



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Profesor Guía:

Dra. Teresita Marzioletti Bernardi

Profesor Comisión Interna:

Dra. Ximena García Carmona

Profesor Comisión Externa:

Dra. Doris Ruiz Vásquez

OBTENCIÓN DE 5-HIDROXMETILFURFURAL A PARTIR DE GLUCOSA PROVENIENTE DE LICORES DE CORTEZA DE PINO Y EUCALIPTO, UTILIZANDO CATALIZADORES SÓLIDOS EN MEDIO ACUOSO

POR

NICOLÁS IGNACIO VILLANUEVA MARTÍNEZ

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de
Concepción para optar al grado académico de

Magister en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

Noviembre de 2017

Concepción, Chile

© 2017, Nicolás Ignacio Villanueva Martínez

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



AGRADECIMIENTOS

Al momento de estar finalizando (por fin) mi trabajo de tesis, con lo que conluyen también mis estudios de magister, me siento en la obligación de agradecer a varias personas que hicieron este documento posible.

Primero, agradezco el amor, compañía y ánimo que me brindó siempre mi esposa, Macarena. Ella me acompañó en los momentos más difíciles, cuando no le veía salida posible, y confió siempre en mí.

También debo agradecer a mi “madre académica”, la Profesora Teresita, quien me dio la libertad para estudiar el tema, me presionó cuando debía presionarme, me animó a presentar trabajos en congresos y revistas y fue quien me hizo interesarme en el mundo de las biorrefinerías, además de tener siempre la mejor disposición para resolver mis incontables dudas.

Mis padres fueron también fueron fundamentales para que yo pudiese completar mis estudios, no sólo porque me permitieron vivir bajo su techo los dos años que estuve trabajando en el laboratorio, sino también porque me animaron a seguir estudiando y desarrollándome en mis áreas de interés.

Finalmente, pero no menos importante, quiero agradecer al equipo del laboratorio Carbocat. Los profesores (Alejandro Karelovic, Ximena García, Alfredo Gordon y especialmente Romel Jiménez), químicas (Isidora, Karen, y con singular afecto a mis amigas Rose Marie Montecinos y Verónica Sierra) e incontables alumnos que pasaron por el grupo, hicieron mi estancia entretenida y enriquecedora en lo académico y en lo personal.

SUMARIO

Los problemas ambientales asociados a los combustibles fósiles y el proyectado agotamiento de las reservas de éstos han fomentado la búsqueda de nuevas fuentes de energía y combustibles, siendo uno de los puntos de interés el uso de carbohidratos como fuentes de energía, al ser éstos la principal fuente de carbono en la naturaleza. Sin embargo, los carbohidratos, al presentar un alto porcentaje de oxígeno en su estructura molecular, presenta baja densidad energética y mala combustión, por lo que deben ser transformados en otros compuestos para ser utilizados como combustibles. Mediante el proceso de deshidratación, los carbohidratos pueden ser transformados en compuestos furánicos, como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), objetivo de este estudio.

En este trabajo experimental, se estudiaron el mecanismo y los parámetros de la deshidratación de glucosa y fructosa a HMF sobre catalizadores sólidos (hidrotalcitas, carbones activados y fosfatos de zirconio) en medio acuoso, a concentraciones correspondientes a las que se obtienen de los procesos de hidrólisis ácida de celulosa proveniente de corteza de pino.

Se prepararon dos tipos de hidrotalcita (calcinada y sin calcinar) a partir de hidrotalcitas comerciales. Se prepararon carbones activados ácidos mediante impregnación con ácido fosfórico y ácido fórmico de un carbón activado comercial y se obtuvieron, mediante calcinación, distintas fases de hidrógeno fosfato de zirconio. Los catalizadores fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno (área superficial), quimisorción de dióxido de carbono, TPD de amoníaco y dióxido de carbono y titulaciones másicas de hidróxido de sodio en agua. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de acero inoxidable, a temperaturas entre 90°C y 145°C. Se controlaron las condiciones para evitar problemas de difusión tanto interna como externa.

Los resultados mostraron que la deshidratación de glucosa a HMF tiene como paso previo necesario la isomerización de glucosa a fructosa. Esta reacción ocurre sobre catalizadores ácidos de Lewis o sobre catalizadores básicos, es reversible a las temperaturas probadas en este estudio y da origen a subproductos no deseados, principalmente polímeros. La reacción de isomerización muestra mejor selectividad a bajas temperaturas, especialmente en el rango 90°C-100°C. Si bien

la isomerización ocurrió tanto sobre hidrotalcitas (que tienen sitios básicos) y fosfatos de zirconio (que tienen sitios ácidos de Lewis), fue considerablemente más selectiva hacia fructosa (producto deseado) sobre hidrotalcitas.

Se encontró que la reacción de deshidratación de fructosa a HMF ocurre en dos pasos irreversibles con velocidades similares y está catalizada por sitios ácidos de Brønsted. El mecanismo en dos pasos irreversibles se observó tanto con los catalizadores de carbón activado como en los fosfatos de zirconio, lo que indica que es una característica intrínseca de la reacción, más que del catalizador empleado. La reacción mostró ser sensible a la fuerza de los sitios ácidos, mostrando bajo rendimiento y selectividad (menor a 10%) a HMF desde fructosa sobre los catalizadores de carbón activado, mientras que sobre fosfatos de zirconio se alcanzaron rendimientos de casi 60%.

En las condiciones de la reacción, el HMF formado continúa reaccionando, para formar ácido levulínico, ácido fórmico y polímeros, todos productos no deseados. Se probó que la fuerza de los sitios ácidos está relacionada con la formación de compuestos no deseados, especialmente de ácido levulínico, al existir una relación lineal entre la concentración de sitios ácidos fuertes de cada catalizador y la velocidad de formación de ácido levulínico.

A partir de los datos obtenidos, se determinaron las condiciones (temperatura, tiempo de reacción, carga de catalizadores) que maximizaron el rendimiento y selectividad de HMF desde glucosa.

Tabla de contenido

AGRADECIMIENTOS	iii
SUMARIO.....	iv
Tabla de contenido	vi
Índice de Figuras	ix
Índice de Tablas	xiii
1. Marco Teórico	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Compuestos de interés	3
1.2.1. 5-hidroximetilfurfural (HMF)	3
1.2.2. Carbohidratos.....	6
1.3. Reacciones Importantes.....	9
1.3.1. Isomerización glucosa-fructosa.....	9
1.3.2. Deshidratación de hexosas a HMF	10
1.3.3. Reacciones Indeseadas	14
1.4. Catálisis Heterogénea	16
1.4.1. Fenómeno de quimisorción	16
1.4.2. Mecanismo de reacciones catalíticas heterogéneas	20
1.4.3. Energía de Activación y Ley de Arrhenius	24
1.4.4. Algunos catalizadores sólidos de interés	25
1.5. Últimos avances en la producción de HMF desde glucosa en medio acuoso	27
2. Hipótesis y Objetivos.....	29
2.1. Hipótesis.....	29

2.2.	Objetivos	29
2.2.1.	Objetivo general.....	29
2.2.2.	Objetivos específicos.....	29
3.	Metodología.....	30
3.1.	Preparación de catalizadores.....	30
3.1.1.	Hidrotalcitas	30
3.1.2.	Carbones activados	30
3.1.3.	Fosofatos de Zirconio.....	31
3.2.	Caracterización de Catalizadores.....	31
3.2.1.	Área superficial y porosidad	31
3.2.2.	Quimisorción de Dióxido de Carbono	32
3.2.3.	TPD de amoníaco y dióxido de carbono	33
3.2.4.	Titulaciones con NaOH al punto de cero carga.....	33
3.3.	Ensayos catalíticos	34
3.4.	Recuperación de los catalizadores.....	37
3.5.	Métodos analíticos.....	37
4.	Resultados y discusión	38
4.1.	Caracterización de catalizadores	38
4.1.1.	Hidrotalcitas	38
4.1.2.	Carbones activados	40
4.1.3.	Fosfatos de zirconio	43
4.2.	Deshidratación de fructosa a HMF	45
4.2.1.	Deshidratación de fructosa sobre fosfatos de zirconio	45

4.2.2.	Mecanismo propuesto para la deshidratación de fructosa sobre fosfatos de zirconio	49
4.2.3.	Efecto de la carga de catalizador y concentración inicial de fructosa	53
4.2.4.	Deshidratación de fructosa sobre carbones activados	55
4.2.5.	Limitaciones de transferencia de materia interna: criterio de Weisz-Prater	56
4.3.	Reacciones de glucosa	57
4.3.1.	Isomerización de glucosa a fructosa sobre hidrotalcitas	57
4.3.2.	Cinética de isomerización de glucosa a fructosa sobre hidrotalcitas.	61
4.3.3.	Deshidratación de glucosa sobre fosfatos de zirconio: cinética y mecanismo propuesto.....	64
4.4.	Reacciones de HMF.....	69
4.5.	Modelo general para el sistema reactivo	72
4.5.1.	Formulación del modelo	72
4.5.2.	Simulación y validación del modelo y pruebas con mezclas de catalizadores	73
4.5.3.	Desactivación de catalizadores	78
5.	Conclusiones	82
	Referencias.....	84

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1. (a) Forma general de un compuesto furánico. (b) Molécula de 5-hidroximetilfurfural.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.2. HMF como plataforma química</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.3:(a) Molécula de α-glucosa en su forma lineal (b) Molécula de α-glucosa en su forma cíclica.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 1.4. Isómeros de fructosa en solución acuosa.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1.5. Mecanismo de deshidratación de hexosas a HMF sin intermediarios cíclicos, propuesto por Anet [45].</i>	<i>11</i>
<i>Figura 1.6. Mecanismo de la reacción de deshidratación de fructosa, vía cíclica [4].....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 1.7. Mapa de reacciones posibles en el sistema.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 1.8. Isotermas de adsorción obtenidas por Gu y Zhu [67] de decilmetilsulfóxido y octilmetilsulfóxido en solución acuosa sobre W-silica y N-silica.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1.9.Diagrama de la energía potencial en función del avance de reacción para una reacción (a) no catalizada (b) catalizada heterogéneamente {Vannice, 2005 #118}.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 1.10.Estructura bilaminar de una hidrotalcita {Tronto, 2013 #226}.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.1. Fotografía del sistema de reacción utilizado para los ensayos catalíticos.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.1. Distribución del tamaño de poros de hidrotalcitas, obtenida mediante desorción de N_2.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.2. TPD de CO_2 sobre HT-430, rampa de desorción de $10^\circ C/min$, hasta $630^\circ C$. Gráfica deconvolucionada</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.3. Distribución de tamaño de poros de carbones activados, obtenida mediante desorción de N_2.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.4. Perfiles de TPD de amoníaco de los catalizadores AC-FA (izquierda) y AC-SA (derecha). Rampa de calentamiento: $5^\circ C/min$</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.5. Distribución de tamaño de poros de fosfatos de zirconio, obtenida mediante desorción de N_2.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.6. Perfiles de TPD de amoníaco de los catalizadores ZrPO-700 (a) y ZrPO (b). Rampa de calentamiento: $5^\circ C/min$.</i>	<i>45</i>

<i>Figura 4.7. Rendimiento de HMF desde fructosa en función del tiempo de reacción sobre ZrPO-700 (izquierda) y ZrPO (derecha). V=210 mL. Masa de catalizador=1,00 g. Masa inicial de fructosa=2,00 g. ..</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.8. Selectividad vs tiempo de reacción sobre catalizadores de zirconio a 135°C. Solvente: Agua destilada 210 mL. Masa de catalizador: 1.00 g. Masa de fructosa: 2.00 g.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.9. Efecto de la temperatura de reacción en la reacción de deshidratación de la fructosa sobre el catalizador ZrPO-700. Evolución de la selectividad de HMF frente a la conversión. V=210 mL. Masa de catalizador: 1,00 g. Masa de carbohidratos: 2,00 g.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.10. Esquema de reacción propuesto para la descomposición de fructosa sobre ZrPO y ZrPO-700. F: fructosa,</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.11. Modelo de pseudo-primer orden ajustado (línea) a los datos experimentales (puntos) de fructosa. Deshidratación sobre ZrPO-700 a 135 °C. Carga de fructosa: 2,00 g. Carga de catalizador: 1,00 g. Disolvente: 210 ml de agua destilada.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.12. Constantes de pseudo-primer orden de reacción de desaparición de fructosa sobre ZrPO-700 a distintas temperaturas contra carga de catalizador. V=210 mL</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.13. Efecto de la concentración inicial de fructosa sobre la velocidad inicial de reacción sobre ZrPO-700 (izquierda) y ZrPO (derecha).</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.14. Conversión de fructosa y rendimiento a HMF en la reacción de deshidratación de fructosa sobre AC-FA (izquierda) y AC-SA (derecha) a 135 °C. Carga de fructosa: 2,00 g. Carga de catalizador: 1,00 g. Disolvente: 210 mL de agua destilada.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.15. Deshidratación de fructosa a 135°C sobre AC-SA y AC-FA. Solvente: Agua destilada 110 mL. Masa de catalizador: 1,00 g. Masa de carbohidratos: 2,00 g.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.16. Perfiles de concentración de glucosa y fructosa para la reacción de isomerización sobre HT_430 a 125°C (izquierda), 135°C (derecha) y 145°C (abajo). Solvente: agua destilada, 210 mL. Masa inicial de glucosa: 2,0 g. Masa de catalizador: 1,0g.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.17. Perfiles de concentración de glucosa y fructosa para la reacción de isomerización sobre HT_430 a 90°C (izquierda) y 100°C (derecha). Solvente: agua destilada, 210 mL. Masa inicial de glucosa: 2,0 g. Masa de catalizador: 1,0g.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.18. Dependencia de la razón fructosa/glucosa en el equilibrio y de la selectividad de carbohidratos en la isomerización glucosa-fructosa sobre hidrotalcitas</i>	<i>61</i>

