabricación de quesos.<sup>295</sup> El lactitol es el producto derivado de la hidrogenación de la lactosa (Figura 6-10), y se emplea, principalmente, como sustituto del azúcar.<sup>295</sup>

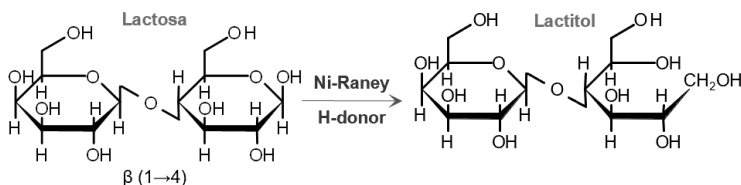


Figura 6-10. Hidrogenación de lactosa a lactitol mediante TCH.

Durante el desarrollo de la reducción de la lactosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno (Figura 6-10) no se ha alcanzado la conversión completa del sustrato. En este caso, el resultado es más pobre que para el caso de la maltosa, y apenas se logra una conversión de sustrato del 66%, tras 6 horas de reacción, con un rendimiento del 45% a lactitol. El producto de la reacción, no obstante, experimenta una degradación a partir de las 4 horas de reacción, momento en el que se alcanza la máxima selectividad a lactitol, con un valor del 95%. La degradación del lactitol puede deberse al desarrollo de reacciones de isomerización que darían lugar a la formación de lactulitol y lactulosa por parte de la lactosa, que se ven favorecidas en condiciones pobres en hidrógeno<sup>295</sup>, aunque este no es el caso. No obstante, otras reacciones de degradación posibles son la hidrólisis del lactitol en galactosa y sorbitol, aunque estos últimos no se detectaron en el medio de reacción.

La celobiosa representa la unidad básica de formación de la celulosa y está formada por la unión de dos monómeros de glucosa unidos por enlace glucosídico  $\beta(1\rightarrow4)$ . En este caso, el producto derivado de la

reducción es el celobitol, como aparece esquematizado en la Figura 6-11. Las investigaciones existentes sobre la hidrogenación de la celobiosa se basan principalmente en el estudio conjunto de la reacción de hidrogenación-hidrogenólisis para obtener sorbitol, por lo que los trabajos centrados en la hidrogenación exclusiva de esta molécula para generar celobitol son muy escasos.<sup>283</sup>

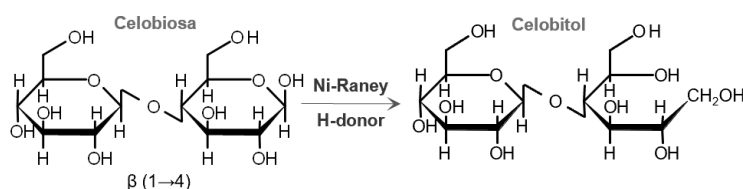


Figura 6-11. Hidrogenación de celobiosa a celobitol mediante TCH.

La transferencia catalítica de hidrógeno de 1,4-butanodiol a celobiosa procede con alta selectividad, pero a una velocidad de reacción comparativamente más lenta que la que se observa para los dos disacáridos anteriores (maltosa y lactosa). Es por este motivo que, tras 6 horas de reacción, no se alcanza la conversión completa del sustrato. La conversión alcanzada es 73,2% al final de la reacción, con una selectividad a celobitol del 92%. La alta selectividad hacia celobitol muestra un prometedor camino para la obtención de sorbitol partiendo de moléculas más complejas que puedan obtenerse a partir de recursos biomásicos.

Por último, con peores resultados, se ha estudiado la capacidad del níquel Raney para la obtención de derivados de la sacarosa mediante reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno. La sacarosa (Figura 6-12) se forma por la unión de una molécula de glucosa y otra de fructosa mediante enlace glucosídico  $\alpha(1\rightarrow2)$ . En este caso, la hidrogenación de la sacarosa suele desarrollarse en un proceso combinado de manera que se obtengan glucosa y fructosa en un paso previo de hidrólisis y, a continuación, tenga lugar la hidrogenación para la obtención de manitol y sorbitol.

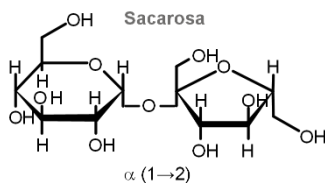


Figura 6-12. Molécula de sacarosa.

Como se puede observar la sacarosa apenas se ha convertido en productos derivados de su hidrogenación, lo que contrasta en gran medida con los resultados obtenidos con los otros disacáridos. El motivo de estas diferencias es el tipo de disacárido, distinguiendo entre azúcares reductores y no reductores en función del tipo de enlace glucosídico. Cuando la unión de los disacáridos se da entre el carbono anomérico del primer monosacárido y un carbono no anomérico del segundo, al quedar un carbono anomérico con el hemiacetal libre, éste mantiene su capacidad redox, lo que ocurre en el caso de la maltosa, celobiosa y lactosa, pero no de la sacarosa. Así, por el contrario, cuando intervienen dos átomos de carbono anoméricos en el enlace glucosídico, ambos pierden su capacidad redox. De este modo, ninguno de los dos grupos carbonilos de la sacarosa queda libre, lo que hace que su reactividad sea notablemente inferior. Para que pueda desarrollarse la hidrogenación directa de la sacarosa, el carbono anomérico de la molécula de fructosa que lo compone no debe formar parte del enlace glucosídico. La sacarosa tiene que isomerizar a isomaltulosa<sup>296</sup>  $\alpha(1\rightarrow6)$  que sí presentaría carácter reductor. La hidrogenación de esta molécula da lugar a isomalt (también denominado isomaltitol o isomaltosa hidrogenada), una mezcla de glucomanitol (6-O- $\alpha$ -d-glucopiranosil-d-manitol) y glucosorbitol (6-O- $\alpha$ -d-glucopiranosil-d-glucitol). Sin embargo, la isomerización de sacarosa a isomaltosa no está favorecida en presencia de níquel Raney. Esto hace que la conversión de la sacarosa sea del 4% con rendimientos próximos al 2% tanto a glucomanitol como a glucosorbitol.

De todo lo anterior resulta evidente que el sistema estudiado se comporta de forma adecuada en la reducción catalítica de disacáridos en presencia de catalizadores de níquel Raney, utilizando 1,4-butanodiol como agente reductor o de sacrificio. No obstante, el estudio ha reflejado también la existencia de limitaciones, como la necesidad de que los disacáridos presenten carbonos anoméricos libres sobre los que acometer la reducción, demostrándose que la reducción se produce sobre el azúcar lineal, no el cíclico. Por tanto, el mecanismo de reacción estudiado se desarrolla a través de las vías convencionales de hidrogenación y no de hidrogenólisis.

## 6.2. Obtención de sorbitol a partir de carbohidratos complejos

A pesar del interés que despiertan las reacciones de reducción de mono- y disacáridos para la obtención de polioles, o alcoholes de azúcar, la producción de estos versátiles bioproductos a partir de materias primas más baratas puede resultar de mayor interés industrial. Estas materias primas pueden ser polisacáridos más complejos, de mayor abundancia en la naturaleza, pero también de mayor dificultad de tratamiento, pues requieren de una primera etapa de despolimerización, normalmente acometida a través de procesos hidrolíticos, para liberar los azúcares constituyentes. El objetivo de este apartado es el estudio previo de la etapa de hidrólisis de carbohidratos complejos, dando lugar a la formación de glucosa para, a continuación, acoplar la etapa de la transferencia catalítica de hidrógeno para obtener polialcoholes, en este caso sorbitol.

La dificultad del proceso de hidrólisis de carbohidratos reside en la rotura de los enlaces glucosídicos de la cadena polimérica. Si la hidrólisis de la celulosa se desarrolla solo de manera parcial se producen celooligosacáridos como componente principal,<sup>297, 298</sup> que aún poseen enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos repetidos, pero tienen un menor grado de polimerización que la celulosa, siendo la celobiosa la unidad más simple (dímero). La conversión de polisacáridos en monosacáridos ha sido ampliamente estudiada. Convencionalmente se emplean ácidos minerales<sup>299</sup> y enzimas.<sup>300</sup> Sin embargo, el empleo de ácidos está asociado a problemas de corrosión del propio reactor, de separación de productos y de degradación del sustrato. La hidrólisis enzimática presenta otra serie de inconvenientes como la baja velocidad de reacción o el elevado precio de las enzimas. Como alternativa se ha investigado el empleo de sólidos ácidos entre los que destacan las resinas comerciales de intercambio iónico Amberlyst y Amberlite.

Para acometer la etapa de hidrólisis de celobiosa en esta investigación se ha seleccionado el material Amberlyst 70, una resina comercial fuertemente ácida y ampliamente utilizada en este tipo de reacciones.<sup>301-304</sup> El carácter ácido de la resina se debe a la presencia de grupos sulfónicos. Se trata de un material no poroso, pero con una estructura de cadena polimérica macroreticulada permeable a los reactivos en disolución. Los detalles de este fenómeno de adsorción no están del todo claros, pero parece estar relacionado con su actividad catalítica.<sup>301</sup>

Estudios previos de hidrólisis de celobiosa y otros polisacáridos en presencia de Amberlyst 70 y medio acuoso,<sup>301, 304</sup> emplean bajas concentraciones de sustrato (2-15 mM) y altas cargas de catalizador (relación másica catalizador:sustrato de 2-14) y suelen desarrollarse a temperaturas comprendidas entre los 120-140 °C, en estas condiciones es posible alcanzar rendimientos hacia glucosa del 100%.<sup>304</sup>

### 6.2.1. Hidrólisis de la celobiosa

En este apartado se evalúa el empleo de Amberlyst 70, para llevar a cabo la etapa de hidrólisis de la celobiosa en un medio de reacción compatible con la etapa de transferencia catalítica de hidrógeno y establecer las mejores condiciones para el desarrollo del proceso combinado (hidrólisis + reducción). Este apartado describe los resultados del estudio de la influencia de las condiciones de operación sobre la hidrólisis de celobiosa, entre las variables estudiadas se incluyen: temperatura de operación, concentración de agua en el medio de reacción y carga de catalizador.

#### I. Estudio de la influencia de la temperatura

En apartados anteriores se ha podido comprobar que la temperatura de reacción es un parámetro crítico en el estudio de la reducción de glucosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno, ya que altas temperaturas favorecen reacciones de degradación de la glucosa, mientras que bajas limitan las reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno. Por este motivo, el rango de temperatura escogido para este estudio ha sido de 90 a 130 °C.

En cuanto al resto de condiciones de operación, se ha empleado 1,4-butanodiol como disolvente acompañado de un 5% vol. de agua para favorecer la reacción de hidrólisis de la celobiosa, cuya concentración ha sido la misma que la empleada en el estudio previo de la etapa de transferencia catalítica de hidrógeno (45 mM). La relación másica catalizador:sustrato se ha establecido en 2, haciendo referencia al peso de catalizador seco, ya que este tipo de resina se comercializa en presencia de agua (50% peso) que actúa como vehiculizante de iones.

La evolución del perfil de concentración de la celobiosa y el producto derivado de hidrólisis, glucosa, aparecen recogidos en la Figura 6-13.