<i>Figura 4.19. Velocidad inicial de desaparición de glucosa contra concentración inicial de glucosa. Solvente: agua destilada, 210 mL. Masa de catalizador: 1,0g.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.20. Esquema de las reacciones presentes en la isomerización glucosa-fructosa</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.21. Conversión de glucosa y rendimiento a HMF y fructosa para deshidratación de glucosa a 125 ° C sobre ZrPO-700. Solvente: 210 mL agua destilada. Catalizador: 1,00 g. Hidratos de carbono: 2,00 g.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.22. Conversión de glucosa y rendimiento a HMF y fructosa para deshidratación de glucosa a 125 ° C sobre AC-FA. Solvente: 210 mL agua destilada. Catalizador: 1,00 g. Carbohydratos: 2,00 g.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.23. Efecto de la concentración inicial de glucosa sobre la velocidad inicial de reacción sobre ZrPO-700 (izquierda) y ZrPO (derecha).....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.24. Mecanismo propuesto para la producción de HMF desde glucosa.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.25. Perfiles de concentración para el consumo de HMF a 125 °C, 135 °C y 145 °C. 210 mL de agua destilada, 1,00 g de ZrPO-700 y 2,6 g de HMF inicial.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.26. Constantes de pseudo-primer orden para la formación de ácido levulínico a partir de HMF vs el número de sitios ácidos fuertes. Temperatura de reacción: 135°C.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.27. Dependencia de la velocidad de reacción de HMF con la concentración de HMF sobre ZrPO-700 (izquierda) y HT-430 (derecha).....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.28. Simulación de la conversión de la glucosa en función de la selectividad hacia HMF durante un largo periodo de tiempo sobre el catalizador ZrPO-700 a 125, 135 y 145 ° C. Para todos los casos, el volumen de reactivo fue de 210 mL, la masa de glucosa 1,00 g y la masa de ZrPO-700 2,00 g.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.29. Comparación del modelo de predicción con datos experimentales de selectividad hacia HMF desde fructosa (%).</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.30. Simulación de la conversión de la glucosa frente a la selectividad hacia HMF durante un largo periodo de tiempo sobre el catalizador utilizando una mezcla de 0,50 g de HT-430 y 1,00 g de ZrPO-700 como catalizadores a 125, 135 y 145 ° C. Para todos los casos, el volumen de reactivo fue de 210 mL Y la masa de glucosa 2,00 g.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.31. Simulación y resultados experimentales de la reacción de deshidratación de glucosa a distintas temperaturas utilizando una mezcla de 0,50 g de HT-430 y 1,00 g de ZrPO-700 como catalizadores. Para todos los casos, el volumen de reactivo fue de 210 mL Y la masa de glucosa 2,00 g.....</i>	<i>77</i>

Figura 4.32. Simulación y resultados experimentales de la reacción de deshidratación de glucosa a distintas temperaturas utilizando una mezcla de 0,50 g de HT-430 y 1,00 g de ZrPO-700 como catalizadores, incorporando la desactivación de los catalizadores en el modelo. 80



Índice de Tablas

<i>Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas del 5-hidroximetilfurfural</i>	4
<i>Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas de la glucosa y la fructosa</i>	9
<i>Tabla 3.1. Condiciones usadas en los ensayos catalíticos</i>	35
<i>Tabla 3.2. Sustancias detectadas por HPLC y sus tiempos de retención en la columna HiPlex</i>	37
<i>Tabla 4.1. Áreas superficiales y coeficiente C de hidrotalcitas calculados a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno y ecuación BET</i>	38
<i>Tabla 4.2. Áreas superficiales y coeficiente C de carbones activados calculados a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno y ecuación BET</i>	41
<i>Tabla 4.3. Concentración de sitios ácidos y distribución de fuerza de sitios ácidos de carbones activados, medidos por titulación con NaOH y TPD de NH₃</i>	42
<i>Tabla 4.4. Áreas superficiales y coeficiente C de catalizadores de zirconio calculados a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno y ecuación BET</i>	43
<i>Tabla 4.5. Concentración de sitios ácidos y distribución de fuerza de sitios ácidos de catalizadores de zirconio, medidos por titulación con NaOH y TPD de NH₃</i>	44
<i>Tabla 4.6. Velocidades iniciales de desaparición de fructosa sobre catalizadores de zirconio. V=210 mL. Masa de catalizador=1,00 g. Masa inicial de fructosa=2,00 g.</i>	46
<i>Tabla 4.7. Valor de las constantes cinéticas de pseudo primer orden y energías de activación para la deshidratación de fructosa a HMF sobre ZrPO-700</i>	52
<i>Tabla 4.8. Valor de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden y energías de activación para la deshidratación de fructosa a HMF sobre ZrPO</i>	53
<i>Tabla 4.9. Constante cinéticas y de adsorción para la isomerización de glucosa a fructosa sobre hidrotalcita calcinada.</i>	62
<i>Tabla 4.10. Valores estimados de las constantes de equilibrio y cinéticos de pseudo primer orden para la isomerización de glucosa a fructosa sobre ZrPO-700, y su selectividad. Solvente: agua destilada, 210 mL.</i>	68
<i>Tabla 4.11. Valores estimados de las constantes de equilibrio y cinéticos de pseudo primer orden para la isomerización de glucosa a fructosa sobre ZrPO, y su selectividad. Solvente: agua destilada, 210 mL.</i>	68

Tabla 4.12. Constantes cinéticas para la isomerización de glucosa y posterior deshidratación a fructosa sobre ZrPO-700, la velocidad quedó expresada en mol/min..... 69

Tabla 4.13. Desactivación de ZrPO-700 en la reacción de deshidratación de glucosa a distintas temperaturas..... 79

Tabla 4.14. Desactivación de HT-430 en la reacción de isomerización de glucosa a distintas temperaturas 79



1. Marco Teórico

1.1. Introducción

A lo largo del siglo 20, la principal fuente de carbono para la producción de químicos y combustibles necesarios para suplir las necesidades de la sociedad fueron los combustibles fósiles. La abundancia de estos, junto con el desarrollo científico, llevó a la creación de una gran variedad de productos que son imprescindibles en el mundo actual. Sin embargo, el aumento acelerado de la población, junto con el mejoramiento de los estándares de vida ha elevado la demanda por los combustibles fósiles (especialmente en países emergentes como India y China). Se prevé que la demanda de petróleo y energía aumentará en más de un 30% en las próximas dos décadas [1, 2]. Siendo Chile un país un pobre en combustibles fósiles, esta situación genera dependencia política y económica, quedando nuestro país vulnerable a las variaciones del mercado global. Además, el Acuerdo de París ha comprometido a los estados a “lograr que las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero alcancen su punto máximo lo antes posible” [3]. Debido a esto, se hace necesario buscar nuevas fuentes de carbono, ya sea para reemplazar parcial o totalmente el consumo de combustibles fósiles.

La opción de mayor disponibilidad para obtener carbono, además de las fuentes fósiles, es la biomasa. En particular, los carbohidratos (principalmente la glucosa y sus polímeros como la celulosa) se muestran promisorios debido a que constituyen la mayor fuente natural de carbono [4]. En Chile, esta situación representa la oportunidad de disminuir la dependencia de recursos energéticos extranjeros (el año 2016, Chile importó aproximadamente 18 millones de toneladas de hidrocarburos[5]), pasando a ser un país productor de este tipo de recursos. Nuestro país cuenta, en la actualidad, con 2,87 millones de hectáreas de bosque plantado, de las cuales el 95% corresponde a *Pinus radiata* y *Eucalyptus globulus* [6]. Más específicamente, el 84% de estas plantaciones se encuentran en las regiones de Maule, Biobío y Araucanía. Esto convierte a nuestra región como un centro estratégico de desarrollo de productos derivados de la madera.

En Chile se generan grandes volúmenes de corteza de pino. El material proviene del descortezado de los rollizos que abastecen a aserraderos de la zona central y sur del país. Actualmente, este material se usa como combustible en calderas industriales, con un muy bajo valor agregado. El precio

de comercialización es de \$ 4.000/m³ o menor, lo que equivale a US\$ 40/ton (base seca) [7], similar a lo que ocurre con la corteza de Eucaliptus.

La Unidad de Desarrollo Tecnológico de la Universidad de Concepción (UDT) desarrolló un proceso de extracción de componentes polifenólicos de corteza de pino radiata, también conocidos como taninos, el que protegió mediante dos patentes de invención (Patentes N°48761 y N°46359). De igual manera, desarrolló aplicaciones comerciales para estos extractos como reemplazo del fenol en resinas adhesivas del tipo fenol-formaldehído, las que tienen un uso masivo y de alto valor en la fabricación de tableros contrachapados. La tecnología respectiva fue traspasada a la empresa Paneles Arauco S.A.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, una opción atractiva es usar la corteza de pino y eucalipto para transformar la celulosa y hemicelulosa presentes en ellas en carbohidratos, los cuales pueden ser transformados en sustancias de mayor valor agregado. La gran desventaja de los carbohidratos como fuente de carbono es su exceso de oxígeno [4]. Este problema puede ser resuelto de tres formas. La primera es mediante la remoción de moléculas de carbono altamente oxidadas, como CO₂, formaldehído o ácido fórmico. Esto es lo que se hace comúnmente mediante bioreactores de fermentación[8]. La segunda opción para remover el oxígeno es mediante hidrogenólisis o hidrocraqueo. Este método es ampliamente usado en la industria del petróleo para tratar a los hidrocarburos, pero tiene como inconveniente que requiere grandes cantidades de hidrógeno gaseoso, con los costos asociados a ello. La tercera opción, que es la que se estudiará en este trabajo, consiste en deshidratar los carbohidratos (remover una o más moléculas de agua), dando origen a compuestos de gran interés, como los compuestos furánicos y ácidos orgánicos, principalmente ácido fórmico y ácido levulínico.

Los compuestos furánicos son considerados de un alto potencial para la producción de combustibles y químicos refinados. El U.S. Department of Energy (DOE) sitúa a los compuestos furánicos, como el furfural, el ácido 2,5-furandicarboxílico y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) dentro de los 14 compuestos biológicos de mayor interés [9, 10], en los puestos 14, 12 y 11, respectivamente. De los tres compuestos anteriormente mencionados, el HMF cobra gran importancia debido a que es el principal producto de la deshidratación de hexosas como glucosa y fructosa.

Actualmente, los procesos de producción de HMF involucran la deshidratación de hexosas con ácidos inorgánicos fuertes, como HCl o H₂SO₄. Este proceso tiene tres grandes problemas: el impacto

ambiental que causa usar soluciones fuertemente ácidas, los inconvenientes técnicos de usar ácidos fuertes (costo, corrosión de equipos, seguridad, entre otros) y la difícil separación de la mezcla una vez ocurrida la reacción. Debido a esto, en los últimos años se ha comenzado a estudiar la deshidratación de hexosas para producir HMF mediante catálisis heterogénea. La solución propuesta consiste en ocupar catalizadores sólidos en medio acuoso para obtener el HMF a partir de azúcares obtenidos de la corteza de pino.

1.2. Compuestos de interés

1.2.1. 5-hidroximetilfurfural (HMF)

1.2.1.1. Características generales

El 5-hidroximetilfurfural es una molécula orgánica clasificada dentro de los compuestos furánicos, es decir, derivados del furano. Estos compuestos están caracterizados por un anillo de 4 carbonos y un oxígeno tipo éter, con dobles enlaces entre los carbonos 1-3 y 2-4. Al analizar el anillo furánico, podemos observar 4 electrones π en los carbonos y dos más libres sobre el átomo de oxígeno, por lo que los compuestos furánicos cumplen la regla de Hückel y son aromáticos, lo que les confiere gran estabilidad[11]. Estos compuestos han despertado interés en el último tiempo debido a su versatilidad para comportarse como intermediarios en la producción de drogas[12], combustibles, precursores químicos y agentes oxidantes, entre otros. Específicamente, el HMF ha sido postulado como una plataforma química versátil para producir, entre otros, 2,5-dimetilfurano[13], compuesto orgánico que ha sido señalado como el biocombustible del futuro debido a su poder calorífico que asciende a 31,5 MJ/L, similar a la energía contenida en la gasolina comercial, que es de 35 MJ/L, y su número de octano (RON) de 119 [14].

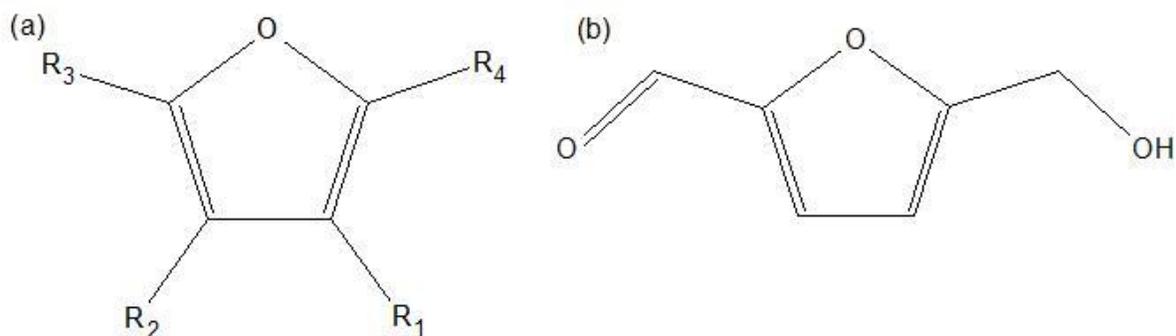


Figura 1.1. (a) Forma general de un compuesto furánico. (b) Molécula de 5-hidroximetilfurfural

El HMF es un sólido en forma de polvo amarillento a temperatura ambiente, altamente soluble en agua y de un aroma característico, similar al de la manzanilla. Es también soluble en la mayoría de los solventes orgánicos apolares, como éter y benceno. Tiene un punto de fusión bajo, por lo que en procesos industriales se puede usar en estado líquido, lo que es ciertamente una ventaja. Como se puede ver en la Figura 1.1(b), el radical 4 es un hidroximetil, lo que genera enlaces de hidrógeno y tiene como consecuencia que el punto de ebullición de este compuesto sea mayor que el de otros furánicos similares como el DMF o el furfural [15]. Fue descrito por primera vez en 1895 y en los últimos años han aumentado notoriamente la cantidad de publicaciones tanto de sobre su producción como sobre sus potenciales usos [4], entre los que destaca la obtención de dimetilfurano (DMF), promisorio biocombustible.

Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas del 5-hidroximetilfurfural

Punto normal de ebullición	114°C
Temperatura normal de fusión	31,5°C
Solubilidad en solventes comunes	Totalmente soluble en agua, metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, N.N-dimetilformamida; parcialmente soluble en éter, benceno y cloroformo, poco soluble en tetracloruro de carbono, muy poco soluble en éter de petróleo
Densidad	1,243 g/mL a 25°C
Temperatura de flasheo	79°C en recipiente cerrado

1.2.1.2. El HMF como plataforma química

Como se ha mencionado, el HMF puede ser utilizado para producir una gran cantidad de productos de alto valor agregado (ver Figura 1.2), algunos de los cuales son obtenidos hoy en día del petróleo o pueden reemplazar a otros obtenidos del petróleo. Los compuestos derivados de HMF que más atención atraen en el contexto global son monómeros para la formación de polímeros, químicos

finos (para industria farmacéutica y agroindustria, entre otros) y, como se ha mencionado, biocombustibles.

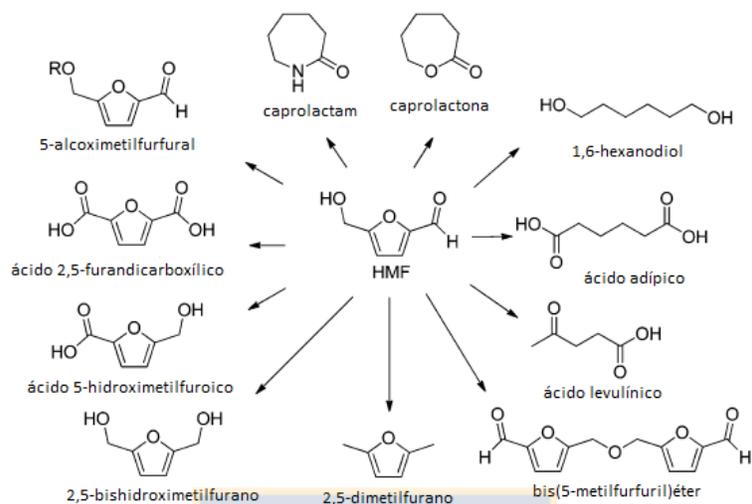


Figura 1.2. HMF como plataforma química

Obtención de monómeros

Varios compuestos con capacidad de polimerización pueden ser obtenidos a partir del HMF. De estos monómeros, el más estudiado es el ácido furandicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés). Este ácido dicarboxílico es obtenido por oxidación de HMF con aire sobre catalizadores de Platino/alúmina o con agentes oxidantes fuertes como HNO_3 . El FDCA puede ser ocupado luego para producir poliésteres de FDCA-etilenglicol [16, 17], cuya aplicación más interesante hasta el momento sería reemplazar el PET en la producción de botellas plásticas[18]. Otros polímeros también han sido producidos a partir de este ácido, como un poliéster de FDCA con dianhidroglucitol, que tiene como particularidad su gran estabilidad térmica [19].

Otro monómero importante que se puede obtener a partir del HMF es el caprolactam, unidad básica del Nylon-6. De Vries et. al. desarrollaron un proceso para pasar de HMF a caprolactam en 7 pasos [20], 3 menos que el proceso actual utilizado para obtener caprolactam a partir de benceno, con un 86% de rendimiento. También se han reportado monómeros como 2-hidroxi-5-vinilfuran y 5-metoxietilfurfural mediante reacción de Wittig, que luego han sido usados para producir polímeros por condensación [4].

Químicos finos

Los compuestos furánicos han sido estudiados como posibles drogas o precursores de drogas debido a la gran capacidad de sustitución del anillo furánico y la estabilidad de éste. Se han probado derivados de HMF como drogas inhibidoras de lipoxigenasa y antagonistas del receptor de histamina H1 [21], productos con actividad antitumoral [22] e inhibidores antibacterianos de RNA polimerasa[23], entre otros.

En otra área, se han producido químicos derivados del HMF para la agroindustria. Por ejemplo, el ácido-5-aminolevulínico es un buen herbicida [24]; mientras que Li et. al. prepararon un análogo de imidacloprida, un insecticida muy usado, mediante reacción de HMF con acetonitrilo [25].

Precursor de combustibles

Existe una amplia variedad de usos para el HMF, además de los ya mencionados. Sin embargo, se ha estudiado más el uso de HMF como precursor de DMF y otros biocombustibles. Zhong et. al. estudiaron el desempeño del DMF como combustible en un motor de gasolina de inyección directa, obteniendo un rendimiento energético (kJ/L, proporcionales a km/L) menor al de la gasolina en sólo un 7%. También, según este mismo estudio, el DMF presentó menores emisiones de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono que la gasolina comercial [26].

Che et. al [27] desarrolló un proceso para obtener 5-etoximetilfurfural (EMF) a partir de HMF con un 84% de rendimiento. El EMF ya se comercializa como aditivo para el petróleo diesel, presentando buenas propiedades de ignición y mezclado, además de un poder calorífico aceptable [28]. Recientemente, Wegenhart [29] desarrolló ciertos procesos para obtener furoínas con alta selectividad a partir de furfural e hidroximetilfurfural. Luego, estas sustancias fueron hidroxidesoxigenadas para obtener alcanos como el n-dodecano, que es un componente del diésel.

1.2.2. Carbohidratos

Tal como se indicó en la Sección 1.1, los carbohidratos son los compuestos orgánicos más abundantes en la naturaleza. Casi todas las plantas y animales sintetizan y metabolizan carbohidratos, utilizándolos para almacenar energía y repartirla entre sus células. Las plantas sintetizan glucosa mediante la *fotosíntesis*, una serie de reacciones complejas que utilizan la energía

del sol como fuente de energía para transformar el dióxido de carbono y el agua en glucosa y oxígeno. Según la cantidad de unidades fundamentales contenidas en ellos, los carbohidratos pueden ser clasificados en *monosacáridos*, *disacáridos* o *polisacáridos* [30].

Los monosacáridos, o *azúcares simples*, son carbohidratos que no se pueden hidrolizar a compuestos más simples. Los más abundantes son la *glucosa* y la *fructosa*. Los disacáridos, por su parte, son carbohidratos que se pueden hidrolizar dando lugar a dos monosacáridos. Ejemplos de estos son la sacarosa (molécula que se hidroliza en una molécula de fructosa y una de glucosa) y la maltosa y celobiosa (disacáridos formados por dos moléculas de glucosa). Los polisacáridos son carbohidratos que se pueden hidrolizar dando muchas unidades de monosacáridos. Los polisacáridos son polímeros naturales *-biopolímeros-* de los carbohidratos. Dentro de los polisacáridos se encuentra el *almidón*, la *celulosa* y la *hemicelulosa*.

1.2.2.1. Glucosa

La glucosa es un monosacárido con fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. Es una hexosa, es decir, contiene 6 átomos de carbono, y es una aldosa, esto es, el grupo carbonilo está en el extremo de la molécula (es un grupo aldehído), tal como se muestra en la Figura 1.3. Es una forma de azúcar que se encuentra libre en las frutas y en la miel. Su rendimiento energético es de 3,75 kilocalorías por cada gramo en condiciones estándar. Es un isómero de la fructosa, con diferente posición relativa de los grupos $-OH$ y $=O$. La glucosa posee dos enantiómeros, la D-glucosa, predominante en la naturaleza, y la L-glucosa, que es muy raramente observada. Cuando se hable de glucosa a lo largo de este texto, se referirá únicamente al enantiómero D-glucosa. En terminología de la industria alimentaria, se la suele denominar “dextrosa” (término procedente de «glucosa dextrorrotatoria»).

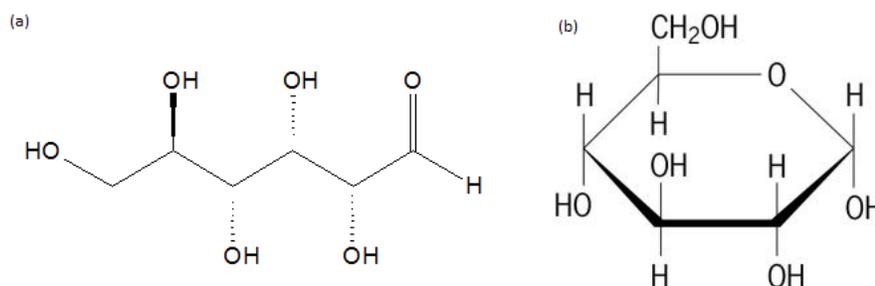


Figura 1.3:(a) Molécula de α -glucosa en su forma lineal (b) Molécula de α -glucosa en su forma cíclica

A temperatura ambiente, la glucosa es un polvo fino blanco. Es altamente soluble en agua y ácido acético, entre otros solventes. La molécula de glucosa puede encontrarse en forma lineal o cíclica, de las cuales, la forma cíclica es la más estable. Existen cuatro isómeros de glucosa en forma cíclica: dos piranosas y dos furanosas. Las dos formas piranosas son más estables, por lo que las formas furanosas prácticamente no se observan. La forma piranosa de la glucosa presenta dos isómeros cis-trans, α -piranosa y β -piranosa, los cuales forman un equilibrio en solución acuosa, en que se encuentran en razón $\alpha:\beta=36:64$.

1.2.2.2. Fructosa

Al igual que la glucosa, la fructosa es un monosacárido, correspondiente a una hexosa. Sin embargo, a diferencia de la glucosa, es una cetosa, es decir, el grupo carbonilo no está ubicado en el extremo de la cadena, si no que en el carbono 2 (corresponde a una cetona). La glucosa y la fructosa son tautómeros (moléculas con la misma fórmula molecular, diferenciadas sólo en la posición de uno de sus grupos funcionales [31]. Al igual que el de la glucosa, su calor de combustión es de 3,75 kilocalorías por gramo.

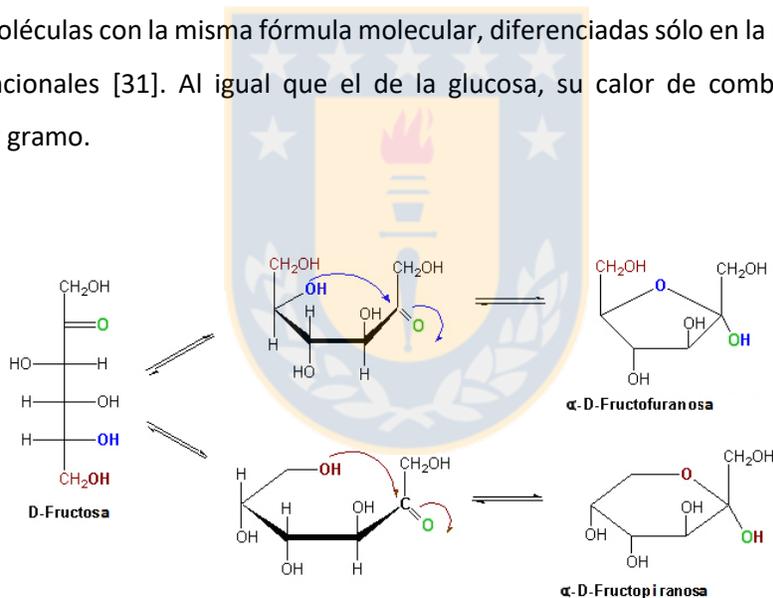


Figura 1.4. Isómeros de fructosa en solución acuosa

A temperatura ambiente, la fructosa es un cristal blanco, inodoro y muy dulce. Es el más soluble en agua de todos los carbohidrato [32]. Al igual que la glucosa, presenta dos enantiómeros, de los cuales la D-fructosa es el que se encuentra en la naturaleza. En solución acuosa, la D-fructosa, forma un equilibrio en que participan la forma lineal de la molécula, una forma cíclica llamada fructopiranosas (cadena de 6 átomos, similar a la glucosa, 70% a temperatura ambiente), otra forma cíclica llamada fructofuranosa (cadena de 5 átomos, 22% a temperatura ambiente) y otras dos formas menos importantes [30], como se puede observar en la Figura 1.4. Esta condición es de

especial importancia, ya que la forma furanosa de la fructosa es la que se puede transformar a 5-hidroximetilfurfural con mejores rendimientos y selectividades [33].

Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas de la glucosa y la fructosa

Propiedad	Glucosa	Fructosa
Número CAS	50-99-7	57-48-7
Fórmula molecular	C ₆ H ₁₂ O ₆	
Masa molar	180.1559 g/mol [34]	
Temperatura normal de fusión	141°C [35] - 150°C [36]	114°C [37]
Solubilidad en agua	909 g/L (25°C)	3.75 kg/L (20°C)
Densidad	1.54 g/mL	1.694 g/mL

1.3. Reacciones Importantes

1.3.1. Isomerización glucosa-fructosa

Como se mencionó en la sección 1.2.2.2, la glucosa y la fructosa son isómeros que difieren en la posición del grupo carbonilo. En solución acuosa, la glucosa puede sufrir una reacción de isomerización para transformarse fructosa. Esta reacción generalmente es catalizada por la enzima *glucosa isomerasa* [38], por bases o por otros catalizadores heterogéneos (como superficies ácidas de Lewis) [39]. Como muestra la ecuación 1, en solución acuosa, la glucosa y la fructosa forman un equilibrio.