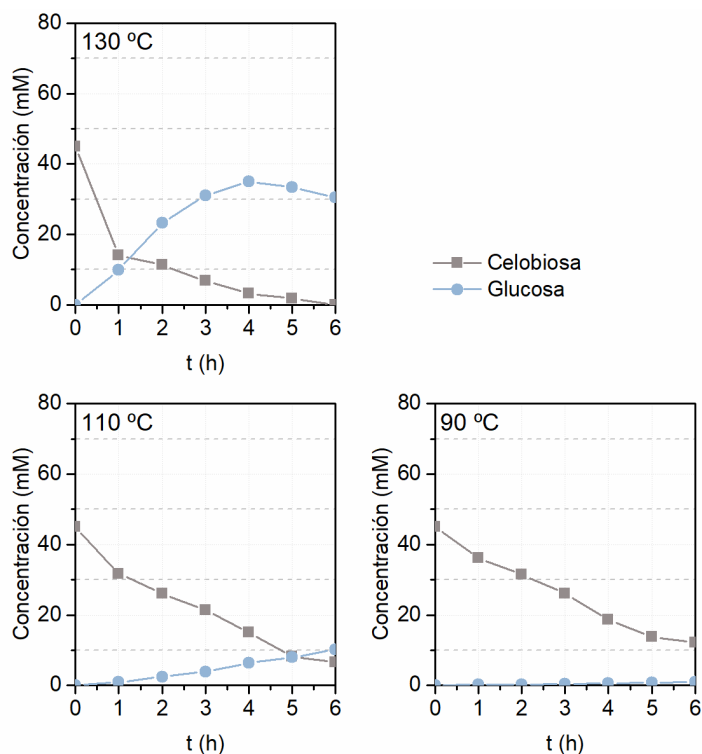


Figura 6-13. Efecto de la temperatura en la reacción de hidrólisis de la celobiosa.  
 Condiciones de reacción: [celobiosa] = 45 mM,  
 relación catalizador:sustrato = 2:1 (m:m); 100 mL 1,4-BDO (5% H<sub>2</sub>O)

Atendiendo a los resultados obtenidos, se observan altos valores de conversión de celobiosa en todos los casos, siendo completa cuando la reacción se desarrolla a 130 °C y disminuyendo con la temperatura. En el caso de la reacción a 110 °C, el valor de la conversión es del 86%, y un 73% cuando la reacción se desarrolla a 90 °C. El rendimiento a glucosa presenta una tendencia similar, a 130 °C llega a alcanzar un valor del 39% a las 4 horas de reacción que decrece a partir de ese momento, lo que sugiere que comienzan a desarrollarse reacciones de degradación, probablemente la deshidratación de la glucosa hacia HMF. Sin embargo, cuando se trabaja a una temperatura de 110 °C no se observa esta tendencia decreciente en la concentración de glucosa.

De este comportamiento se deduce que a 110 °C la conversión de la glucosa debido a reacciones de degradación es menor que a altas temperaturas, sin embargo, el déficit de materia es mayor que a mayor temperatura, siendo el rendimiento alcanzando hacia glucosa del 11%. Por último, cuando se trabaja a 90 °C el rendimiento hacia glucosa es mínimo,

con un valor del 1%, esto indica que las reacciones entre el sustrato y la glucosa se ven favorecidas a bajas temperaturas.

Por otro lado, la evolución del perfil de la glucosa y productos identificados no dan lugar a un cierre completo del balance de materia, lo que es indicativo del desarrollo de otro tipo de reacciones diferentes de las principales. De manera general, este tipo de reacciones secundarias se desarrollan en medio acuoso, pero en el caso estudiado deben estar también relacionadas con la presencia del diol. Estudios previos basados en el uso de alcoholes<sup>305</sup> apuntan a la formación de alquilglucósidos cuando la glucosa reacciona en presencia de metanol y Amberlyst 70. Por lo tanto, la ruta de reacción en medio alcohólico, 1,4-butanodiol, difiere de la reacción en medio acuoso, siendo en el caso del diol, un alquil glucopiranosido el principal producto obtenido a bajas temperaturas. Esto explicaría la baja detección de glucosa en el medio de reacción, especialmente a bajas temperaturas.

Además, la fuerte acidez del catalizador promueve la deshidratación del 1,4-butanodiol hacia tetrahidrofurano (THF). Esta reacción se encuentra especialmente favorecida a altas temperaturas y, como ya se estudió en el capítulo I, la presencia de THF en el medio promueve transformaciones no deseadas de glucosa.

Como conclusión de este estudio, altas temperaturas permiten la degradación de la glucosa, mientras bajas temperaturas limitan en exceso el rendimiento hacia el monosacárido ya que favorecen las reacciones de eterificación entre la glucosa y el disolvente. Por este motivo, se ha escogido 110 °C como temperatura de reacción para llevar a cabo el siguiente estudio, ya que no se observa un decrecimiento en el rendimiento a glucosa y las reacciones secundarias se desarrollan en menor medida comparado con el ensayo a 90 °C.

### II. Estudio de la influencia del medio de reacción

Para el desarrollo de la hidrólisis de celobiosa es necesaria la presencia de agua en el medio de reacción. Sin embargo, la presencia de esta favorece el desarrollo de reacciones de degradación de los productos derivados de la glucosa,<sup>306-308</sup> mientras que su ausencia beneficia las reacciones de eterificación entre la glucosa y el 1,4-butanodiol. En este contexto, y con el propósito de determinar las condiciones adecuadas de reacción en cuanto a presencia de agua, para maximizar la selectividad a glucosa, se realizaron tres ensayos con diferente proporción de agua en el



medio donde la selectividad a glucosa sea la máxima posible. Los resultados de estas reacciones se encuentran recogidos en la Figura 6-14.

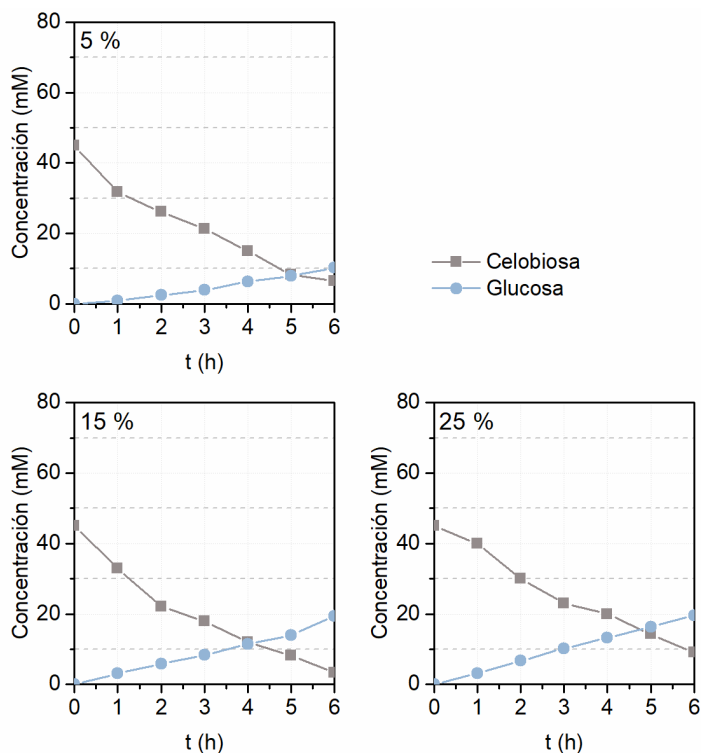


Figura 6-14. Efecto de la concentración de agua en la reacción de hidrólisis de la celobiosa. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C; [celobiosa] = 45 mM; relación sustrato:catalizador = 1:2 (m:m); 100 mL 1,4-BDO (5-25% H<sub>2</sub>O)

A la vista de los resultados no parece que exista una relación directa entre el contenido en agua y la conversión de celobiosa. Cuando la reacción se desarrolla con un 5% de agua presente en el medio, la conversión de la celobiosa es del 86%. Esta pasa a ser casi total cuando existe un 15% de agua en el medio de reacción, alcanzando un valor de 92%. Y sorprendentemente disminuye hasta un 79% cuando el contenido en agua es del 25%. La evolución del rendimiento a glucosa es diferente en este caso. Se observa un aumento en el rendimiento al producto final cuando el porcentaje de agua es mayor, obteniéndose un valor del 21% tanto para la reacción desarrollada en presencia de un 15% de agua como la que se llevó a cabo con un 25%.

La relación agua/butanodiol afecta claramente a la formación de subproductos, especialmente a la producción de tetrahidrofurano que se ve favorecida cuando el contenido en agua es menor, en este caso se ha

escogido un 15% de agua para realizar el resto de los experimentos, al ser en estas condiciones en la que se obtiene una mayor conversión de celobiosa y mayor rendimiento a glucosa.

### III. Estudio de la carga de catalizador

La última variable estudiada ha sido la relación entre la carga de catalizador y la masa de celobiosa. Se ha modificado el ratio celobiosa:catalizador entre 1 y 2, manteniendo constante la concentración de celobiosa en todos los experimentos y variando la cantidad de catalizador empleada.

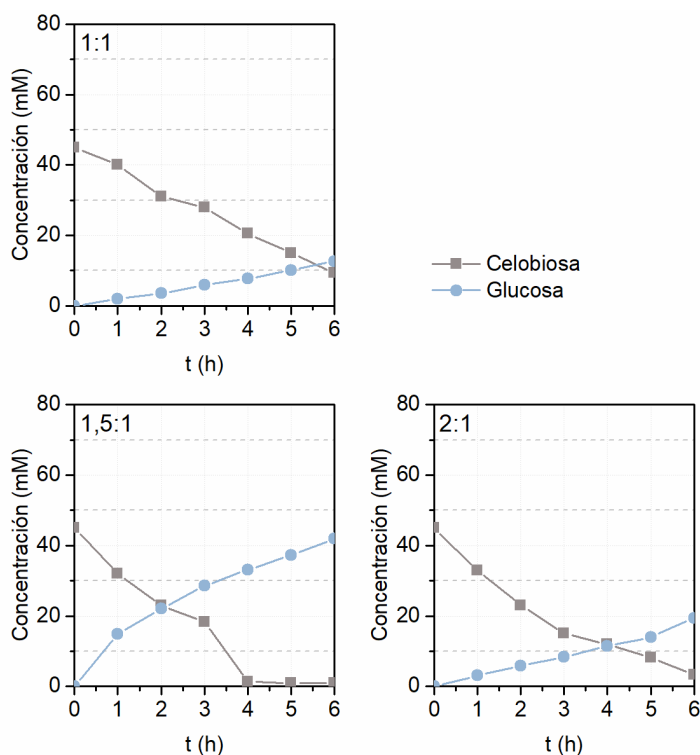


Figura 6-15. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de hidrólisis de la celobiosa. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C; [celobiosa] = 45 mM; relación sustrato:catalizador = 1:2 (m:m); 100 mL 1,4-BDO (15% H<sub>2</sub>O)

Se observa una clara superioridad de la reacción cuando se desarrolla con un 50% en peso más de resina que de celobiosa. El motivo de esta superioridad es que altas cargas de catalizador favorecerán las reacciones de degradación de la glucosa, mientras que cuando esta es inferior, se ven favorecidas las reacciones entre la glucosa y el butanodiol. Además, en este tipo de resina puede aparecer un fenómeno de adsorción de productos en disolución que justificaría parte de la imposibilidad del

cierre de balance, estando la adsorción más pronunciada cuanto mayor cantidad de catalizador haya en el medio.

Basándonos en el rendimiento a glucosa obtenido, se establece que la relación en peso catalizador:celobiosa 1,5 es la más adecuada para llevar a cabo la reacción de hidrólisis.

Considerando los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de hidrólisis de la celobiosa empleando 1,4-butanodiol como disolvente principal y en presencia de Amberlyst 70 como catalizador, es posible establecer el esquema de reacción de la Figura 6-16.