Según reporta Moliner y colaboradores [40], a 25°C la constante de equilibrio de esta reacción es aproximadamente 1, lo que quiere decir que, al alcanzar el equilibrio, la glucosa y la fructosa se encuentran a la misma concentración. Esto supone una dificultad operacional para obtener fructosa

a partir de glucosa, ya que el mayor rendimiento que se puede obtener de la reacción (a temperatura ambiente) es de un 50%. Desplazar el equilibrio hacia los productos modificando la temperatura tampoco es, en este caso, efectivo, debido a la baja entalpía de la reacción. Cabe recordar que la relación entre temperatura y constante de equilibrio de una reacción está dada por la ecuación de van't Hoff (2).

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

1.3.2. Deshidratación de hexosas a HMF

1.3.2.1. Mecanismo de la reacción

La deshidratación de monómeros de 6 carbonos catalizada por ácidos es conocida desde hace bastante tiempo. Estas reacciones producen una amplia variedad de productos, entre los que destacan el HMF, el furfural y el ácido levulínico, y subproductos no deseados, principalmente polímeros como las huminas. La forma general de la reacción de deshidratación de las hexosas se muestra en la ecuación 3. Se han propuesto dos vías principales para la deshidratación de hexosas: la vía cíclica [41-43] y la acíclica [43, 44]. No hay certeza aún cuál de ellas es la vía por la cual procede la reacción, ya que existe muy poca evidencia que respalde una u otra.



Vía acíclica

Considera como paso fundamental la isomerización de la aldosa o cetosa a un intermediario llamado 1,2-enediol (ver Figura 1.5). El 1,2-enediol sufre una deshidratación β en el carbono 3 para dar origen a 3-desoxiglucos-2-eno. Éste, a su vez, sufre otra deshidratación β para dar lugar a 3,4-desoxiglucoseno. Finalmente, el 3,4-desoxiglucoseno se cierra mediante la condensación del grupo carbonilo en el carbono 2 con el grupo hidroxilo del carbono 4, cerrando la cadena. Esta última reacción es irreversible debido a la estabilidad del HMF, que es producto del carácter aromático de los anillos furánicos comentado en la sección 1.2.1.

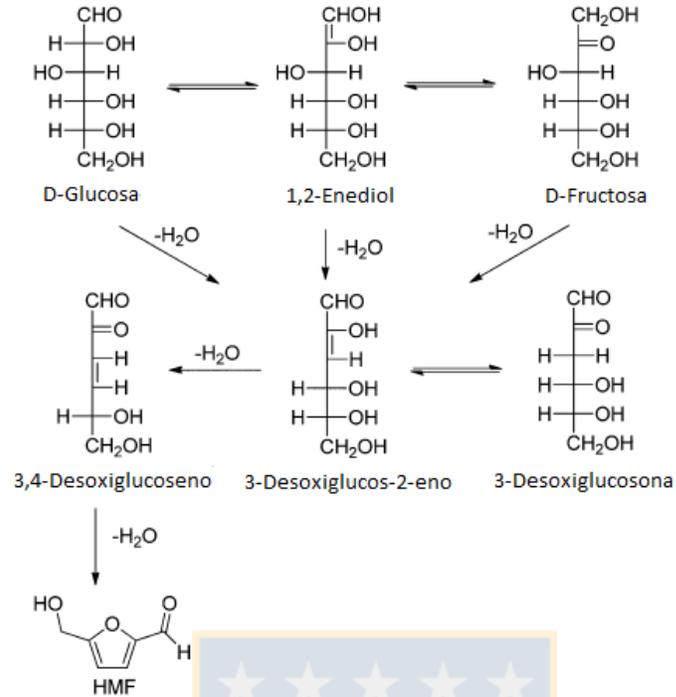


Figura 1.5. Mecanismo de deshidratación de hexosas a HMF sin intermediarios cíclicos, propuesto por Anet [45].

La evidencia de que el mecanismo de reacción ocurre por medio de la vía acíclica está constituida por la observación de 3-desoxiglucosona (un isómero que se encuentra en equilibrio con 3-desoxiglucos-2-eno) durante la deshidratación de fructosa a HMF [45] y por el experimento de Jadhav y colaboradores [46], en el que la deshidratación de 3-desoxiglucos-2-eno a HMF mostró velocidades significativamente más altas que la deshidratación de fructosa, por lo que debe ser considerado un posible intermediario en la reacción.

Vía cíclica

La vía cíclica, por su parte, considera que la reacción parte de la fructofuranosa. Tal como se explicó en la sección 1.2.2.2, la fructofuranosa representa sólo el 22% de la fructosa en el equilibrio en medio acuoso. Sin embargo, al convertirse la fructofuranosa en otras sustancias, se desplaza el equilibrio hacia ésta (principio de Le Chatelier), por lo que esto no representa una limitación para la reacción. Se cree que la primera etapa de la reacción corresponde a la deshidratación del hemiacetal en el carbono 2, formando un catión carbenio ternario. Luego, tienen origen dos deshidrataciones β en el anillo para formar el HMF (como se puede ver en la Figura 1.6).

Solventes

Como ocurre con la mayoría de las reacciones en que están involucrados los carbohidratos, las primeras investigaciones sobre deshidratación de hexosas se realizaron en medio acuoso [51, 52]. Aprovechando la solubilidad de los monosacáridos en agua y la facilidad de trabajar con ella, se realizaron las primeras reacciones de forma homogénea. La acidez del agua (que aumenta fuertemente con la temperatura) cataliza la reacción. Sin embargo, realizar la reacción en agua puede presentar problemas de selectividad, ya que la molécula de HMF puede rehidratarse para dar origen a moléculas más pequeñas como el ácido levulínico y el ácido fórmico [52]. Además, en medio acuoso algunos catalizadores sólidos pierden fuertemente su actividad, debido a que su hidrofiliidad puede producir que la cobertura de sus sitios esté dominada por el agua.

En los últimos años, ha generado gran interés el uso de solventes orgánicos polares como medio para la reacción y el uso de líquidos iónicos. Uno de los solventes orgánicos más usados ha sido el dimetilsulfóxido (DMSO). En estos estudios, se han reportado rendimientos de HMF que van desde el 22% [53] hasta el 92% [54] en ausencia de catalizadores heterogéneos. Con el uso de cloruro de lantano(III) como catalizador homogéneo se llegó a un rendimiento de 95% [55] en 4 horas de reacción, con 100% de selectividad. Todos estos resultados se han obtenido comenzando la reacción desde fructosa. No obstante sus probadas cualidades como solvente para la deshidratación de fructosa, el DMSO presenta problemas para llevar el proceso a escala industrial, como son su alto costo (~US\$2/kg) y la probable implicancia en problemas para salud, ya que la molécula de DMSO penetra fácilmente en la piel, pudiendo arrastrar con ella diversas sustancias [56]. Similar situación ocurre con los líquidos iónicos, aunque han probado funcionar bien como solvente para la reacción [57, 58], algunas de sus propiedades, como su elevada viscosidad y su alto costo, han dificultado su utilización en procesos industriales.

Catalizadores

Como se explicó en la sección 1.3.2.1, la deshidratación de hexosas es catalizada por ácidos. Las primeras experiencias en la obtención de HMF se realizaron utilizando catalizadores ácidos homogéneos en medio acuoso. Utilizando ácidos orgánicos y minerales como fórmico, sulfúrico y clorhídrico (entre otros), se obtuvieron rendimientos de hasta un 68%, con selectividades cercanas al 80% [4]. Los catalizadores homogéneos presentan ciertas ventajas como su costo y el amplio conocimiento que se tiene de ellos. Sin embargo, presentan algunas desventajas importantes si se

quiere llevar el proceso a escala industrial. Su dificultad para separarlos de la mezcla reactiva al finalizar la reacción, baja posibilidad de ser reutilizados y sus propiedades corrosivas motivaron a los investigadores a buscar otras alternativas. Además, se debe considerar que la isomerización de glucosa a fructosa, como se menciona en la sección 1.3.1, se realiza bajo la intervención de catalizadores básicos. En un medio homogéneo, es imposible poseer ácidos y bases al mismo tiempo, debido a la neutralización que sufrirían éstos. Esto obliga a realizar la reacción desde glucosa en dos etapas, lo que limita el rendimiento debido al equilibrio químico explicado también en la sección 1.3.1.

Los catalizadores sólidos pueden resolver algunos de los problemas de los catalizadores homogéneos mencionados. Debido a esto, su uso en la reacción objetivo de este estudio ha suscitado gran interés desde la década de los '90 [59]. Desde ese momento, se han estudiado variados catalizadores sólidos ácidos, desde resinas comerciales de intercambio iónico hasta ácidos y sales insolubles. En la literatura, se pueden encontrar resultados interesantes, como la selectividad del 98% hacia la formación de HMF a sólo 100°C por Armaroli y colaboradores [60] utilizando ácido níobico pretratado con ácido fosfórico, o resultados similares mostrados en el mismo estudio usando $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Si bien estos resultados son prometedores, los catalizadores mostraron problemas de estabilidad, y la selectividad de HMF en experimentos a tiempos de residencia mayores se redujo drásticamente. Un catalizador sólido ácido especialmente prometedor es fosfato ácido de zirconio, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, que ha mostrado, además de buena selectividad y actividad a moderadas temperaturas, una elevada estabilidad.

Finalmente, cabe destacar el estudio de Wang y colaboradores [61], cuyas simulaciones moleculares permitieron determinar una relación entre la hidrofiliidad del catalizador sólido ácido para la deshidratación de fructosa y la posible selectividad que se pudiera obtener con él. Según demostraron estos autores, un catalizador más hidrofóbico mejora la selectividad de HMF en la reacción al evitar la rehidratación de HMF a otros productos [33]. De este estudio surge la idea de usar soportes hidrofóbicos y funcionalizarlos. Un material comúnmente usado como soporte catalítico, hidrofóbico, fácil de funcionalizar y económico es el carbón activado.

1.3.3. Reacciones Indeseadas

Inconvenientemente, tanto la isomerización de glucosa a fructosa como la deshidratación de fructosa a HMF presentan varias reacciones secundarias que ocurren en las mismas condiciones. A

continuación, se describen las principales reacciones indeseadas que pueden ocurrir en las condiciones experimentales de este estudio. La Figura 1.7 es un esquema de las principales reacciones que pueden aparecer en el sistema.

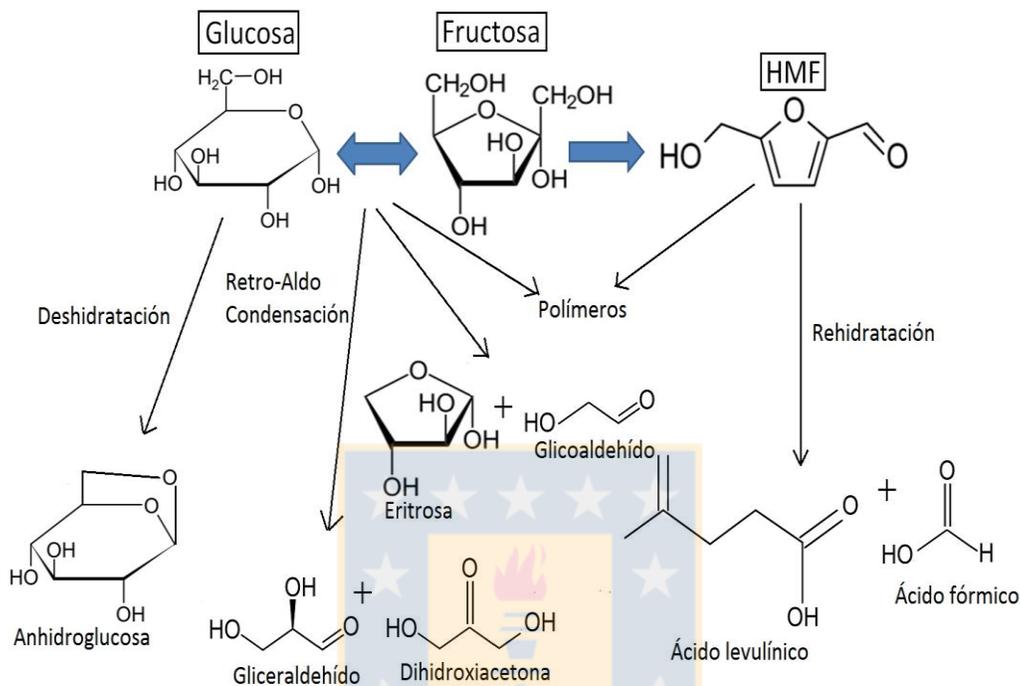


Figura 1.7. Mapa de reacciones posibles en el sistema.

1.3.3.1. Degradación de glucosa a anhidroglucosa

Al igual que la fructosa, la glucosa también puede sufrir una reacción de deshidratación en medio ácido o sobre catalizadores ácidos. Ésta, sin embargo, puede producir bajas cantidades de HMF y su producto principal es la 1,6-dianhidroglucosa (AHG). La aparición de esta sustancia también puede ocurrir al realizar la reacción de deshidratación desde fructosa, debido a que a altas temperaturas también ocurre cierto grado de isomerización de fructosa a glucosa [60].



1.3.3.2. Condensación aldólica reversa

Una condensación aldólica es una reacción química orgánica donde, en medio básico, un ion enolato, o vía enol si el medio es ácido, reacciona con un grupo carbonilo para dar lugar a un β -hidroxialdehído (aldol) o una β -hidroxicetona [30]. La reacción también puede ocurrir de forma inversa, en la que un β -hidroxialdehído (como la glucosa) o una β -hidroxicetona (como la fructosa) se descomponen para dar, en este caso, eritrosa y glicolaldehído [62].

1.3.3.3. Rehidratación de HMF y formación de polímeros

En las mismas condiciones en las que la fructosa se deshidrata a HMF, éste se puede rehidratar para dar origen a ácido levulínico (AL) y ácido fórmico (AF)[63] (ecuación 5). Esta reacción también es catalizada por ácidos y, al parecer, se ve favorecida por bajas temperaturas y altas concentraciones de ácido [52]. Otra reacción que se puede dar en medio ácido es la polimerización del HMF para dar origen a polímeros solubles y huminos [64]. Los huminos son principalmente problemáticos, dado que además de ser productos indeseados, pueden envenenar los catalizadores.



1.4. Catálisis Heterogénea

En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra, generalmente, en fase sólida, mientras que la reacción ocurre en fase líquida o gaseosa. Para que el catalizador pueda interactuar con los reactivos, es necesario que éstos se unan químicamente a la superficie del catalizador, en un fenómeno llamado *adsorción química* o *quimisorción*.

1.4.1. Fenómeno de quimisorción

La quimisorción es un fenómeno superficial en el que las cargas libres de una superficie (generalmente metálica) forman enlaces químicos con los electrones de una especie en estado gaseoso, líquido o acuoso llamada adsorbato. De esta forma, el adsorbato queda fuertemente unido a la superficie del adsorbente [65]. Este fenómeno causa un descenso en la energía potencial de la

especie adsorbida y, lo que es más interesante, puede causar el descenso en la energía química de los complejos activados de determinadas reacciones, lo que constituye la base de la catálisis.

Cuando una especie se adsorbe sobre un catalizador, se forma un equilibrio químico entre la especie adsorbida y la especie en la fase fluida. En líneas generales, una mayor concentración del adsorbato en el fluido implica una mayor cantidad de especie adsorbida; sin embargo, en fase líquida, la relación muy rara vez es lineal y depende de las características físicas y químicas del solvente, soluto y adsorbente: polaridad, grupos funcionales, factores estéricos (tamaño y forma de moléculas). La relación entre la cantidad de la especie adsorbida y la especie disuelta a una temperatura determinada se describe mediante una *isoterma de adsorción*. A continuación, se describirán dos de las isotermas de adsorción más comunes que se pueden encontrar en fenómenos de adsorción en fase líquida.

1.4.1.1. Isotermas tipo L o de Langmuir

Las isotermas tipo L son las más comunes, tanto en adsorción de gases como de líquidos. En estos casos, se forma un equilibrio entre el soluto disuelto, los sitios vacíos y la especie adsorbida sobre el catalizador. Este equilibrio, para una especie A cualquiera, se puede expresar mediante la ecuación 6, y su constante respectiva, mediante la ecuación 7.



$$K_A = \frac{[A *]}{[A][*]} \quad (7)$$

Donde A representa la especie disuelta, * representa un sitio vacío del catalizador y A* representa la especie adsorbida sobre un sitio del catalizador. Al efectuar un balance de los sitios presentes en el catalizador suponiendo que A es la única especie adsorbida, se tiene que:

$$L = * + A * \quad (8)$$

Donde L es la cantidad total de sitios presentes en el catalizador. Combinando las ecuaciones 7 y 8, se llega a la expresión:

$$[A^*] = \frac{K_A[A] \times L}{1 + K_A[A]} \quad (9)$$

O, en su forma análoga,

$$\theta_A = \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A]} \quad (10)$$

Donde θ_A corresponde a la cobertura de la superficie del catalizador por la especie A, es decir, la fracción total de sitios que están ocupados por la especie A.

Giles y colaboradores [66] explican que los factores que determinan esta isoterma de adsorción son:

1. El soluto y el solvente no compiten por los sitios del catalizador. Sólo el soluto se adsorbe, mientras que el solvente no tiene afinidad por la superficie. Esto se da, por ejemplo, cuando el soluto es polar, el solvente apolar y la superficie sólida es polar. Un ejemplo esto es la adsorción de fenol disuelto en benceno sobre alúmina.
2. El soluto, generalmente, se adsorbe de forma plana sobre el catalizador.
3. Obviamente, una mayor cobertura de la especie sobre el catalizador dificulta la adsorción de más soluto.

1.4.1.2. Isotermas tipo S o de adsorción cooperativa

Menos común que la isoterma de Langmuir es la isoterma tipo S. Para que ésta se observe, tres condiciones son esenciales:

1. El soluto a adsorber debe ser *monofuncional*. Giles y colaboradores [66] definen esta característica como “una molécula de tamaño relativamente grande con un grupo funcional sólo en un extremo”. Un ejemplo es el fenol.
2. El soluto posee una atracción intermolecular moderada, lo que hace que se ordene de forma vertical en un arreglo regular en la capa adsorbida. Esta atracción intermolecular produce que la cobertura de sitios por parte de una especie A favorezca la adsorción de más soluto, por lo que la isoterma tiene una pendiente que va en aumento (hasta cierto punto).
3. El solvente compite con el soluto por los sitios de adsorción.

Si no se cumple alguna de estas condiciones, la isoterma obtenida será de tipo L. Hay que considerar que el aumento de la pendiente de la isoterma se produce hasta que la cobertura es tan alta que se dificulta el acceso del soluto a los sitios del catalizador. En este punto, se produce una inflexión en la curva y la pendiente comienza a disminuir hasta llegar a 0, tal como ocurre en la isoterma de Langmuir. La ecuación 11 representa la cobertura de la especie A sobre una superficie con estas características.

$$\theta_A = \frac{K_A [A]^n}{1 + K_A [A]^n} \quad (11)$$

Donde n es un parámetro que depende de la atracción intermolecular y es llamado “número de agregación de hemimicela”. Mientras mayor sea la atracción intermolecular del soluto en comparación con las fuerzas soluto-solvente, mayor será el valor del parámetro n , el cual siempre tiene un valor mayor que 1. Es importante recalcar que la constante K_A de la ecuación 11 no es una constante de equilibrio propiamente tal, sino que un parámetro de adsorción. Cuando una especie se adsorbe siguiendo una isoterma tipo S, no se rige por un equilibrio termodinámico.

Este tipo de isotermas ocurre en la adsorción de compuestos polares disueltos en solventes polares sobre superficies también polares. Por ejemplo, Gu y Zhu [67] estudiaron las isotermas de adsorción de soluciones acuosas de surfactantes no iónicos sobre gel de sílice. Sus resultados se resumen en la Figura 1.8, donde se puede observar claramente que se forma una isoterma S.

Si bien no se ha encontrado en la literatura información sobre el tipo de isoterma de adsorción que presentan la glucosa en sitios básicos y fructosa en sitios ácidos en medio acuoso, sus características (un grupo funcional dominante, el carbonilo, de tamaño relativamente grande) y la polaridad del agua y de los sitios ácidos indican que una isoterma de tipo S es probable para este caso.

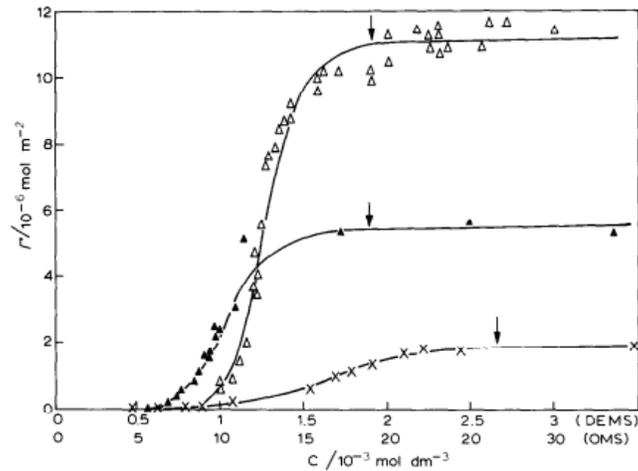


Figura 1.8. Isothermas de adsorción obtenidas por Gu y Zhu [67] de decilmethylsulfóxido y octilmethylsulfóxido en solución acuosa sobre W-silica y N-silica.

1.4.2. Mecanismo de reacciones catalíticas heterogéneas

1.4.2.1. Pasos de una reacción catalítica heterogénea

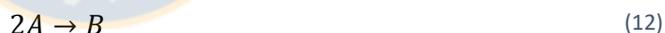
Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende una secuencia de 7 pasos consecutivos que se nombran a continuación:

1. Difusión de los reactivos desde el seno del fluido a la superficie externa del catalizador (por ejemplo: pellet).
2. Difusión del reactante desde la superficie externa hacia la vecindad de la superficie catalítica interna (poros).
3. Adsorción del reactante sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre el catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros del pellet hacia la superficie externa.
7. Difusión de los productos hacia el seno del fluido.

En un estudio catalítico interesa, sobre todo, centrarse en las etapas 3, 4 y 5, que corresponden a la reacción propiamente tal. Para comprobar que los efectos difusionales de las otras etapas no afectan la velocidad de reacción medida, se llevan a cabo dos tests. Para asegurar que no hay problemas de difusión externa, se realiza la reacción usando distintos flujos volumétricos a igual tiempo espacial (en reactores continuos) y distintas agitaciones (en reactores batch). Para verificar la ausencia de problemas de difusión interna, generalmente se usa el criterio de Weisz-Prater. Sin embargo, como menciona Vannice [68], su cálculo es complicado de realizar en fase líquida, debido a la dificultad de calcular difusividad del soluto y su concentración en la entrada del poro. Una prueba recomendada por el mismo autor que puede reemplazar el criterio de Weisz-Prater es la técnica de Madon-Boudart, ésta consiste en hacer la reacción sobre un catalizador que tenga la misma estructura, pero distinta cantidad de sitios activos. Si la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de sitios activos, la reacción está dominada por la cinética de reacción y no existen problemas de transferencia de materia.

1.4.2.2. Modelos de mecanismos de reacciones en superficie y leyes de velocidad

Una vez que se ha logrado asegurar que la reacción está controlada por la fase de reacción superficial, se pueden usar los datos para determinar una ley de velocidad y un modelo cinético, y llegar hasta un mecanismo de reacción de ser necesario. Por ejemplo, se puede considerar la reacción:



Que ocurre en la superficie de un catalizador. Las etapas de la reacción serían, entonces:

1. Adsorción de A sobre la superficie del catalizador: $A + * \rightarrow A^*$
2. Reacción de la especie A adsorbida sobre la superficie del catalizador, para dar la especie B adsorbida: $2A^* \rightarrow B^*$
3. Desorción de la especie B desde la superficie del catalizador: $B^* \rightarrow B + *$

Se debe definir un concepto fundamental para los estudios catalíticos: el “paso determinante de velocidad” o “etapa limitante” (RDS). Corresponde a la etapa del mecanismo más lenta (órdenes de magnitud más lenta) y es la que define la velocidad de la reacción. Comparado con esta etapa, las otras se pueden considerar “cuasiequilibradas”, es decir, transcurren tan rápido en comparación a

la RDS que alcanzan el equilibrio antes de que ésta se alcance a completar. Como convención, una etapa cuasiequilibrada se simboliza con:



No confundir con el símbolo de una ecuación reversible,



Volviendo a la ecuación ejemplo, si se supone que el RDS es la reacción superficial, el mecanismo puede ser escrito como:



La velocidad de reacción dependerá entonces de la concentración de la especie A adsorbida elevada al cuadrado. Como el fenómeno está ocurriendo sobre una superficie, la concentración puede ser expresada en términos de cobertura y cantidad total de sitios. Así, la ecuación cinética que describe la velocidad de reacción estará dada por:

$$r_A [\text{mol/s}] = k \times L \times \theta_A^2 \quad (14)$$

En esta ecuación, k tendría unidades de s⁻¹ (ya que la cantidad de sitios puede presentarse en forma de moles o milimoles) y la cobertura puede ser relacionada con la concentración de la especie A en el fluido según lo explicado en la sección 1.4.1. Si no se tiene certeza de la cantidad de sitios que tiene el catalizador, la velocidad se puede expresar en términos de la masa de catalizador, de la forma:

$$r_A [\text{mol/s}] = k' \times m \times \theta_A^2 \quad (15)$$

$$r_A' = k' \times \theta_A^2 \quad (16)$$

En este caso, k' tiene unidades de mol/(g*s) y m corresponde a la masa de catalizador en la reacción. Es claro que r_A' corresponde a la velocidad de reacción por gramo de catalizador.

También se puede expresar la “turnover frequency” (TOF), que corresponde a la cantidad de moléculas de A que reaccionan por sitio por segundo. En este caso,

$$TOF = k \times \theta_A^2 \quad (17)$$

Notar que

$$TOF = \frac{r_A}{L} \quad (18)$$

1.4.2.3. Aplicación de modelos cinéticos a reactores químicos y método de velocidades iniciales

En un reactor por lotes o batch en el que se realiza una reacción catalítica heterogénea, se puede realizar un balance de materia de cualquier reactivo o producto. Por ejemplo, si se toma la reacción de la ecuación 12 y se realiza un balance de moles de A en el reactor,

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A \quad (19)$$

Reemplazando con la ecuación 14, se obtiene:

$$\frac{dN_A}{dt} = k \times L \times \theta_A^2 \quad (20)$$

Se supondrá ahora que la especie A se adsorbe sobre el catalizador siguiendo una isoterma de tipo Langmuir. En el inicio de la reacción sólo la especie A que puede adsorberse sobre el catalizador y, además, se conoce la concentración de esta especie en el sistema. La derivada de la cantidad de moles de A con respecto al tiempo puede ser obtenida mediante la medición de concentración de A en el tiempo (ajustando una curva y obteniendo la derivada en el origen, por ejemplo). Siguiendo estas consideraciones, y reemplazando la cobertura en la ecuación 11, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{t=0} = k \times L \times \left(\frac{K_A [A]_{t=0}}{1 + K_A [A]_{t=0}}\right)^2 \quad (21)$$

Este mismo tratamiento se puede realizar independiente del orden de la reacción. En este caso, no se sabía de forma preliminar cuál es el orden de las reacciones del sistema, sin embargo, la forma general de la ecuación 21 se aplica a cualquier caso.