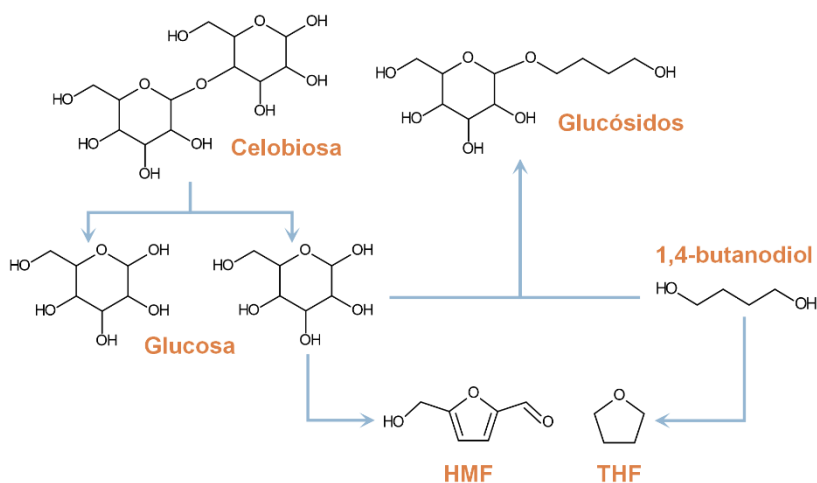


Figura 6-16. Esquema de la reacción de hidrólisis de la celobiosa en presencia de agua y 1,4-butanodiol como disolvente.

El análisis de los productos de reacción confirma la presencia de derivados de reacciones de hidrólisis y deshidratación como principales vías de transformación.

Se detecta glucosa en el medio derivada de la hidrólisis de la celobiosa mediante rotura del enlace β(1-4)-glucosídico. Derivado de esta, se han encontrado pequeñas cantidades de 5-(hidroximetil)furfural, HMF, producto de su deshidratación, aunque no se ha encontrado fructosa como intermedio de reacción.

Por otro lado, la fuerte acidez Brønsted del catalizador promueve la deshidratación de 1,4-butanodiol hacia tetrahidrofurano, THF, este producto aparece en grandes cantidades durante el transcurso de la reacción y su formación se ve favorecida por las altas temperaturas y cargas de catalizador.

Por último, se han detectado una gran cantidad de productos derivados de reacciones secundarias de eterificación, principalmente productos de la reacción de condensación entre la glucosa y el 1,4-butanodiol.

### 6.2.2. Hidrogenación hidrolítica de la celobiosa

Los estudios publicados en la bibliografía científica describen la reacción de hidrogenación hidrolítica de la celulosa o celobiosa como un proceso en el que se desarrolla la rotura de enlaces glucosídicos para producir glucosa y, a continuación, se acomete su hidrogenación a sorbitol.<sup>309-311</sup> Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos en esta investigación indican que una reacción adicional tiene lugar. En presencia de un sistema catalítico multifuncional, en este caso una mezcla de resina y níquel Raney, se produce la reducción del carbonilo de una de las moléculas de glucosa de la celobiosa para generar celobitol. Además, en una reacción posterior, el celobitol puede hidrolizarse a sorbitol y glucosa como aparece representado en la Figura 6-17.

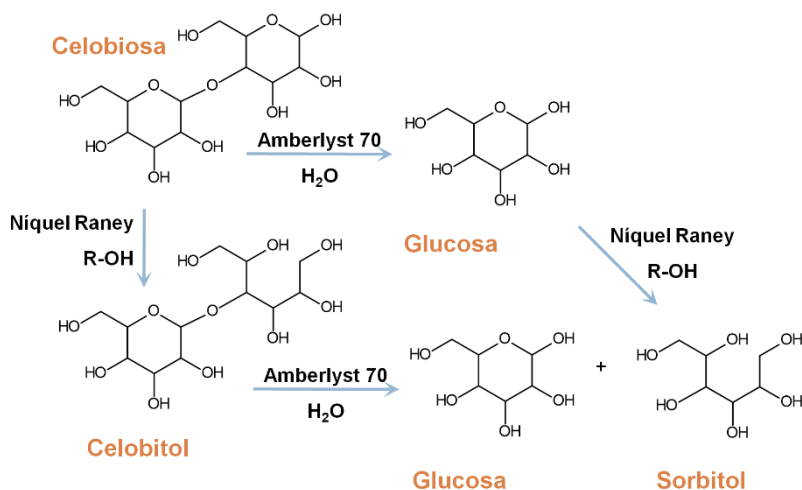


Figura 6-17. Mecanismo de reacción de la hidrólisis hidrolítica de la celobiosa.

De manera paralela, en este tipo de reacciones desarrolladas en medio fuertemente ácido, existe la posibilidad de desarrollo de reacciones de deshidratación del sorbitol obtenido formando 1,4-sorbitan que, tras una segunda etapa de deshidratación, da lugar a la formación de isosorbida, aunque estos productos no se han detectado en medio. La temperatura, el medio de reacción, o la carga de catalizador son solo algunos de los

parámetros de reacción que influyen en la contribución de cada una de las vías mencionadas.<sup>312</sup>

En este apartado, una vez investigada en profundidad la etapa de transferencia catalítica de hidrógeno y tras un estudio preliminar de la hidrólisis de la celobiosa en presencia del catalizador Amberlyst 70, se han realizado dos experimentos adicionales. Uno de ellos en las condiciones optimizadas para el proceso de transferencia catalítica de hidrógeno en presencia de 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno, contando con un 5% de agua que permita el desarrollo de las reacciones de hidrólisis (Figura 6-18 (A)). El segundo experimento se ha llevado a cabo en las condiciones optimizadas para la reacción de hidrólisis (Figura 6-18 (B)). Ambos han tenido lugar en presencia del catalizador níquel Raney y Amberlyst 70 para que exista actividad tándem ácida/hidrogenante capaz de llevar a cabo la síntesis de sorbitol a partir de celobiosa en una sola etapa de reacción, para lo que es necesario la presencia de sitios ácidos para la hidrólisis y metálicos para la transferencia de hidrógeno.

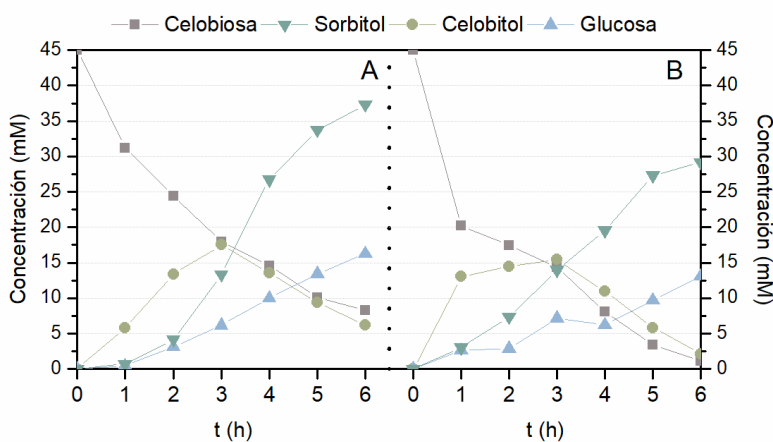


Figura 6-18 . Cinética de la reacción de conversión de celobiosa a sorbitol.

Condiciones de reacción:

- A. 90 °C; [celobiosa] = 45 mM; 100 mL 1,4-BDO (5% H<sub>2</sub>O); níquel Raney:celobiosa = 1:1 (m:m); Amberlyst-70:celobiosa = 2:1 (m:m)
- B. 110 °C; [celobiosa] = 45 mM; 100 mL 1,4-BDO (15% H<sub>2</sub>O); níquel Raney:celobiosa = 1:1 (m:m); Amberlyst-70:celobiosa = 1.5:1 (m:m)

En primer lugar, se ha evaluado el proceso conjunto de hidrólisis e hidrogenación mediante transferencia catalítica de hidrógeno de la celobiosa en las condiciones optimizadas para el desarrollo de la reacción de hidrogenación. Esta se ha desarrollado en presencia de níquel Raney y 1,4-butanodiol como agente de sacrificio. Para que pueda desarrollarse la

etapa de hidrólisis se ha añadido un 5% de agua al medio de reacción y Amberlyst 70 en una relación catalizador:sustrato de 2 para poder comparar los resultados con los de la reacción de hidrólisis a 90 °C. Bajo condiciones suaves de operación (Figura 6-18 (A)), la reacción predominante durante las primeras horas es la hidrogenación directa de la celobiosa para obtener celobitol, cuyo máximo rendimiento alcanzado es del 39% tras 3 horas de reacción. A partir de ese momento la cantidad de celobitol en el medio decrece y se desarrolla un mecanismo competitivo de reacciones de hidrólisis-hidrogenación. Por otro lado, desde el inicio de la reacción aparece glucosa y sorbitol en el medio, por lo que reacciones de hidrólisis e hidrogenación se desarrollan de manera simultánea. No ha sido posible alcanzar la conversión completa del sustrato tras 6 horas de reacción, el valor alcanzado ha sido del 81,6%. Paralelamente, bajo las condiciones de reacción estudiadas, el rendimiento obtenido hacia glucosa es del 13,8%, mientras que el rendimiento hacia el producto deseado, sorbitol, es del 41,5%. La comparación de estos resultados con los obtenidos en ausencia de níquel Raney bajo las mismas condiciones de operación (Figura 6-13, 90 °C), indica que la etapa hidrólisis de la celobiosa es la etapa limitante de la reacción puesto que apenas se obtuvo glucosa, sin embargo, la presencia de níquel Raney promueve en primer lugar la hidrogenación de la celobiosa a celobitol para que a continuación tenga lugar la hidrólisis del celobitol.

Las condiciones de reacción empleadas en el segundo de los experimentos son aquellas determinadas a partir del estudio de la hidrólisis de la celobiosa (Figura 6-18 (B)) con la resina Amberlyst 70. En este caso se establece la temperatura de operación en 110 °C, un contenido del 15% de agua en el medio de reacción, una relación resina:celobiosa de 1.5 y la misma cantidad en peso de níquel Raney que de sustrato. Del mismo modo que en el caso anterior, durante las primeras horas de reacción el producto mayoritario es el celobitol y a partir de las 3 horas comienza a desaparecer del medio. Es a partir de entonces cuando parecen estar limitadas las reacciones de hidrogenación y comienzan a desarrollarse en mayor medida las de hidrólisis. Desde el comienzo de la reacción también están presentes glucosa y sorbitol en el medio, no obstante, los rendimientos alcanzados son inferiores al caso anterior, un 14,5% para la glucosa y un 32,4% a sorbitol.

El bajo contenido en celobiosa al finalizar la reacción en las condiciones más favorables para la hidrólisis, junto con los menores rendimientos, no solo a polialcoholes, sino también a glucosa, indican que

esas circunstancias no son beneficiosas para el desarrollo de reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno. Al contrario, cuando se lleva a cabo la reacción en condiciones más suaves se alcanzan mayores rendimientos y selectividad a los productos deseados. Esto indica que el proceso limitante en la reacción continúa siendo la etapa de hidrólisis. Además, la presencia de níquel en el medio de reacción parece inhibir el desarrollo de reacciones de degradación de productos de interés. Este hecho puede explicarse al existir dos secuencias de reacción posibles. Por un lado, la hidrólisis de la celobiosa que daría lugar a dos moléculas de glucosa que, posteriormente, podrían reducirse para producir sorbitol. Por otro lado, la vía en la que tiene lugar la hidrogenación de la celobiosa para producir celobitol que, tras hidrolizarse, generaría una molécula de glucosa y otra de sorbitol. Los resultados indican que esta última vía parece estar más favorecida. La etapa de hidrólisis se verá influenciada por la temperatura, la carga de catalizador ácido y la presencia de hidruros metálicos en el medio de reacción. Si el catalizador muestra gran capacidad de hidrogenación desplazará la reacción hacia la hidrogenación en primer lugar, especialmente a temperaturas donde la hidrólisis está más impedida. El hecho de que el rendimiento final a sorbitol sea mayor en las condiciones más suaves de operación estudiadas, podría justificarse también por la energía de activación menor que presentaría el celobitol para la hidrólisis en comparación con la de la celobiosa, como se ha observado en otros estudios de hidrogenación hidrolítica de la celobiosa en presencia de catalizadores de rutenio soportados sobre carbono.<sup>283</sup>

Por lo tanto, para las condiciones más suaves de reacción se ha alcanzado una selectividad total a polioles del 67% y un 22% a glucosa, un resultado muy prometedor que indica la viabilidad del proceso para producir polioles, no solo a partir de materias primas simples sino a partir de moléculas complejas bajo condiciones suaves de operación que permiten que se desarrollen de manera simultánea reacciones de hidrogenación e hidrólisis mediante transferencia catalítica de hidrógeno procedente de fuentes renovables.