1.4.3. Energía de Activación y Ley de Arrhenius

Según la teoría del estado de transición (TST), para que una molécula reaccione debe alcanzar un máximo de energía que le permita alcanzar el estado de *complejo activado*. Esta barrera energética se llama *energía de activación* y está relacionada con la fuerza repulsiva que deben vencer las moléculas para combinarse entre ellas y con la deslocalización electrónica necesaria para romper enlaces químicos y formar nuevos [68]. Una vez que se alcanza el complejo activado, la molécula sigue la ruta de menor energía que la lleve hasta el producto. Un catalizador aumenta la velocidad de una reacción química disminuyendo la energía de activación y permitiendo que más moléculas alcancen el complejo activado. La relación entre la energía de activación y la constante cinética de una reacción está dada por la ley de Arrhenius, ecuación 22.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (22)$$

Donde k_0 corresponde a una constante llamada *factor de frecuencia*, que depende de la naturaleza de las moléculas que reaccionan y proviene de la mecánica estadística. El término E corresponde a la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Como se puede observar de la ecuación 22, la constante cinética aumenta con la temperatura y disminuye con la energía de activación. Al linealizar esta ecuación, se obtiene:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T} \quad (23)$$

Si, a partir de un set de datos experimentales, se grafica el logaritmo natural de la constante cinética a distintas temperaturas contra el recíproco de la temperatura, se puede obtener el valor del factor de frecuencia del intercepto de la gráfica y el valor de la energía de activación de la pendiente. Se mencionó anteriormente que un catalizador aumenta la velocidad de una reacción disminuyendo

su energía de activación, lo que se logra debido a que el complejo activado adsorbido tiene una menor energía potencial que su homólogo sin adsorber. La Figura 1.9 esquematiza este proceso.

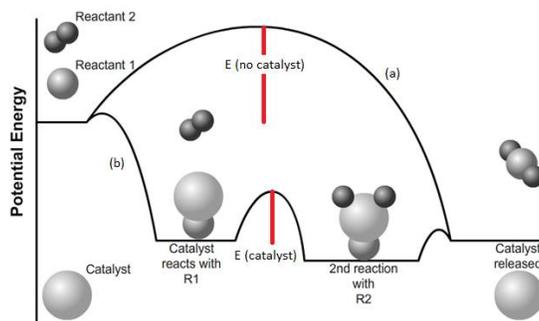


Figura 1.9. Diagrama de la energía potencial en función del avance de reacción para una reacción (a) no catalizada (b) catalizada heterogéneamente [68].

1.4.4. Algunos catalizadores sólidos de interés

1.4.4.1. Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas forman parte del grupo de materiales compuestos por un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio que pueden ser encontrados en la naturaleza en forma de capas foliadas. Fueron descubiertas en Suecia en 1842 y están dentro de la clasificación de los minerales llamados “arcillas aniónicas”. Su fórmula exacta es $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [69], sin embargo, pueden cambiar los átomos de magnesio por otros divalentes y los de aluminio por otros trivalentes, incluso el carbonato puede ser reemplazado por otro anión para dar origen a compuestos similares (hydrotalcite-like compounds). La estructura de las hidrotalcitas es similar a la de las brucitas, $Mg(OH)_2$, donde el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilos. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales (ver Figura 1.10).

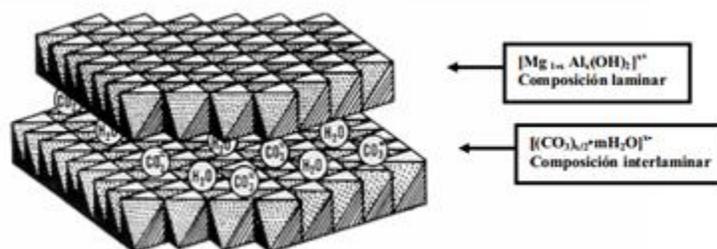


Figura 1.10. Estructura bilaminar de una hidrotalcita [70]

Las hidrotalcitas han sido utilizadas como catalizadores básicos durante las últimas décadas. Para aumentar las propiedades básicas y el área superficial de las hidrotalcitas, éstas pueden ser sometidas a un proceso de activación térmica o calcinación [71]. También pueden ser posteriormente rehidratadas. Las propiedades más interesantes de las hidrotalcitas calcinadas son:

1. Alta área superficial
2. Propiedades básicas, lo que es de gran interés en este estudio (ver sección 1.3.1).
3. Formación de óxidos metálicos con tamaños de cristal pequeños, estables al tratamiento térmico, que luego pueden ser reducidos a cristales metálicos.
4. “Efecto memoria”, es decir, la capacidad de reconstruir la estructura de la hidrotalcita original (antes de la calcinación) cuando se pone en contacto con una solución acuosa que contenga los aniones necesarios.

1.4.4.2. Carbones activados

El término “carbón activado” se refiere a una familia de materiales carbonáceos cristalinos y con una alta porosidad. Son de alto interés en catálisis heterogénea debido a su alta área superficial, que puede llegar incluso a 3000 m²/g [72], y su capacidad de funcionalización. En los poros de un carbón activado se puede incorporar grupos funcionales orgánicos, minerales y partículas metálicas, lo que les da gran atractivo como soporte catalítico [73].

La impregnación con ácidos para obtener carbones activados con esta propiedad ha sido ampliamente estudiada. Los ácidos más usados para la impregnación son el ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Un ácido del que no se dispone de información de literaria de experiencias previas de su uso para la impregnación es el ácido fórmico. Sin embargo, el hecho de que sea el más fuerte de los ácidos orgánicos y la afinidad que presenta este ácido por el carbón activado [74] motivan a estudiarlo como agente de impregnación ácida.

1.4.4.3. Fosfatos de zirconio

Los fosfatos de zirconio constituyen un grupo interesante de catalizadores sólidos ácidos ya que distintas formas cristalinas de estos materiales presentan una amplia variedad de tipos de sitios y resulta fácil hacer la transformación entre una fase y otra mediante procesos térmicos [75]. Las fases cristalinas de los fosfatos de zirconio más comunes y estudiadas son: α -orto-hidrógenofosfato de

zirconio monohidrato (α -Zr(HPO₄)₂ * H₂O), α -pirofosfato de zirconio laminar (α -ZrP₂O₇), γ -ortohidrógenofosfato de zirconio dihidrato (γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)*2 H₂O) y pirofosfato de zirconio cúbico (C-ZrP₂O₇). Estas diferentes fases tienen distintas distribuciones de sitios ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis y de distinta fuerza ácida [76], como ha sido determinado estudios mediante estudios de espectroscopia IR de piridina adsorbida [77].

1.5. Últimos avances en la producción de HMF desde glucosa en medio acuoso

En los últimos años, se han hecho algunas aproximaciones al mecanismo de la deshidratación de glucosa a HMF en medio acuoso. El estudio computacional de Zhou y colaboradores [78], predice que la deshidratación directa de glucosa a HMF en medio acuoso es muy poco probable, al poseer esta una alta energía de activación (más de 250 kJ/mol), en comparación con la isomerización de glucosa a fructosa, que posee una energía de activación del orden de los 100 kJ/mol.

Por su parte, Yabushita y colaboradores [79] estudiaron los pares Lewis- Brønsted para producir, sobre un mismo catalizador, la reacción de isomerización de glucosa a fructosa y de deshidratación de fructosa a HMF, alcanzando un 64% de rendimiento de HMF desde glucosa sobre un catalizador complejo metálico-orgánico. Sin embargo, no estudian la cinética de los pasos de las reacciones involucradas, y llegan a los resultados mediante prueba y error de condiciones, no mediante la optimización de un modelo cinético.

Siguiendo una línea similar, pero adentrándose un poco más en el mecanismo de la reacción, Weiqi y Shubin [80] estudian la deshidratación de glucosa a HMF y su posterior rehidratación a ácido levulínico en medio acuoso, utilizando como catalizadores homogéneos cloruro de cromo (III) (ácido de Lewis) y ácido fosfórico (ácido de Brønsted). Ajustan un sistema de primer orden en el que suponen sólo dos pasos de reacción: deshidratación de glucosa a HMF y rehidratación de HMF a ácido levulínico. Su modelo logra predecir de forma correcta el rendimiento de ácido levulínico, pero falla al comparar las concentraciones de HMF calculadas con el modelo con las obtenidas experimentalmente.

Si bien los estudios publicados en el último tiempo han ayudado a comprender de mejor manera el sistema reactivo de interés de interés, aún no se determina de forma detallada el mecanismo ni los parámetros cinéticos de éste. Siendo éstos necesarios para poder diseñar procesos industriales

(desde el dimensionamiento de reactores hasta el cálculo de costos), es que éste estudio pretende ahondar en el sistema para comprenderlo a cabalidad, y de esta forma poder calcular las condiciones que optimicen el proceso de producción de HMF.



2. Hipótesis y Objetivos

2.1. Hipótesis

Es posible desarrollar un proceso catalítico heterogéneo para producir HMF a partir de glucosa proveniente de corteza de pino, en agua como solvente, con elevado rendimiento y selectividad. Esto se puede lograr combinando catalizadores básicos o ácidos de Lewis para la etapa de isomerización de glucosa a fructosa y ácidos para la etapa de deshidratación de fructosa a HMF, aprovechando el principio de Le Chatelier.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Desarrollar un proceso para la producción eficiente de HMF a partir de glucosa, maximizando la selectividad y rendimiento de HMF variando parámetros como concentración de reactivos y catalizador, temperatura, tiempo de reacción y acidez o basicidad de los catalizadores.

2.2.2. Objetivos específicos

1. Dilucidar el mecanismo del sistema reactivo mediante el cual la glucosa se deshidrata para producir HMF.
2. Obtener una ley cinética y parámetros cinéticos (constante de velocidad, energía de activación) para la isomerización de glucosa a fructosa sobre catalizadores básicos y para la deshidratación de fructosa a HMF sobre catalizadores ácidos.
3. Obtener una ley cinética y parámetros cinéticos (constante de velocidad, energía de activación) para la deshidratación de fructosa a HMF sobre catalizadores ácidos.
4. Estudiar el efecto de las propiedades físicas y químicas (tipo de sitios) sobre la selectividad y el rendimiento de la reacción principal.
5. Obtener las condiciones que permitan la máxima selectividad y rendimiento de HMF a partir de glucosa utilizando los catalizadores seleccionados a partir del trabajo realizado en el cumplimiento de los objetivos anteriores.

3. Metodología

3.1. Preparación de catalizadores

3.1.1. Hidrotalcitas

Hidrotalcitas comerciales de fórmula conocida fueron obtenidas de la empresa Sigma-Aldrich. Éstas tienen un 99% de pureza y su fórmula molecular es $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 4H_2O$. En la literatura, se puede encontrar que las propiedades de la hidrotalcita calcinada, tales como el área superficial, la distribución y cantidad de sitios básicos dependen fuertemente de la temperatura de calcinación [71]. En este caso, la calcinación se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de Yu y colaboradores. [81]. Este consiste en calentar la muestra desde temperatura ambiente en atmósfera de aire con una rampa de 5°C/min hasta 430°C, y luego mantener esa temperatura por 2,5 horas. La rehidratación se realizó en agua destilada a 60°C, bajo una agitación fuerte (300-400 rpm) en atmósfera inerte de nitrógeno.

En los ensayos y para todo efecto de este trabajo, la hidrotalcita comercial sin tratar fue llamada HT y la hidrotalcita calcinada a 430 °C fue llamada HT-430.

3.1.2. Carbones activados

Se usó carbón activado comercial de la empresa *Pittsburgh Activated Carbon Co.* Las características de este carbón activado fueron determinadas mediante análisis experimentales, ya que no se poseía la hoja de especificaciones del material. Para darle el carácter de catalizador ácido, se realizó una impregnación con ácidos sulfúrico y fórmico. Ésta se llevó a cabo siguiendo el método indicado por Onda y colaboradores [82]. En una impregnación típica, se agregaron 5 g de carbón activado a 100 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) o ácido fórmico concentrado (98%) en un reactor de teflón. Con agitación constante, se llevó la mezcla hasta 150°C y se mantuvo en esa temperatura por 16 horas. Una vez finalizada la impregnación, se filtró el carbón y se lavó con 3 litros de agua destilada a 80°C para eliminar las impurezas como iones sulfato y formiato, lo cual fue comprobado midiendo la conductividad del agua de lavado. Luego, el carbón fue sometido a un tratamiento de 2 horas en agua destilada a 170°C (condiciones de reacción), para asegurar que en las condiciones de reacción no se pierdan grupos funcionales.

Según experiencias de otros autores con procedimientos similares para la obtención de carbones activados con grupos sulfónicos [83], se puede obtener una concentración de sitios ácidos de entre 0,7 y 2,9 meq/g. Si bien este valor es inferior al de algunos catalizadores comerciales (la concentración de protones disponibles del catalizador Amberlyst 15-strongly acidic informada por Sigma-Aldrich Co. es de 4,7 meq/g), no deja de ser considerable comparado con este tipo de catalizadores.