### 6.1. Conclusiones

A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes extraídas del estudio de obtención de polioles a partir de materias primas de diferente naturaleza mediante procesos de transferencia catalítica de hidrógeno e hidrólisis.

Es posible una valorización completa de la plataforma de azúcares de una biorrefinería mediante procesos de transferencia catalítica de hidrógeno procedente de fuentes orgánicas y en presencia de catalizadores de tipo níquel Raney para obtener moléculas plataforma de gran interés entre las que destacan el sorbitol, el arabitol y el xilitol.

La pureza en níquel del catalizador empleado en la reacción es un factor a tener en cuenta, ya que la presencia de aluminio residual u otro tipo de metal promotor pueden favorecer reacciones no deseadas cuando el objetivo del proceso es alcanzar la máxima selectividad al poliol correspondiente derivado de la reacción de hidrogenación del sustrato. Esta selectividad depende también fuertemente de parámetros estructurales que condicionan la interacción catalizador-sustrato.

El estudio conjunto de la etapa de hidrólisis e hidrogenación con la combinación de un catalizador ácido, Amberlyst 70, y níquel Raney favorece la producción de glucosa al ser la etapa limitante la hidrólisis de la celobiosa. En estas condiciones se encuentra favorecida la hidrogenación de la celobiosa para producir celobitol en primer lugar, y que a continuación tenga lugar la etapa hidrólisis, transformándose en glucosa y sorbitol. De este modo es posible obtener sorbitol bajo condiciones suaves de operación a partir de materias más complejas.



## **Conclusiones**

---

---



La realización de la presente Tesis Doctoral, centrada en el desarrollo de procesos de producción de polioles de origen lignocelulósico mediante reacciones de transferencia catalítica de hidrógeno empleando níquel Raney como catalizador, permite postular las siguientes conclusiones:

I. Conversión de D-glucosa en presencia de alcoholes de cadena corta

Se ha demostrado la capacidad de autorreducción de la glucosa en medio acuoso en presencia del catalizador de níquel Raney. La glucosa es capaz de ceder una molécula de hidrógeno con la consiguiente oxidación para que, a continuación, el hidrógeno se transfiera a través del catalizador de níquel Raney vía hidruro a otra molécula de glucosa, promoviendo su reducción y transformándose en sorbitol con un rendimiento del 20% en ausencia de cualquier otra fuente de hidrógeno bajo las condiciones estudiadas. Este mecanismo de oxidación-reducción se conoce como desproporción.

La sustitución del agua del medio de reacción por un alcohol de sacrificio que actúe como fuente de hidrógeno permite incrementar el rendimiento y la selectividad de la reacción hacia sorbitol. El etanol es el alcohol que mejores resultados ha proporcionado en las condiciones

## Conclusiones

---

estudiadas, con la ventaja de que puede ser producido de manera sostenible a partir de recursos biomásicos.

Las condiciones más favorables para la producción de sorbitol implican altas cargas de catalizador en combinación con bajas temperaturas, ya que altas temperaturas favorecen el desarrollo de reacciones de degradación. Los mejores resultados se han obtenido operando a 130°C con una relación en peso glucosa:catalizador de 1, en estas condiciones se ha alcanzado una conversión del 83,7% y un rendimiento hacia sorbitol del 57,5%.

El empleo de catalizadores dopados con molibdeno mejora la actividad del catalizador níquel Raney en la reacción de reducción de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno procedente de etanol.

La principal causa de desactivación del catalizador de níquel Raney es la adsorción de productos derivados de reacciones secundarias de oxidación, como el ácido glucónico, sobre su superficie. La formación de este tipo de productos se encuentra favorecida en presencia de agua, por lo que su sustitución por un alcohol aumenta la vida útil del catalizador.

### II. Conversión de D-glucosa en presencia de alcoholes de dioles derivados de la biomasa

La presencia de varios grupos hidroxilo en una misma molécula supone una mayor disponibilidad de hidrógeno en el medio y favorece la interacción con el catalizador. De este modo, la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno resulta más eficiente que la desarrollada en presencia de monoalcoholes. Además, el empleo de dioles de origen biomásico garantiza la renovabilidad de los reactivos empleados.

La reacción de deshidrogenación del diol tiene lugar preferentemente en los grupos hidroxilo secundarios, especialmente si estos son consecutivos, por este motivo el 2,3-butanodiol se presenta como el dador de hidrógeno más eficaz. Sin embargo, los dioles terminales de cadena larga con dos grupos hidroxilo primarios muestran también buenos rendimientos en la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno. Este hecho se atribuye a la evolución que sigue el dador tras su deshidrogenación hacia productos que garantizan la irreversibilidad de la reacción y permiten la interacción de nuevas moléculas con la superficie del catalizador. Además, esta evolución del dador puede dar lugar a un

segunda deshidrogenación, generando a su vez lactonas de interés industrial.

El análisis de los productos derivados de la reacción de deshidrogenación del diol, 1,4-butanodiol, revela que se trata de la etapa limitante del proceso, siendo la temperatura un factor clave en su desarrollo. Altas temperaturas favorecen la deshidrogenación del diol y, en consecuencia, reacciones secundarias relacionadas con un exceso de hidrógeno en el medio. Por otro lado, bajas temperaturas aumentan la selectividad hacia sorbitol, pero limitan en exceso la deshidrogenación del diol y la conversión de la glucosa, siendo necesario un exceso de hidrógeno en el medio para que la conversión del sustrato sea completa.

El empleo del catalizador níquel Raney dopado con molibdeno ha demostrado una gran superioridad en el desarrollo de la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno al favorecer la interacción con el sustrato, glucosa en este caso, y al presentar mayor capacidad de deshidrogenación del agente de sacrificio. Además, el estudio de la reacción en lecho fijo ha demostrado la superioridad del catalizador dopado, capaz de operar durante más de 550 horas en continuo sin mostrar evidencias de desactivación, alcanzando la conversión completa de la glucosa y un rendimiento a polioles del 100% (suma total de sorbitol y manitol derivado de reacciones de hidroisomerización por la alta disponibilidad de hidrógeno).

### III. Conversión de otros sustratos

Es posible la valorización completa de la plataforma azucarada de una biorrefinería para la obtención de polioles mediante el mecanismo de transferencia catalítica de hidrógeno, entre los que destacan moléculas plataforma de gran interés como el sorbitol, el arabitol y el xilitol.

El rendimiento de la reacción de hidrogenación de cada uno de los azúcares está condicionado por la estructura de la molécula y la consecuente interacción catalizador-sustrato. Otro parámetro relevante es el tipo de catalizador empleado, la presencia de acidez Lewis mejora la actividad del catalizador al favorecer la interacción con el sustrato, pero a su vez propicia reacciones secundarias de isomerización. Cuando el objetivo es maximizar la selectividad de la reacción al poliol derivado de la reacción de hidrogenación del azúcar, es preferible emplear catalizadores con mayor pureza en níquel.

## Conclusiones

---

El estudio de la hidrogenación hidrolítica de la celobiosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno con el empleo conjunto de un catalizador ácido, Amberlyst 70, y un catalizador metálico, níquel Raney, muestra que es posible la obtención de sorbitol en un solo paso, siendo la etapa de hidrólisis de la celobiosa la limitante en la reacción. Resulta, por lo tanto, más eficaz trabajar en condiciones suaves de operación que favorezcan la ruta de hidrogenación de la celobiosa a celobitol para posterior hidrólisis hacia glucosa y sorbitol.

A partir de los resultados y conclusiones extraídas del presente trabajo de investigación se plantean las siguientes recomendaciones:

- Estudio en profundidad de la reacción de hidrólisis de la celobiosa y otros oligómeros con mayor grado de polimerización.
- Estudio de la reacción de hidrogenación hidrolítica de la celobiosa mediante transferencia catalítica de hidrógeno en continuo.

## **Bibliografía**

---

---





1. U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2019 with projections to 2050.
2. BP, *Statistical Review of World Energy 2019*; BP: London, 2019.
3. Hubbert, MK, **Nuclear Energy and the Fossil Fuels**. *American Petroleum Institute* **1956**, 95.
4. International Energy Agency, World Energy Outlook 2010.
5. Fernández, SS; Jusmet, JR, **Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de CO<sub>2</sub>: algunos posibles escenarios futuros de emisiones**. *Revista Galega de Economía* **2010**, 19 (1).
6. Petit, JR, y col., **Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica**. *Nature* **1999**, 399 (6735), 429-436.
7. Comisión Europea, Plan de acción para la eficiencia energética: realizar el potencial.
8. El Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE.
9. El Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, Directiva 2012/27/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de octubre de

## Bibliografía

---

- 2012, relativa a la eficiencia energética, por la que se modifican las Directivas 2009/125/CE y 2010/30/UE, y por la que se derogan las Directivas 2004/8/CE y 2006/32/CE.
10. Comisión Europea, Un marco estratégico en materia de clima y energía para el periodo 2020-2030.
  11. El Parlamento Europeo, Informe de aplicación sobre la Directiva 2012/27/UE relativa a la eficiencia energética.
  12. Comisión Europea, Estrategia Marco para una Unión de la Energía resiliente con una política climática prospectiva.
  13. Comisión Europea, Energía limpia para todos los europeos: desbloquear el potencial de crecimiento de Europa.
  14. El Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, Reglamento (UE) 2018/1999 del Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea de 11 de diciembre de 2018 sobre la gobernanza de la Unión de la Energía y de la Acción por el Clima, y por el que se modifican los Reglamentos (CE) n.o 663/2009 y (CE) n.o 715/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, las Directivas 94/22/CE, 98/70/CE, 2009/31/CE, 2009/73/CE, 2010/31/UE, 2012/27/UE y 2013/30/UE del Parlamento Europeo y del Consejo y las Directivas 2009/119/CE y (UE) 2015/652 del Consejo, y se deroga el Reglamento (UE) n.o 525/2013 del Parlamento Europeo y del Consejo.
  15. Olhoff, A, y col., *Emissions Gap Report 2019*. 2019.
  16. Hertwich, EG, y col., **Material efficiency strategies to reducing greenhouse gas emissions associated with buildings, vehicles, and electronics—a review**. *Environmental Research Letters* **2019**, 14 (4), 043004.
  17. OECD, *Greenhouse gas emissions and the potential for mitigation from materials management within OECD countries*. Organisation for Economic Co-operation and Development; 2012.
  18. Comisión Europea, El Pacto Verde Europeo establece cómo hacer de Europa el primer continente climáticamente neutro en 2050 impulsando la economía, mejorando la salud y la calidad de vida de los ciudadanos, protegiendo la naturaleza y no dejando a nadie atrás.
  19. Comisión Europea, Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular.
  20. Ecoembes, **La Economía Circular en España [Online]**. <https://www.ecoembes.com/es/ciudadanos/ecoembes-y-el-medio-ambiente/la-economia-circular-en-espana>.
  21. Circle Economy, E, *Implementing Circular Economy globally makes Paris targets achievable*; 2016.
  22. Comisión Europea, La innovación al servicio del crecimiento sostenible: una bioeconomía para Europa.

23. Patermann, C; Aguilar, A, **The origins of the bioeconomy in the European Union.** *N Biotechnol* **2018**, *40* (Pt A), 20-24.
24. El-Chichakli, B, y col., **Policy: Five cornerstones of a global bioeconomy.** *Nature* **2016**, *535* (7611), 221-3.
25. Europea, C, **Una bioeconomía sostenible para Europa: consolidar la conexión entre la economía, la sociedad y el medio ambiente.** **2018.**
26. Ronzon, T; M'Barek, R, **Socioeconomic Indicators to Monitor the EU's Bioeconomy in Transition.** *Sustainability* **2018**, *10* (6).
27. EuropaBio, *Jobs and growth generated by industrial biotechnology in Europe*; 2016.
28. Panchaksharam, Y, y col., Roadmap for the Chemical Industry in Europe towards a Bioeconomy. In *Strategy Document*, 2019.
29. Moncada B, J, y col., **Design strategies for sustainable biorefineries.** *Biochemical Engineering Journal* **2016**, *116*, 122-134.
30. Kamm, B; Kamm, M, **Biorefineries--multi product processes.** *Adv Biochem Eng Biotechnol* **2007**, *105*, 175-204.
31. Harmsen, P; Hackmann, M, *Green building blocks for biobased plastics; biobased processes and market development.* 2013.
32. Cherubini, F, **The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals.** *Energy Conversion and Management* **2010**, *51* (7), 1412-1421.
33. Cherubini, F, y col., **Toward a common classification approach for biorefinery systems.** *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2009**, *3* (5), 534-546.
34. CIEMAT, GEy, *Biorrefinerías: Situación Actual y Perspectivas de Futuro. Informe de Vigilancia Tecnológica*; 2009.
35. Brumbley, S, y col., **Developing the sugarcane biofactory for high-value biomaterials.** *Int. Sugar J.* **2007**, *109*.
36. El Parlamento Europeo y El Consejo de la Unión Europea, Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y El Consejo de la Unión Europea de 11 de diciembre de 2018 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
37. Chiradeja, P; Ramakumar, R, **An approach to quantify the technical benefits of distributed generation.** **2004**, *19*, 764-773.
38. Wyman, CE, y col., **Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies.** *Bioresource technology* **2005**, *96* (18), 1959-66.
39. Reddy, N; Yang, Y, **Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications.** *Trends in biotechnology* **2005**, *23* (1), 22-7.
40. Klemm, D, y col., **Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material.** *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *44* (22), 3358-93.

41. van Wyk, JP, **Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development.** *Trends in biotechnology* **2001**, *19* (5), 172-7.
42. Del Rio, JC, y col., **Occurrence of naturally acetylated lignin units.** *Journal of agricultural and food chemistry* **2007**, *55* (14), 5461-8.
43. Kamm, B; Kamm, M, **Principles of biorefineries.** *Appl Microbiol Biotechnol* **2004**, *64* (2), 137-45.
44. H. Clark, J, y col., **The integration of green chemistry into future biorefineries.** *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2009**, *3* (1), 72-90.
45. Murzin, DY, y col., **Chapter 3. Catalytic Hydrogenation of Sugars.** In *Biomass Sugars for Non-Fuel Applications*, The Royal Society of Chemistry: 2015; pp 89-133.
46. Houghton, JaW, Sharlene and Ferrell, John, *Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda*; United States, 2006.
47. Akhtar, N, y col., **Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass.** *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2016**, *35* (2), 489-511.
48. Agbor, VB, y col., **Biomass pretreatment: fundamentals toward application.** *Biotechnology advances* **2011**, *29* (6), 675-85.
49. Mosier, N, y col., **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.** *Bioresource technology* **2005**, *96* (6), 673-86.
50. Amin, FR, y col., **Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion.** *AMB Express* **2017**, *7* (1), 72.
51. Goyal, HB, y col., **Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, *12* (2), 504-517.
52. Gollakota, ARK, y col., **A review on hydrothermal liquefaction of biomass.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 1378-1392.
53. Werpy, TA, y col., **Top Value Added Chemicals From Biomass: I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas.** **2004.**
54. Bozell, JJ; Petersen, GR, **Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited.** *Green Chemistry* **2010**, *12* (4).
55. Takkellapati, S, y col., **An Overview of Biorefinery Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery.** *Clean Technol Environ Policy* **2018**, *20* (7), 1615-1630.
56. Gravitis, J, y col., **Furfural and Levoglucosan Production from Deciduous Wood and Agricultural Wastes.** In *Chemicals and Materials from Renewable Resources*, American Chemical Society: 2001; Vol. 784, pp 110-122.

- 
57. Machado, G, y col., **Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass**. *Natural Resources* **2016**, *07* (03), 115-129.
  58. Verma, S, y col., **Sustainable pathway to furanics from biomass via heterogeneous organo-catalysis**. *Green chemistry : an international journal and green chemistry resource : GC* **2017**, *19* (1), 164-168.
  59. Yan, K, y col., **Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *38*, 663-676.
  60. Mariscal, R, y col., **Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels**. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9* (4), 1144-1189.
  61. Delbecq, F; Len, C, **Recent Advances in the Microwave-Assisted Production of Hydroxymethylfurfural by Hydrolysis of Cellulose Derivatives-A Review**. *Molecules* **2018**, *23* (8).
  62. Dutta, S, y col., **A Brief Summary of the Synthesis of Polyester Building-Block Chemicals and Biofuels from 5-Hydroxymethylfurfural**. *ChemPlusChem* **2012**, *77* (4), 259-272.
  63. Li, H, y col., **Zeolite and zeotype-catalysed transformations of biofuranic compounds**. *Green Chemistry* **2016**, *18* (21), 5701-5735.
  64. van Putten, RJ, y col., **Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources**. *Chemical reviews* **2013**, *113* (3), 1499-597.
  65. Isikgor, FH; Becer, CR, **Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers**. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (25), 4497-4559.
  66. Pileidis, FD; Titirici, MM, **Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass**. *ChemSusChem* **2016**, *9* (6), 562-82.
  67. Rose, M; Palkovits, R, **Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications--quo vadis?** *ChemSusChem* **2012**, *5* (1), 167-76.
  68. Guo, Y, y col., **Mesoporous H3PW12O40-silica composite: Efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid**. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *81* (3-4), 182-191.
  69. Datta, R; Henry, M, **Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review**. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2006**, *81* (7), 1119-1129.
  70. John, RP, y col., **Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives**. *Appl Microbiol Biotechnol* **2007**, *74* (3), 524-34.
-

## Bibliografía

---

71. Ghaffar, T, y col., **Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification.** *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **2014**, *7* (2), 222-229.
72. Pereira, CSM, y col., **Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review.** *Green Chemistry* **2011**, *13* (10), 2658-2671.
73. Maki-Arvela, P, y col., **Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses--a review.** *Chemical reviews* **2011**, *111* (9), 5638-66.
74. Yao, K; Tang, C, **Controlled Polymerization of Next-Generation Renewable Monomers and Beyond.** *Macromolecules* **2013**, *46* (5), 1689-1712.
75. Kumar, V, y col., **Recent advances in biological production of 3-hydroxypropionic acid.** *Biotechnology advances* **2013**, *31* (6), 945-61.
76. Corma, A, y col., **Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals.** *Chemical reviews* **2007**, *107* (6), 2411-502.
77. Craciun, L, y col., **Preparation of acrylic acid derivatives from alpha- or beta-hydroxy carboxylic acids.** 2005.
78. Delhomme, C, y col., **Succinic acid from renewable resources as a C4building-block chemical—a review of the catalytic possibilities in aqueous media.** *Green Chem.* **2009**, *11* (1), 13-26.
79. Luque, R, y col., **Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons.** *Chem Commun (Camb)* **2009**, (35), 5305-7.
80. Adkins, J, y col., **Engineering microbial chemical factories to produce renewable "biomonomers".** *Frontiers in microbiology* **2012**, *3*, 313.
81. Ait Rass, H, y col., **Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: influence of the base and effect of bismuth promotion.** *Green Chemistry* **2013**, *15* (8), 2240-2251.
82. Chatterjee, C, y col., **Chemical conversion pathways for carbohydrates.** *Green Chemistry* **2015**, *17* (1), 40-71.
83. Talebnia, F, y col., **Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation.** *Bioresource technology* **2010**, *101* (13), 4744-53.
84. Schultz, EL, y col., **The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production.** *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* **2014**, *1* (1), 7.
85. Zheng, P, y col., **Overexpression of genes of the dha regulon and its effects on cell growth, glycerol fermentation to 1,3-propanediol and plasmid stability in Klebsiella pneumoniae.** *Process Biochem.* **2006**, *41* (10), 2160-2169.

- 
86. Dasari, MA, y col., **Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol.** *Applied Catalysis A: General* **2005**, 281 (1-2), 225-231.
  87. Nakagawa, Y, y col., **Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol.** *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (19), 6688-6702.
  88. Altaras, NE; Cameron, DC, **Metabolic engineering of a 1,2-propanediol pathway in Escherichia coli.** *Applied and environmental microbiology* **1999**, 65 (3), 1180-5.
  89. Gonzalez-Pajuelo, M, y col., **Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol: physiological comparison of a natural producer, Clostridium butyricum VPI 3266, and an engineered strain, Clostridium acetobutylicum DG1(pSPD5).** *Applied and environmental microbiology* **2006**, 72 (1), 96-101.
  90. Okoye, PU; Hameed, BH, **Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 53, 558-574.
  91. Kim, HJ, y col., **Selective glycerol oxidation by electrocatalytic dehydrogenation.** *ChemSusChem* **2014**, 7 (4), 1051-6.
  92. Kondamudi, N, y col., **Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi<sub>2</sub>.** *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 126, 180-185.
  93. Behr, A, y col., **Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol.** **2008**, 10, 13-30.
  94. Almeida, JR, y col., **Biodiesel biorefinery: opportunities and challenges for microbial production of fuels and chemicals from glycerol waste.** *Biotechnol Biofuels* **2012**, 5 (1), 48.
  95. Abad, S; Turon, X, **Valorization of biodiesel derived glycerol as a carbon source to obtain added-value metabolites: Focus on polyunsaturated fatty acids.** *Biotechnology advances* **2012**, 30 (3), 733-41.
  96. Lugani, Y, y col., **Xylitol: a sugar substitute for patients of diabetes mellitus.** *World journal of Pharmacy and pharmaceutical sciences* **2017**, 6647, 741-749.
  97. Rafiqul, ISM; Sakinah, AMM, **Processes for the Production of Xylitol—A Review.** *Food Reviews International* **2013**, 29 (2), 127-156.
  98. Dietrich, K, y col., **One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose to Xylitol.** *Organic Process Research & Development* **2017**, 21 (2), 165-170.
  99. Ribeiro, LS, y col., **A one-pot method for the enhanced production of xylitol directly from hemicellulose (corn cob xylan).** *RSC Advances* **2016**, 6 (97), 95320-95327.
  100. Banu, M, y col., **Sorbitol Hydrogenolysis Over Ni, Pt and Ru Supported on NaY.** *Topics in Catalysis* **2012**, 55 (11-13), 897-907.
-

101. Zhang, J, y col., **Advances in the Catalytic Production and Utilization of Sorbitol**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, 52 (34), 11799-11815.
102. Kamm, B, **Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass**. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46 (27), 5056-8.
103. Ortiz, ME, y col., **Biotechnological and in situ food production of polyols by lactic acid bacteria**. *Appl Microbiol Biotechnol* **2013**, 97 (11), 4713-26.
104. Kobayashi, H; Fukuoka, A, **Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass**. *Green Chemistry* **2013**, 15 (7), 1740-1763.
105. Besson, M, y col., **Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts**. *Chemical reviews* **2014**, 114 (3), 1827-70.
106. Sheldon, RA, **Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art**. *Green Chem.* **2014**, 16 (3), 950-963.
107. Ruppert, AM, y col., **Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals**. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, 51 (11), 2564-601.
108. Olah, GA, **Towards oil independence through renewable methanol chemistry**. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, 52 (1), 104-7.
109. Gallezot, P, **Conversion of biomass to selected chemical products**. *Chem Soc Rev* **2012**, 41 (4), 1538-58.
110. Hoffer, BW, y col., **Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of d-glucose**. *Catalysis Today* **2003**, 79-80, 35-41.
111. Zada, B, y col., **Recent advances in catalytic production of sugar alcohols and their applications**. *Science China Chemistry* **2017**, 60 (7), 853-869.
112. Aoki, MAY, y col., **Microbial transformation of sucrose and glucose to erythritol**. *Biotechnology Letters* **1993**, 15 (4), 383-388.
113. van der Klis, F, y col., **Selective terminal C–C scission of C5-carbohydrates**. *Green Chemistry* **2015**, 17 (7), 3900-3909.
114. Taylor, R, **Abstracts**. *Journal of Chemical Education* **1938**, 15 (2), 588-91.
115. Ochoa-Gómez, J; Roncal, T, **Production of Sorbitol from Biomass**. 2017; pp 265-309.
116. Data, Ra, *Sorbitol Market Size, Share & Analysis, By Product, By Function (Sweetener, Bulking Agent, Flavoring Agent, Humectant, Others), By Application, By End Use (Personal Care, Chemical, Food & Beverages, Pharmaceutical, Others) And By Region, Forecasts To 2027*; 2020.