En este trabajo de tesis, el carbón activado impregnado con ácido sulfúrico fue nombrado como AC-SA y el carbón funcionalizado con ácido fórmico se nombró AC-FA.

3.1.3. Fosofatos de Zirconio

Se obtuvo hidrogenofosfato de zirconio (IV) comercial (Sigma-Aldrich, número CAS: 13772-29-7). Este fue utilizado *“as-package”* o sometido a calcinación. Este material cambia de fases cristalinas después de exponerlo a temperaturas entre 620-650 °C y 1100 °C, según lo informado en la literatura [75, 84]. En consecuencia, las calcinaciones en este estudio se llevaron a cabo en nitrógeno hasta 700 °C durante dos horas, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y mantuvieron esa temperatura durante 2 horas. No se calcinó el material hasta 1100 °C/min, debido a que experiencias anteriores indicaban que las fases formadas a dicha temperatura no favorecen la reacción.

3.2. Caracterización de Catalizadores

3.2.1. Área superficial y porosidad

Mediante fisorción de nitrógeno, se determinó el área superficial y la distribución de tamaño de poros para cada catalizador. Los experimentos se realizaron en un equipo Micromeritics Gemini VII a una temperatura de 77K and y presión atmosférica; las áreas superficiales fueron calculadas usando las isothermas de adsorción y aplicando la ecuación BET (ecuaciones 24 y 25):

$$\frac{(P/P_0)}{V(1 - P/P_0)} = \frac{C - 1}{V_m C} (P/P_0) + \frac{1}{V_m C} \quad (24)$$

$$S_{BET} = V_m \times \left[\frac{6.023 \times 10^{23} \text{ molec } N_2}{21400 \text{ cm}^3} \right] \left[\frac{0.162 \times 10^{-9} \text{ m}^2}{\text{ molec } N_2} \right] \quad (25)$$

Donde P_0 es la presión de saturación del nitrógeno a la temperatura del ensayo, P es la presión parcial de nitrógeno, V es el volumen adsorbido, V_m es el volumen de la monocapa. Esta ecuación es aplicable en el rango $0,05 < (P/P_0) < 0,35$.

3.2.2. Quimisorción de Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono es un gas ácido, que tiene una fuerte tendencia a adsorberse sobre sitios básicos. Debido a esto, una quimisorción de CO_2 puede ser utilizada para estimar la cantidad de sitios básicos de un catalizador [85], que en este caso es la hidrotalcita. Para poder cuantificar la cantidad de CO_2 adsorbido, se realizó la quimisorción en la termobalanza Cahn VersaTherm del Laboratorio de Carbones y Catálisis. Los pasos a seguidos fueron:

1. Se carga la termobalanza con una masa (aproximadamente 30 mg) de hidrotalcita.
2. Haciendo pasar un flujo de inerte (N_2), se calienta la muestra hasta 200°C con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para desorber cualquier sustancia adsorbida.
3. Se lleva la muestra a temperatura ambiente y cambia el flujo de nitrógeno por dióxido de carbono.
4. Se hace pasar un flujo de $80 \text{ mL}/\text{min}$ de CO_2 por 30 minutos. Se registra el aumento de masa y se asegura que se llegue a una masa constante.
5. Se cambia el gas por nitrógeno nuevamente y se hace pasar un flujo de $80 \text{ mL}/\text{min}$ de nitrógeno a temperatura ambiente durante 20 minutos, para eliminar el CO_2 que pudiese estar fisisorbido.
6. Se calienta la muestra con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 450°C para desorber el CO_2 quimisorbido sobre los sitios básicos, y se registran las variaciones de masa.

Se puede estimar la cantidad de moles de CO_2 adsorbidos mediante la variación de masa. Por masa molar,

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2 \text{ ads}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (26)$$

Y, dado que la adsorción de dióxido de carbono sobre sitios básicos sigue una estequiometría 1:1 [71],

$$L = \frac{m_{CO_2ads}}{M_{CO_2}} \quad (27)$$

3.2.3. TPD de amoníaco y dióxido de carbono

La Desorción a Temperatura Programada (TPD) es una técnica que permite estimar la distribución de fuerza de los sitios activos de un catalizador y, en algunos casos, la cantidad de sitios totales. Se basa en el principio de que la adsorción no es activada (o tiene una energía de activación muy baja) pero la desorción sí lo es. Una TPD de CO₂ permite obtener una distribución de sitios básicos y una TPD de NH₃ permite obtener la distribución de sitios ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis, de un catalizador. El modo de operar la TPD es similar a la de la quimisorción de CO₂ (explicado en la sección 3.2.1).

El Laboratorio de Carbones y Catálisis cuenta con un equipo Quantachrome ChemBET, el cual está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Debido a que el equipo no entregaba concentración de especie en la corriente de salida, se debió hacer una relación entre las áreas de las señales correspondientes a los distintos sitios. Típicamente, en una TPD de CO₂, los sitios débilmente básicos están caracterizados por señales de desorción entre los 100-150°C, los sitios básicos de fuerza moderada muestran señales de desorción entre los 300°C y 500°C y los sitios fuertemente ácidos desorben dióxido de carbono entre los 500°C y 800°C [86].

Para el caso del amoníaco, una señal de desorción entre 100°C y 150°C indica que el está amoníaco adsorbido sobre sitios ácidos de Lewis o sitios débilmente ácidos de Brønsted; mientras que las señales de desorción entre los 200°C y 500°C indican la adsorción de amoníaco sobre sitios ácidos de Brønsted [87]. Éstos pueden tener distinta fuerza, lo que se verá reflejado en la temperatura de desorción. La TPD de amoníaco se efectuó en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea 3 de la Facultad de Ciencias Químicas, en un equipo Chembet 5652 calibrado para entregar la cantidad total de sitios, además de su distribución. Esta calibración fue realizada mediante la inyección de pulsos (loops de 50mL) de amoníaco gaseoso.

3.2.4. Titulaciones con NaOH al punto de cero carga

Las titulaciones con hidróxido de sodio en medio acuoso también pueden ser usadas para estimar la cantidad de sitios ácidos del catalizador, complementando la información obtenida mediante la TPD de amoníaco. 50 mg de catalizador fueron agregados a 20 mL de agua a 25°C, bajo agitación

fuerte y constante. Mediante un pH-metro electrónico (Denver Instrument UB-10) se midieron los valores de pH de la mezcla en todo momento. Luego, una solución acuosa de NaOH fue agregada gota a gota a la mezcla hasta que el valor del pH se mantuvo constante (punto de cero carga), que se encuentra alrededor de 3.6 para los fosfatos de zirconio [88] y varía entre 2.2 [89] a 6.70 [90] en carbones activados con características ácidas. De esta forma, la concentración de sitios básicos pudo ser estimada para cada catalizador sabiendo la cantidad de moles de NaOH agregados y suponiendo una estequiometría de adsorción 1:1.

3.3. Ensayos catalíticos

La actividad de los catalizadores se midió en un reactor batch de acero inoxidable marca Parr modelo 4561, con capacidad de 350 mL, y que soporta presiones de hasta 207 bar. El reactor contaba con un controlador automático de temperatura y tiene un agitador mecánico cuya frecuencia máxima es 640 rpm (Figura 3.1). El reactor contaba también con un sistema de inyección que permitía ingresar los reactivos al sistema una vez se hubiese alcanzado la temperatura de reacción, evitando incertidumbres que pudiesen surgir por reacciones ocurridas durante la etapa de calentamiento del sistema.



Figura 3.1. Fotografía del sistema de reacción utilizado para los ensayos catalíticos

En una reacción típica se agregaron entre 0,5 y 4,0 gramos de catalizador y 180 mL de agua al reactor. Se llevó el sistema a la temperatura de reacción y, una vez alcanzada, se inyectaron 30 mL de agua con la cantidad de reactante (glucosa, fructosa, HMF) correspondiente a la reacción. Para

no afectar las mediciones de velocidad (como lo que importan son los moles convertidos, extraer una gran cantidad de moles de alguna sustancia del sistema puede falsear los datos), la cantidad de volumen extraído en las tomas de muestra no pudo superar el 10% del volumen de reacción (21 mL). El sistema de inyección y extracción tiene un volumen muerto de 2,5 mL, por lo que, en cada toma de muestra, se debió efectuar una extracción tipo purga de 3 mL. Además, cada muestra debió tener un volumen de 3 mL (1 para análisis y 2 para respaldo), lo que significa que en cada toma se debían extraer 6 mL del reactor. Esto dejaba espacio para realizar 4 tomas de muestra por experimento, considerando que en la primera toma de muestra no era necesario botar una purga.

La Tabla 3.1 resume las condiciones de los experimentos que fueron llevados a cabo. Las concentraciones iniciales de glucosa y fructosa para la isomerización fueron estimadas a partir del efluente de las reacciones de autohidrólisis de celulosa realizadas en el proyecto FONDEF CA13I10266. Para la deshidratación de fructosa a HMF, se consideraron concentraciones iguales a un medio de las usadas para la isomerización (dado que la conversión máxima para esta reacción es de aproximadamente un 50%, ver sección 1.3.1). El mismo razonamiento se hizo para las reacciones de deshidratación de HMF. Las temperaturas de reacción y los tiempos de muestreo fueron escogidos tomando en cuenta las referencias [4, 33, 43, 81, 91, 92].

Tabla 3.1. Condiciones usadas en los ensayos catalíticos

Reacción	Reactante	Catalizadores	Concentraciones iniciales (g/L)	Masa de catalizador (g)	Temperaturas (°C)
Isomerización glucosa- fructosa	Glucosa	HT, HT-430	11,9; 18,2; 23,8; 47,6	0,5; 1,0; 2,0; 4,0	90, 100
Isomerización glucosa- fructosa (inversa)	Fructosa	HT-430	11,9; 18,2; 23,8; 47,6	0,5; 1,0; 2,0; 4,0	90, 100

Deshidratación de fructosa a HMF	Fructosa	AC-AF, ZrPO y ZrPO-700	AC-SA,	11,9; 18,2; 23,8; 47,6	0,5; 1,0; 2,0; 4,0	125, 135, 145
Rehidratación y degradación de HMF	HMF	ZrPO y ZrPO-700	AC-AF, AC-SA,	7,3;9,3; 15,6	0,5; 1,0; 2,0; 4,0	125, 135, 145
Deshidratación de glucosa	Glucosa	ZrPO y ZrPO-700		11,9; 18,2; 23,8; 47,6	0,5; 1,0; 2,0; 4,0	125, 135, 145

Para efectos de este estudio, la conversión (X) de una especie A se definió como se muestra en la ecuación 28.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (28)$$

Donde n_{A0} es la cantidad inicial de moles de A y n_A es la cantidad de moles de la especie A en el momento de la medición. Del mismo modo, el rendimiento (Y) del producto P se definió como se muestra en la ecuación 29:

$$Y_P = \frac{n_P - n_{P0}}{\nu_P n_{A0}} \quad (29)$$

Donde n_{P0} es la cantidad inicial de moles de P, n_P es la cantidad de moles de la especie P en el tiempo de muestreo y ν_P es la relación entre los coeficientes estequiométricos de P:A. Finalmente, la selectividad (S) hacia un producto P se define como sigue (ecuación 30):

$$S_P = \frac{n_P - n_{P0}}{\nu_P (n_{A0} - n_A)} = \frac{Y_P}{X_P} \quad (30)$$

Para evitar problemas de difusión externa, las reacciones se llevaron a cabo a altas agitaciones. Se realizaron experimentos y se observó cómo, al aumentar la velocidad de agitación, aumentaba la velocidad de reacción observada, hasta estabilizarse. Para asegurarse que no existieran problemas difusionales, las velocidades de agitación a las que se llevaron a cabo los experimentos fueron considerablemente más altas que el punto donde se estabilizaba la velocidad observada.

Típicamente, la velocidad de reacción observada se estabilizaba bajo las 50 rpm, por lo que los experimentos se llevaron a cabo sobre las 300 rpm.

3.4. Recuperación de los catalizadores

Para probar si los catalizadores sufrían cambios que afectaran sus actividades durante las reacciones, se recuperaron los catalizadores luego de las reacciones, filtrando la mezcla después de la reacción con una tela de poros de 37 micrones. Los catalizadores recuperados después fueron secados a 105°C y pesados en una balanza. Luego, pudieron ser utilizados nuevamente o ser reactivados, mediante recalcinación, en el caso de las hidrotalcitas y fosfatos de zirconio, o reimpregnación, en el caso de los carbones activados.

3.5. Métodos analíticos

La concentración de carbohidratos, ácidos y furfurales en cada muestra se determinó mediante HPLC (YL9100) usando ácido sulfúrico 5mM como fase móvil y una columna cromatográfica HiPlex-8 µm, a 35°C y 5 mm / min. La Tabla 3.2 muestra las sustancias que fueron detectadas mediante esta técnica en cada una de las reacciones y los tiempos de retención de ellas en la columna.

Tabla 3.2. Sustancias detectadas por HPLC y sus tiempos de retención en la columna HiPlex

Sustancia	Tiempo de retención (minutos)
Glucose	8,9
Fructose	7,7
Mannose	7,3
HMF	39,1
Furfural	60,3
Levulinic Acid	18,6
Formic Acid	16,3

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de catalizadores

4.1.1. Hidrotalcitas

4.1.1.1. Área superficial y porosidad

Como se puede observar en la Tabla 4.1, el proceso de calcinación produjo un aumento del área superficial de las hidrotalcitas. Este fenómeno está bien documentado en la literatura [93, 94] y tiene que ver con el colapso de las capas de la hidrotalcita con la calcinación debido a la pérdida de los iones carbonato, lo que deforma la estructura cristalina.