117. Radiant Insights Inc., Sorbitol market size, price analysis, research report, 2020.
118. Silva, J, y col., **Artículo original Aspectos económicos y tecnológicos de la producción de sorbitol por vía química Economic and technological aspects of chemical sorbitol production.** 2019.
119. Contreras, AC, **Diseño de catalizadores heterogéneos con actividad tándem ácida/hidrogenante para la producción en una etapa de isosorbida a partir de glucosa.** Universidad Rey Juan Carlos, 2020.
120. Ochoa-Gómez, JR; Roncal, T, **Production of Sorbitol from Biomass.** In *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources*, Fang, Z., y col., Eds. Springer Singapore: Singapore, 2017; pp 265-309.
121. Zhang, J, y col., **Efficient conversion of d-glucose into d-sorbitol over MCM-41 supported Ru catalyst prepared by a formaldehyde reduction process.** *Carbohydr Res* **2011**, *346* (11), 1327-32.
122. Hoffer, BW, y col., **The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol.** *Applied Catalysis A: General* **2003**, *253* (2), 437-452.
123. Marques, C, y col., **Sorbitol Production From Biomass and Its Global Market.** In *Platform Chemical Biorefinery*, Kaur Brar, S., y col., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 217-227.
124. Raney, M, **Method for producing Finely Divided Nickel.** 1927.
125. Devred, F, y col., **Influence of phase composition and particle size of atomised Ni-Al alloy samples on the catalytic performance of Raney-type nickel catalysts.** *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356* (2), 154-161.
126. Devred, F, y col., **The genesis of the active phase in Raney-type catalysts: the role of leaching parameters.** *Applied Catalysis A: General* **2003**, *244* (2), 291-300.
127. Wang, R, y col., **The structural transitions during leaching of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> phase in a Raney Ni-Al alloy.** *Journal of Materials Science* **2001**, *36* (23), 5649-5657.
128. Chen, B, y col., **New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals.** *Applied Catalysis A: General* **2005**, *280*, 17.
129. van Gorp, K, **Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production.** *Catalysis Today* **1999**, *52* (2-3), 349-361.
130. Azimbekovs, R; Ivchenko, AG, **Semi-continuous hydrogenation of glucose.** *Uzb. Khim. Zh.* **1985**, *4*, 73.
131. Cerino, PJ, y col., **Activity and stability of promoted Raney-nickel catalysts in glucose hydrogenation.** *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *59*, 231.
132. Irchenko, AG, y col., **Use of alloy catalysts for continuous hydrogenation of glucose to sorbitol.** *Uzb. Khim. Zh.* **1990**, *3*, 66.

## Bibliografía

---

133. Gallezot, P, y col., **Glucose Hydrogenation on Promoted Raney-Nickel Catalysts.** *J Catal* **1994**, *146* (1), 93-102.
134. Zhang, J, y col., **Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors.** *Catalysis Communications* **2013**, *35*, 23-26.
135. Singh, H, y col., **Glucose hydrogenation to sorbitol over unsupported mesoporous Ni/NiO catalyst.** *Molecular Catalysis* **2018**, *451*, 186-191.
136. Li, H, y col., **Glucose Hydrogenation to Sorbitol over a Skeletal Ni-P Amorphous Alloy Catalyst (Raney Ni-P).** *J Catal* **2000**, *191* (1), 257-260.
137. Briand, LE; Wachs, IE, **Quantitative determination of the number of active surface sites and the turnover frequencies for methanol oxidation over metal oxide catalysts.** In *12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC*, Corma, A., y col., Eds. Elsevier: 2000; Vol. 130, pp 305-310.
138. Kusserow, B, y col., **Hydrogenation of Glucose to Sorbitol over Nickel and Ruthenium Catalysts.** *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345* (1-2), 289-299.
139. Mikkola, J-P, y col., **Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol.** *Applied Catalysis A: General* **2000**, *196* (1), 143-155.
140. Singh, H, y col., **Glucose hydrogenation to sorbitol over unsupported mesoporous Ni/NiO catalyst.** *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* **2018**.
141. Mickle, B, y col., **Active carbons as catalysts for liquid phase reactions.** *Catal. Today* **2005**, *102/103*, 160.
142. Gallezot, P, y col., **Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor.** *J. Catal.* **1998**, *180*, 51.
143. Romero, A, y col., **Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d -glucose into sorbitol.** *Applied Catalysis A: General* **2017**, *529*, 49-59.
144. Liu, J, y col., **Bimetallic ruthenium-copper nanoparticles embedded in mesoporous carbon as an effective hydrogenation catalyst.** *Nanoscale* **2013**, *5* (22), 11044-50.
145. Bratlie, KM, y col., **Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity.** *Nano Lett* **2007**, *7* (10), 3097-101.
146. Lordi, V, y col., **Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst.** *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 733.
147. Zhang, X, y col., *Catal. Lett.* **2010**, *137*, 210.
148. Tathod, A, y col., **Solid base supported metal catalysts for the oxidation and hydrogenation of sugars.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *388-389*, 90-99.

149. Liu, C, y col., **Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals.** *Biomass and Bioenergy* **2015**, *72*, 189-199.
150. Lazaridis, PA, y col., **D -Glucose hydrogenation/hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt)/activated carbon supported catalysts.** *Catalysis Today* **2015**, *257*, 281-290.
151. Zhang, X, y col., **Platinum-Catalyzed Aqueous-Phase Hydrogenation of d-Glucose to d-Sorbitol.** *ACS Catalysis* **2016**, *6* (11), 7409-7417.
152. Mishra, DK, y col., **Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO-TiO<sub>2</sub>) of ruthenium on a NiO-modified TiO<sub>2</sub> support.** *Catalysis Today* **2012**, *185* (1), 104-108.
153. Aho, A, y col., **Continuous hydrogenation of glucose with ruthenium on carbon nanotube catalysts.** *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5* (2), 953-959.
154. S. Ribeiro, L, y col., **Enhanced direct production of sorbitol by cellulose ball-milling.** *Green Chem.* **2015**, *17* (5), 2973-2980.
155. Chen, J, y col., **Conversion of cellulose and cellobiose into sorbitol catalyzed by ruthenium supported on a polyoxometalate/metal-organic framework hybrid.** *ChemSusChem* **2013**, *6* (8), 1545-55.
156. Zhu, W, y col., **Efficient hydrogenolysis of cellulose into sorbitol catalyzed by a bifunctional catalyst.** *Green Chemistry* **2014**, *16* (3), 1534-1542.
157. Wang, G, y col., **Highly Selective Conversion of Cellobiose and Cellulose to Hexitols by Ru-Based Homogeneous Catalyst under Acidic Conditions.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55* (18), 5263-5270.
158. van Hengstum, AJ, y col., **Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose-Fructose Syrups in Alkaline Solution.** *Starch - Stärke* **1984**, *36* (9), 317-320.
159. Gilkey, MJ; Xu, B, **Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading.** *ACS Catalysis* **2016**, *6* (3), 1420-1436.
160. Espro, C; Mauriello, F, **Catalytic Processes for The Valorization of Biomass Derived Molecules.** *Catalysts* **2019**, *9* (8), 674.
161. Chen, S, y col., **How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural.** *Chemical reviews* **2018**, *118* (22), 11023-11117.
162. Nunomoto, S; Yamashita, Y, **Reaction of 2-(1,3-butadienyl)magnesium chloride with carbonyl compounds and epoxides. A regioselectivity study.** *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *44* (26), 4788-4791.
163. Cortese, NA; Heck, RF, **Palladium-catalyzed reductions of .alpha.,.beta.-unsaturated carbonyl compounds, conjugated dienes,**

- and acetylenes with trialkylammonium formates.** *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *43* (20), 3985-3987.
164. Weir, JR, y col., **Palladium-catalyzed triethylammonium formate reductions. 4. Reduction of acetylenes to cis-monoenes and hydrogenolysis of tertiary allylic amines.** *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *45* (24), 4926-4931.
165. Aramendía, MaA, y col., **Liquid-phase heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of citral on basic catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *171* (1-2), 153-158.
166. Jae, J, y col., **Cascade of Liquid-Phase Catalytic Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-Hydroxymethylfurfural to Potential Biodiesel Components over Lewis Acid Zeolites.** *ChemCatChem* **2014**, *6* (2), 508-513.
167. Panagiotopoulou, P, y col., **Liquid-Phase Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural over Homogeneous Lewis Acid-Ru/C Catalysts.** *ChemSusChem* **2015**, *8* (12), 2046-54.
168. Entwistle, ID, y col., **Selective rapid transfer-hydrogenation of aromatic nitro-compounds.** *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1975**, (13), 1300-1301.
169. Gowda, DC; Mahesh, B, **Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds by Employing Ammonium Formate and 5% Platinum on Carbon.** *Synthetic Communications* **2000**, *30* (20), 3639-3644.
170. Gowda, S; Gowda, DC, **Application of hydrazinium monoformate as new hydrogen donor with Raney nickel: a facile reduction of nitro and nitrile moieties.** *Tetrahedron* **2002**, *58* (11), 2211-2213.
171. Mohapatra, SK, y col., **Regio- and chemoselective catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro and carbonyl as well as reductive cleavage of azo compounds over novel mesoporous NiMCM-41 molecular sieves.** *Org Lett* **2002**, *4* (24), 4297-300.
172. Gandarias, I, y col., **Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.** *J Catal* **2012**, *290*, 79-89.
173. Scholz, D, y col., **Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural.** *ChemSusChem* **2014**, *7* (1), 268-75.
174. Gandarias, I, y col., **Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol.** *Catalysis Today* **2012**, *195* (1), 22-31.
175. Kibby, C, **Study of catalysts for cyclohexane-thiophene hydrogen transfer reactions.** *J Catal* **1976**, *45* (2), 231-241.
176. Chheda, JN; Dumesic, JA, **An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid**

- alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today* **2007**, *123* (1-4), 59-70.
177. Samec, JS, y col., **Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions**. *Chem Soc Rev* **2006**, *35* (3), 237-48.
178. Baráth, E, **Hydrogen Transfer Reactions of Carbonyls, Alkynes, and Alkenes with Noble Metals in the Presence of Alcohols/Ethers and Amines as Hydrogen Donors**. *Catalysts* **2018**, *8* (12).
179. Meerwein, H; Schmidt, R, **Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen**. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **1925**, *444* (1), 221-238.
180. Ponndorf, W, **Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits**. *Zeitschrift für Angewandte Chemie* **1926**, *39* (5), 138-143.
181. Verley, M, **The Exchange of Functional Groups between Two Molecules. The Passage of Ketones to Alcohols and the Reverse**. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, *37* (537), 871-874.
182. Aramendía, MaA, y col., **Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction**. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *244* (2), 207-215.
183. Corma, A, **Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite**. *J Catal* **2003**, *215* (2), 294-304.
184. de Graauw, CF, y col., **Meerwein-Ponndorf-Verley Reductions and Oppenauer Oxidations: An Integrated Approach**. *Synthesis* **1994**, *1994* (10), 1007-1017.
185. Moulton, WN, y col., **Mechanism of the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction**. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *26* (2), 290-292.
186. Gilkey, MJ, y col., **Mechanistic Insights into Metal Lewis Acid-Mediated Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran**. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (7), 3988-3994.
187. Braun, F; Di Cosimo, JI, **Catalytic and spectroscopic study of the allylic alcohol synthesis by gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones on acid-base catalysts**. *Catalysis Today* **2006**, *116* (2), 206-215.
188. Jiménez-Sanchidrián, C; Ruiz, JR, **Tin-containing hydrotalcite-like compounds as catalysts for the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction**. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *469*, 367-372.
189. Kumbhar, PS, y col., **Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of carbonyl compounds catalysed by Mg-Al hydrotalcite**. *Chemical Communications* **1998**, (5), 535-536.

190. Antunes, MM, y col., **One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn,Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes.** *J Catal* **2015**, *329*, 522-537.
191. Corma, A, y col., **Al-free Sn-Beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley reaction).** *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (13), 3194-5.
192. Antunes, MM, y col., **Integrated reduction and acid-catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr,Al-containing ordered micro/mesoporous silicates.** *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *182*, 485-503.
193. Luo, HY, y col., **Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of methyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone.** *J Catal* **2014**, *320*, 198-207.
194. Koehle, M; Lobo, RF, **Lewis acidic zeolite Beta catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of furfural.** *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (9), 3018-3026.
195. Fang, W; Riisager, A, **Recent advances in heterogeneous catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for valorization of biomass-derived furanic compounds.** *Green Chemistry* **2021**, *23* (2), 670-688.
196. Huang, L, y col., **Mechanistic insight into the heterogeneous catalytic transfer hydrogenation over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Direct evidence for the assistant role of support.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *288* (1-2), 109-115.
197. Jae, J, y col., **Production of dimethylfuran from hydroxymethylfurfural through catalytic transfer hydrogenation with ruthenium supported on carbon.** *ChemSusChem* **2013**, *6* (7), 1158-62.
198. Sawadjoon, S, y col., **Pd-Catalyzed Transfer Hydrogenolysis of Primary, Secondary, and Tertiary Benzylic Alcohols by Formic Acid: A Mechanistic Study.** *ACS Catalysis* **2013**, *3* (4), 635-642.
199. Gandarias, I, y col., **Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source.** *J Catal* **2011**, *282* (1), 237-247.
200. Pellet, RJ, **Hydrogen Transfer Catalysis by Platinum on Zeolites.** *J Catal* **1998**, *177* (1), 40-52.
201. Subramanian, T; Pitchumani, K, **Selective Reduction of Nitroarenes by using Zeolite-Supported Copper Nanoparticles with 2-Propanol as a Sustainable Reducing Agent.** *ChemCatChem* **2012**, *4* (12), 1917-1921.
202. Hansen, TS, y col., **One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol.** *Green Chemistry* **2012**, *14* (9), 2457-2461.
203. Geboers, J, y col., **Densification of biorefinery schemes by H-transfer with Raney Ni and 2-propanol: A case study of a potential avenue for**

- valorization of alkyl levulinates to alkyl  $\gamma$ -hydroxypentanoates and  $\gamma$ -valerolactone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, 388-389, 106-115.
204. Dong, F, y col., **Highly dispersed Cu nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of the biofuel 2-methylfuran.** *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6 (3), 767-779.
205. Gao, Z, y col., **Nitrogen-doped carbon-decorated copper catalyst for highly efficient transfer hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to convertibly produce 2,5-dimethylfuran or 2,5-dimethyltetrahydrofuran.** *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 226, 523-533.
206. Rao, R, y col., **Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions.** *J Catal* **1997**, 171 (2), 406-419.
207. Hu, Q, y col., **A gas-phase coupling process for simultaneous production of  $\gamma$ -butyrolactone and furfuryl alcohol without external hydrogen over bifunctional base-metal heterogeneous catalysts.** *Green Chemistry* **2016**, 18 (8), 2317-2322.
208. Sitthisa, S; Resasco, DE, **Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni.** *Catalysis Letters* **2011**, 141 (6), 784-791.
209. Jiménez-Gómez, CP, y col., **Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts.** *J Catal* **2016**, 336, 107-115.
210. Elias, JM; Johnsen, TA, **Positive controls for fungal detection in tissue sections.** *Am J Med Technol* **1976**, 42 (8), 277-8.
211. Chang, X, y col., **Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran and 2-Methyltetrahydrofuran over Bimetallic Copper-Palladium Catalysts.** **2016**, 9 (23), 3330-3337.
212. Solanki, BS; Rode, CV, **Selective hydrogenolysis of 5-(hydroxymethyl)furfural over Pd/C catalyst to 2,5-dimethylfuran.** *Journal of Saudi Chemical Society* **2019**, 23 (4), 439-451.
213. Hu, L, y col., **Highly efficient production of 2,5-dihydroxymethylfuran from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over an amorphous and mesoporous zirconium phosphonate catalyst.** *Journal of Energy Chemistry* **2019**, 37, 82-92.
214. Du, J, y col., **Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol over in-situ prepared nano Cu-Pd/C catalyst using formic acid as hydrogen source.** *J Catal* **2018**, 368, 69-78.
215. Baráth, E, **Hydrogen Transfer Reactions of Carbonyls, Alkynes, and Alkenes with Noble Metals in the Presence of Alcohols/Ethers and Amines as Hydrogen Donors.** **2018**, 8, 671.

216. Espro, C, y col., **Catalytic Transfer Hydrogenolysis as an Effective Tool for the Reductive Upgrading of Cellulose, Hemicellulose, Lignin, and Their Derived Molecules.** *Catalysts* **2018**, *8* (8), 313.
217. Jin, X, y col., **Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Substrates to Value-Added Chemicals on Dual-Function Catalysts: Opportunities and Challenges.** *ChemSusChem* **2019**, *12* (1), 71-92.
218. Panagiotopoulou, P, y col., **Liquid-Phase Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural over Homogeneous Lewis Acid-Ru/C Catalysts.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *392*, 223.
219. Yang, Z, y col., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5328.
220. Dutta, S, y col., **Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review.** *Chemical Engineering Journal* **2019**, *372*, 992-1006.
221. Deng, L, y col., **Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into gamma-valerolactone without using an external H<sub>2</sub> supply.** *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2009**, *48* (35), 6529-32.
222. Yang, Z, y col., **Raney Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to gamma-valerolactone at room temperature.** *Chem. Commun.* **2013**, *49* (46), 5328-30.
223. Musolino, MG, y col., **Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen.** *Green Chemistry* **2009**, *11* (10), 1511-1513.
224. Wang, X; Rinaldi, R, **Exploiting H-transfer reactions with RANEY® Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low-severity conditions.** *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (8), 8244-8260.
225. Wang, X; Rinaldi, R, **A route for lignin and bio-oil conversion: dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions.** *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52* (44), 11499-503.
226. Kennema, M, y col., **Liquid-Phase H-Transfer from 2-Propanol to Phenol on Raney Ni: Surface Processes and Inhibition.** *ACS Catalysis* **2017**, *7* (4), 2437-2445.
227. Toledano, A, y col., **Microwave-assisted depolymerisation of organosolv lignin via mild hydrogen-free hydrogenolysis: Catalyst screening.** *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *145*, 43-55.
228. Kobayashi, H, y col., **Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts.** *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47* (8), 2366-8.



- 
229. Scholz, D, y col., **Continuous Transfer Hydrogenation of Sugars to Alditols with Bioderived Donors over Cu-Ni-Al Catalysts.** *ChemCatChem* **2015**, 7 (10), 1503-1503.
230. Schiweck, H, y col., **Sugar Alcohols.** In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
231. de Wit, G, y col., **Catalytic dehydrogenation of reducing sugars in alkaline solution at ambient conditions. Transfer hydrogenation of fructose.** *Tetrahedron Letters* **1978**, 19 (15), 1327-1330.
232. Gallezot, P, y col., **Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts.** *J Catal* **1994**, 146 (1), 93-102.
233. Delidovich, I; Palkovits, R, **Catalytic Isomerization of Biomass-Derived Aldoses: A Review.** *ChemSusChem* **2016**, 9 (6), 547-61.
234. Panagiotopoulou, P, y col., **Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO<sub>2</sub>/C catalyst.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, 392, 223-228.
235. Bertero, NM, y col., **Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO<sub>2</sub>: A comprehensive study of the phenomenon.** *Applied Catalysis A: General* **2011**, 394 (1-2), 228-238.
236. Pedley, JB, y col., **Standard Enthalpies of Formation Derived from Experimental Data.** In *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Springer Netherlands: Dordrecht, 1986; pp 3-6.
237. Tereshchuk, P; Da Silva, JLF, **Ethanol and Water Adsorption on Close-Packed 3d, 4d, and 5d Transition-Metal Surfaces: A Density Functional Theory Investigation with van der Waals Correction.** *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (46), 24695-24705.
238. Costa-Amaral, R; Da Silva, JLF, **The adsorption of alcohols on strained Pt<sub>3</sub>Ni(111) substrates: a density functional investigation within the D3 van der Waals correction.** *Phys Chem Chem Phys* **2018**, 20 (37), 24210-24221.
239. Iglesias, J, y col., **Zr-SBA-15 Lewis Acid Catalyst: Activity in Meerwein Ponndorf Verley Reduction.** **2015**, 5 (4), 1911-1927.
240. Rass-Hansen, J, y col., **Bioethanol: fuel or feedstock?** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2007**, 82 (4), 329-333.
241. Rajagopal, S, y col., **The mechanism of disproportionation of D-glucose catalysed by hydridochlorocarbonyltris(triphenylphosphine)ruthenium(II) in tetrahydrofurfuryl alcohol.** *Journal of Molecular Catalysis* **1983**, 22 (2), 137-144.
242. Rajagopal, S, y col., **RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed transfer hydrogenation of d-glucose.** *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, 75 (2), 199-208.
243. Jing, Q; LÜ, X, **Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water.** *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2008**, 16 (6), 890-894.
-

## Bibliografía

---

244. Singh, UK, y col., **Deactivation of Heterogeneous Hydrogenation Catalysts by Alcoholic Solvents**. *Organic Process Research & Development* **2006**, *10* (6), 1153-1156.
245. Alonso, F, y col., **Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst**. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *378* (1), 42-51.
246. Castellanos-Blanco, N, y col., **Nickel-catalyzed transfer hydrogenation of ketones using ethanol as a solvent and a hydrogen donor**. *Dalton Trans* **2016**, *45* (34), 13604-14.
247. Court, J, y col., **Hydrogenation of Glucose with Bimetallic Catalysts (NiM) of Raney Type**. In *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Proceedings of an International Symposium*, Guisnet, M., y col., Eds. Elsevier: 1988; Vol. 41, pp 189-196.
248. Gallezot, P, y col., **Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor**. *Journal of Catalysis* **1998**, *180* (1), 51-55.
249. Koscielski, T, y col., **Catalytic hydrogenation on raney nickel catalyst modified by chromium hydroxide deposition**. *Applied Catalysis* **1989**, *49* (1), 91-99.
250. Caratzoulas, S, y col., **Challenges of and Insights into Acid-Catalyzed Transformations of Sugars**. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (40), 22815-22833.
251. Noller, H; Lin, WM, **Effect of additives upon Raney-Nickel alloy catalysts**. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1982**, *21* (4), 479-483.
252. Maytum, HC, y col., **1,4-Butanediol as a reducing agent in transfer hydrogenation reactions**. *Chem Asian J* **2010**, *5* (3), 538-42.
253. Garduno, JA; Garcia, JJ, **Nickel-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Benzonitriles with 2-Propanol and 1,4-Butanediol as the Hydrogen Source**. *ACS Omega* **2017**, *2* (5), 2337-2343.
254. Shivhare, A, y col., **An Account of the Catalytic Transfer Hydrogenation and Hydrogenolysis of Carbohydrate-Derived Renewable Platform Chemicals over Non-Precious Heterogeneous Metal Catalysts**. *ChemCatChem* **2020**, *13* (1), 59-80.
255. Nie, R, y col., **Recent Advances in Catalytic Transfer Hydrogenation with Formic Acid over Heterogeneous Transition Metal Catalysts**. *ACS Catalysis* **2021**, *11* (3), 1071-1095.
256. Yang, G, y col., **H-Transfer reactions of internal alkenes with tertiary amines as H-donors on carbon supported noble metals**. *Org Biomol Chem* **2018**, *16* (7), 1172-1177.
257. Gandamana, DA, y col., **Alkyl Ethers as Traceless Hydride Donors in Bronsted Acid Catalyzed Intramolecular Hydrogen Atom Transfer**. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57* (21), 6181-6185.

- 
258. Kijeński, J, y col., **Polyhydroxy alcohols as hydrogen donors in catalytic transfer reduction of carbonyl groups over MgO.** *Reaction Kinetics & Catalysis Letters* **1993**, *49* (2), 287-291.
259. Maytum, HC, y col., **Reduction of aldehydes and ketones by transfer hydrogenation with 1,4-butanediol.** *Org Lett* **2007**, *9* (21), 4387-9.
260. Wakeham, RJ, y col., **Alternative Hydrogen Source for Asymmetric Transfer Hydrogenation in the Reduction of Ketones.** *Chemcatchem* **2015**, *7* (24), 4039-4041.
261. Murillo Leo, I, y col., **Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel–ruthenium supported on calcium hydroxide catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *185*, 141-149.
262. Ooms, R, y col., **Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation.** *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 695-707.
263. Wang, X, y col., **Sorbitol hydrogenolysis to glycerol and glycols over M-MgO (M = Ni, Co, Cu) nanocomposite: A comparative study of active metals.** *Chinese Journal of Catalysis* **2015**, *36* (9), 1614-1622.
264. Xu, W, y col., **Direct catalytic conversion of furfural to 1,5-pentanediol by hydrogenolysis of the furan ring under mild conditions over Pt/Co2AlO4 catalyst.** *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47* (13), 3924-6.
265. Mendes, PCD, y col., **The influence of hydroxy groups on the adsorption of three-carbon alcohols on Ni(111), Pd(111) and Pt(111) surfaces: a density functional theory study within the D3 dispersion correction.** *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (16), 8434-8444.
266. Skoplyak, O, y col., **Ethanol and ethylene glycol on Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: A DFT and HREELS study.** *Surface Science* **2008**, *602* (23), 3578-3587.
267. Yin, AY, y col., **The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst.** *Green Chemistry* **2009**, *11* (10), 1514-1516.
268. Zhou, CH, y col., **Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals.** *Chem Soc Rev* **2008**, *37* (3), 527-49.
269. Plass, M; Kolbe, A, **Intramolecular Hydrogen Bond Interaction in Selected Diols.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2003**, *217* (9), 1085-1096.
270. Parate, RD, y col., **2,3-Butanediol Production from Biodiesel Derived Glycerol.** *Current Environmental Engineering* **2018**, *5* (1), 4-12.
271. De Bari, I, y col., **From Cardoon Lignocellulosic Biomass to Bio-1,4 Butanediol: An Integrated Biorefinery Model.** **2020**, *8* (12), 1585.
272. García, B, y col., **Production of Sorbitol via Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose.** **2020**, *10* (5), 1843.
-

## Bibliografía

---

273. Xiao, T-c, y col., **Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance.** *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (12), 3896-3905.
274. Vieira, JRG, y col., **Modelado Cinético y Evaluación de Catalizadores Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N y Ni-Mo/C en la Reacción de Hidrogenación de Lactosa.** *Información tecnológica* **2010**, *21* (6), 149-162.
275. Akher, MA, y col., **Factors Affecting the Catalytic Hydrogenation of D-Glucose. Part I. Effect of Type of Catalyst and Concentrations of both Glucose and Catalyst.** *1974*, *26*, 307-312.
276. Karolyi, J, **Production of Sorbitol by Use of Ammonia Synthesis Gas.** *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **2002**, *7* (1), 107-110.
277. Kusserow, B, y col., **Hydrogenation of Glucose to Sorbitol over Nickel and Ruthenium Catalysts.** *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345* (12), 289-299.
278. Freil, J, **The structure of Raney nickel I. Pore structure.** *J Catal* **1969**, *14* (3), 247-256.
279. Paiva, JEd, y col., **Xylose production from sugarcane bagasse by surface response methodology.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2009**, *13* (1), 75-80.
280. Chheda, JN, y col., **Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals.** *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46* (38), 7164-83.
281. Fukuoka, A; Dhepe, PL, **Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols.** *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45* (31), 5161-3.
282. Wang, X, y col., **Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts.** *Green Chemistry* **2012**, *14* (3), 758-765.
283. Negahdar, L, y col., **Kinetic investigation of the catalytic conversion of cellobiose to sorbitol.** *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *147*, 677-683.
284. Fouilloux, P, **The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review).** *Applied Catalysis* **1983**, *8* (1), 1-42.
285. Wisnlak, J; Simon, R, **Hydrogenation of Glucose, Fructose, and Their Mixtures.** *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **2002**, *18* (1), 50-57.
286. Redina, E, y col., **Recent Advances in C5 and C6 Sugar Alcohol Synthesis by Hydrogenation of Monosaccharides and Cellulose Hydrolytic Hydrogenation over Non-Noble Metal Catalysts.** *Molecules* **2022**, *27* (4), 1353.

- 
287. Zhang, XJ, y col., **Efficient Synthesis of Sugar Alcohols under Mild Conditions Using a Novel Sugar-Selective Hydrogenation Catalyst Based on Ruthenium Valence Regulation.** *Journal of agricultural and food chemistry* **2020**, *68* (44), 12393-12399.
288. Heinen, AW, y col., **Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts.** *Carbohydr Res* **2000**, *328* (4), 449-57.
289. Schneider, B, y col., **Studies on Ketoses, 1 Distribution of Furanoid and Pyranoid Tautomers of D-Fructose in Water, Dimethyl Sulfoxide, and Pyridine via <sup>1</sup>H NMR Intensities of Anomeric Hydroxy Groups in [D<sub>6</sub>]DMSO.** *Liebigs Annalen der Chemie* **1985**, *1985* (12), 2443-2453.
290. Kuusisto, J, y col., **Kinetics of the catalytic hydrogenation of d-fructose over a CuO-ZnO catalyst.** *Chemical Engineering Journal* **2005**, *115* (1-2), 93-102.
291. Lari, GM, y col., **Catalyst and Process Design for the Continuous Manufacture of Rare Sugar Alcohols by Epimerization-Hydrogenation of Aldoses.** *ChemSusChem* **2016**, *9* (24), 3407-3418.
292. Trinh, QT, y col., **Adsorption and Reactivity of Cellulosic Aldoses on Transition Metals.** *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (30), 17137-17145.
293. Ouellette, RJ; Rawn, JD, **Carbohydrates.** In *Organic Chemistry Study Guide*, Ouellette, R. J.; Rawn, J. D., Eds. Elsevier: Boston, 2015; pp 539-567.
294. Toufeili, I; Dziedzic, S, **Synthesis and taste properties of maltose and maltitol analogues.** *Food Chemistry* **1993**, *47* (1), 17-22.
295. Kuusisto, J, y col., **Kinetics of the catalytic hydrogenation of d-lactose on a carbon supported ruthenium catalyst.** *Chemical Engineering Journal* **2008**, *139* (1), 69-77.
296. BeMiller, JN, **Carbohydrate and Noncarbohydrate Sweeteners.** In *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, BeMiller, J. N., Ed. AACC International Press: 2019; pp 371-399.
297. Martin-Mingot, A, y col., **High efficiency of superacid HF-SbF<sub>5</sub> for the selective decrystallization-depolymerization of cellulose to glucose.** *Org Biomol Chem* **2012**, *10* (13), 2521-4.
298. Liebert, T, y col., **Efficient Method for the Preparation of Pure, Water-Soluble Cellodextrines.** *Macromolecular Symposia* **2008**, *262* (1), 140-149.
299. Torget, RW, y col., **Fundamental Aspects of Dilute Acid Hydrolysis/Fractionation Kinetics of Hardwood Carbohydrates. 1. Cellulose Hydrolysis.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39* (8), 2817-2825.
300. Brodeur, G, y col., **Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review.** *Enzyme Research* **2011**, *2011*, 787532.
-

## Bibliografía

---

301. Sakamoto, Y, y col., **Hydrolysis of Oligosaccharides and Polysaccharides on Sulfonated Solid Acid Catalysts: Relations between Adsorption Properties and Catalytic Activities.** *ACS Omega* **2020**, *5* (38), 24964-24972.
302. Morales-delaRosa, S, y col., **Chemical hydrolysis of cellulose into fermentable sugars through ionic liquids and antisolvent pretreatments using heterogeneous catalysts.** *Catalysis Today* **2018**, *302*, 87-93.
303. Yamaguchi, A, y col., **One-pot conversion of cellulose to isosorbide using supported metal catalysts and ion-exchange resin.** *Catalysis Communications* **2015**, *67*, 59-63.
304. Chen, P, y col., **Unraveling the hydrolysis of  $\beta$ -1,4-glycosidic bonds in cello-oligosaccharides over carbon catalysts.** *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10* (14), 4593-4601.
305. Hu, X; Li, C-Z, **Levulinic esters from the acid-catalysed reactions of sugars and alcohols as part of a bio-refinery.** *Green Chemistry* **2011**, *13* (7), 1676-1679.
306. Qi, X, y col., **Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating.** *Green Chemistry* **2008**, *10* (7), 799-805.
307. Salak Asghari, F; Yoshida, H, **Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from d-Fructose in Subcritical Water.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45* (7), 2163-2173.
308. Chuntanapum, A, y col., **Behavior of 5-HMF in Subcritical and Supercritical Water.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47* (9), 2956-2962.
309. Xiang, Q, y col., **Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of alpha-cellulose.** *Appl Biochem Biotechnol* **2003**, *105 -108* (1), 505-14.
310. Feldman, D, **Wood—chemistry, ultrastructure, reactions, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM.** *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1985**, *23* (11), 601-602.
311. Saeman, JF, **Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature.** *Industrial & Engineering Chemistry* **2002**, *37* (1), 43-52.
312. Ding, LN, y col., **Selective transformation of cellulose into sorbitol by using a bifunctional nickel phosphide catalyst.** *ChemSusChem* **2010**, *3* (7), 818-21.