Tabla 4.1. Áreas superficiales y coeficiente C de hidrotalcitas calculados a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno y ecuación BET

Catalizador	Área superficial BET (m^2/g)	Coeficiente C
HT	19	98
HT-430	25	133

Como se verá en las páginas posteriores, las hidrotalcitas poseen áreas superficiales menores a las de los otros catalizadores, lo que se debe a su estructura cristalina.

Con respecto a la porosidad, la calcinación también aumentó la distribución y la cantidad del tamaño de poros, como se observa en la Figura 4.1, que muestra claramente una señal de desorción más ancha y a mayor diámetro para HT-430 que para HT.

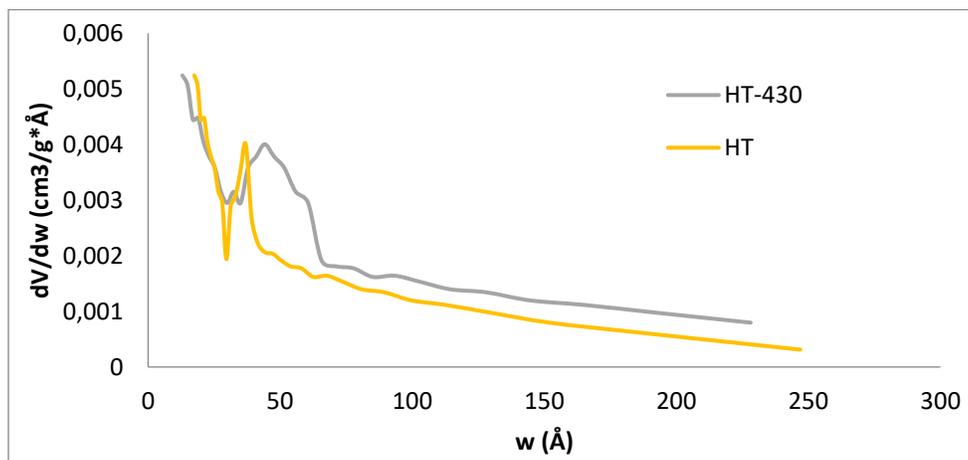


Figura 4.1. Distribución del tamaño de poros de hidrotalcitas, obtenida mediante desorción de N_2 .

4.1.1.2. Quimisorción de dióxido de carbono

La cantidad de sitios básicos estimados de la hidrotalcita calcinada ascendió a 11,6 meq/g, mientras que la hidrotalcita sin calcinar no alcanzó ni siquiera los 4 meq/g. Esto se explica porque la calcinación propicia la formación de óxidos de magnesio, que aparecen en la superficie del catalizador. Se cree que estos óxidos coordinados con átomos de aluminio son los responsables de la isomerización. La alta cantidad de sitios básicos del catalizador HT-430, influyó en que poseyese alta actividad para la isomerización de glucosa (comparado, por ejemplo, con el catalizador ZrPO-700), lo que permitió obtener elevadas velocidades de reacción de isomerización.

4.1.1.3. TPD de dióxido de carbono

Las TPD realizadas con CO₂ a la hidrotalcita calcinada (HT-430) entregó una distribución de sitios básicos de distinta fuerza, tal como se puede encontrar en la literatura. La TPD resultó en 4 señales de desorción, a los 120, 170, 375 y 630°C. La señal de desorción correspondió, probablemente, a CO₂ adsorbido sobre los grupos OH⁻ ubicados en la superficie externa de la hidrotalcita. La señal a 170°C puede atribuirse a sitios básicos producto de los átomos de oxígeno de los pares Mg-O y Al-O. Estos dos tipos de sitios corresponden a sitios débilmente básicos. Finalmente, las señales de desorción a 375°C y a 630°C se deben a aniones O₂⁻ aislados. La diferencia en la fuerza de éstos puede deberse al lugar dentro de la red donde están ubicados [95]. La integración de la curva entrega una distribución de sitios básicos que corresponde a un 42% de sitios débilmente básicos, 55% de sitios medianamente básicos y 3% de sitios fuertemente básicos, como lo muestra la Figura 4.2, donde además se ha marcado en colores cada cada señal individual, de forma de apreciar mejor la distribución de sitios básicos. Según lo investigado por otros autores [81, 96, 97], los sitios mediana y débilmente básicos son los involucrados en la isomerización de glucosa a fructosa, mientras que los sitios más fuertes se relacionan con reacciones de descomposición (como la condensación aldólica inversa).

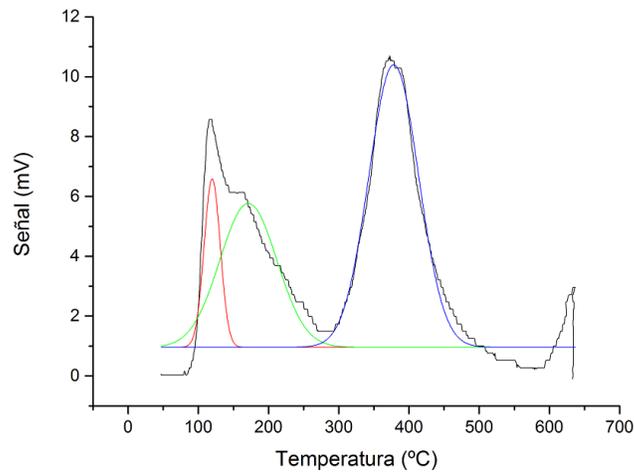


Figura 4.2. TPD de CO₂ sobre HT-430, rampa de desorción de 10°C/min, hasta 630°C. Gráfica deconvolucionada

Los resultados de la TPD se condicen con otros encontrados en la literatura. Hutson y Attwood [98] realizaron TPDs de CO₂ sobre distintos compuestos tipo hidrotalcita, encontrando que para hidrotalcita de composición Mg:Al=3:1, se observaban dos señales de desorción, una a 154°C y otra al alrededor de 350°C; es decir, a temperaturas similares a las de este estudio, lo que era esperable debido a que se trata de hidrotalcita con la misma razón Mg:Al. Las diferencias en las señales obtenidas con las de este trabajo pueden deberse a que la preparación de los catalizadores no es exactamente igual, sobre todo la etapa de activación o calcinación (tiempo de cristalización en la preparación de las hidrotalcitas, temperatura de cristalización, temperatura de secad, rampa de temperatura de calcinación). Con respecto a la fuerza de los sitios, estos investigadores encontraron cantidades iguales de sitios débilmente y medianamente básicos, lo que refuerza la idea de que el proceso de calcinación influye en la distribución final de sitios, tal como también ocurrió en este estudio.

4.1.2. Carbones activados

4.1.2.1. Área superficial y porosidad

El tratamiento con ácido fórmico aumentó en aproximadamente un 20% el área superficial del carbón activado, efecto similar a lo que observó Molina-Sabio y colaboradores. al tratar los carbones o materiales carbonáceos con ácido fosfórico [99]. Por otro lado, AC-SA presentó un área superficial similar al carbón activado sin funcionalizar, tal como observó Onda y colaboradores. [100].

Tabla 4.2. Áreas superficiales y coeficiente C de carbones activados calculados a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno y ecuación BET

Catalizador	Área superficial BET (m^2/g)	Coficiente C
AC	877	55
AC-FA	1036	241
AC-SA	898	133

Los catalizadores de carbón activado muestran una distribución similar del tamaño de poros, entre 25 y 45 Armstrong de acuerdo con lo que se puede observar en la Figura 4.3. Al poseer mayor área superficial, pero similar distribución de tamaño de poros se puede suponer que el ácido fórmico abre más poros en el carbón activado.

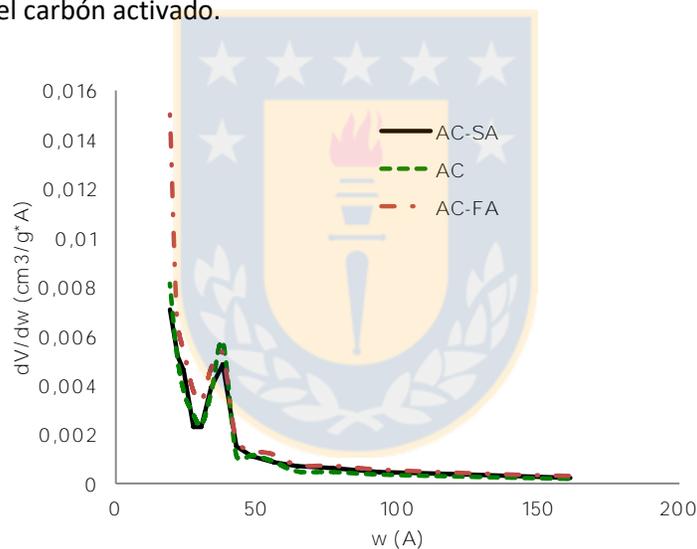


Figura 4.3. Distribución de tamaño de poros de carbones activados, obtenida mediante desorción de N_2 .

4.1.2.2. Titulaciones con NaOH al punto de cero carga

La impregnación ácida significó un gran aumento en la cantidad de sitios ácidos de los carbones activados, como se puede ver en la Tabla 4.3. Es interesante notar que la cantidad de sitios ácidos por gramo de catalizador es similar en AC-FA y AC-SA, a pesar de que el ácido sulfúrico es más fuerte que el ácido fórmico. Debe considerarse que las condiciones de impregnación (temperatura, concentración de los ácidos y tiempo) fueron similares. A pesar de que los catalizadores comerciales pueden tener un mayor número de sitios ácidos por gramo de catalizador (Amberlyst-15 tiene 4,7

meq /g, según lo indicado por los fabricantes), los carbones activados modificados alcanzaron un número importante de sitios ácidos, como se resume en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Concentración de sitios ácidos y distribución de fuerza de sitios ácidos de carbones activados, medidos por titulación con NaOH y TPD de NH₃

Catalizador	Concentración de sitios ácidos según titulación con NaOH (meq/g)	Señal en TPD de NH ₃ (°C)	Área de la señal en TPD de NH ₃ (10 ⁶ u. a.)	Fracción de los sitios totales en TPD de NH ₃ (%)	Concentración de sitios ácidos según TPD de NH ₃ (meq/g)
AC	0.091	-	-	-	-
AC-FA	2.56	100	3.8	11.5	2.59
		180	4.5	13.6	
		380	24.1	74.9	
AC-SA	2.68	100	6.3	16.5	2.91
		375	17.8	47.0	
		520	13.8	36.5	

4.1.2.3. TPD de amoníaco

Los perfiles de desorción de amoníaco de los catalizadores AC que se muestran en la Figura 4.4 sugieren que AC-FA (izquierda) tiene más sitios ácidos débiles que AC-SA (derecha). Las señales (marcadas con flechas en la Figura 4.4) a similares temperaturas (100°C y 360°C) pueden deberse a sitios carboxílicos de distintas coordinaciones. Estos sitios aparecen comúnmente en los carbones activados ácidos. Además, AC-SA muestra una nueva señal a 500°C que puede estar relacionado con grupos sulfónicos [101]. AC-FA tiene aparentemente menos cantidad de sitios ácidos totales que AC-SA, estimado mediante la integración de las curvas TPD de NH₃, lo que se condice con la información proporcionada por las titulaciones de NaOH (Tabla 4.3).

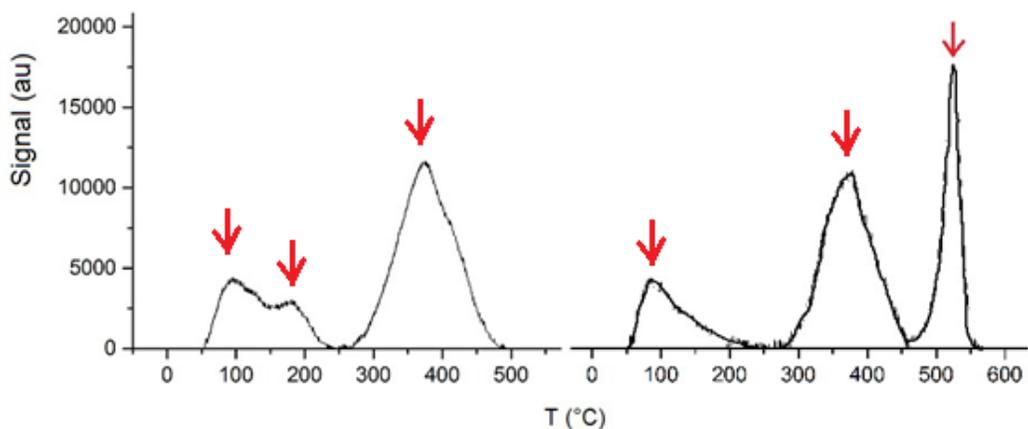


Figura 4.4. Perfiles de TPD de amoníaco de los catalizadores AC-FA (izquierda) y AC-SA (derecha). Rampa de calentamiento: 5°C/min

4.1.3. Fosfatos de zirconio

4.1.3.1. Área superficial y porosidad

El área de las sales de zirconio disminuyó después del proceso de calcinación, como ha sido reportado también por otros autores [84]. La calcinación hasta 700°C significó una pérdida de área en un 30%. La Tabla 4.4 resume las áreas superficiales de los catalizadores de fosfatos de zirconio.

Tabla 4.4. Áreas superficiales y coeficiente C de catalizadores de zirconio calculados a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno y ecuación BET.

Catalizador	Área superficial BET (m^2/g)	Coeficiente C
ZrPO	277	101
ZrPO-700	193	101

Es interesante destacar que estos catalizadores, si bien tienen áreas superficiales distintas, tienen una distribución de tamaño de poros prácticamente idéntica, de acuerdo a lo que se puede observar en la Figura 4.5. Esto sugiere que la calcinación bloquea algunos poros en el sólido, como fue descrito por Ciesla y colaboradores [102].

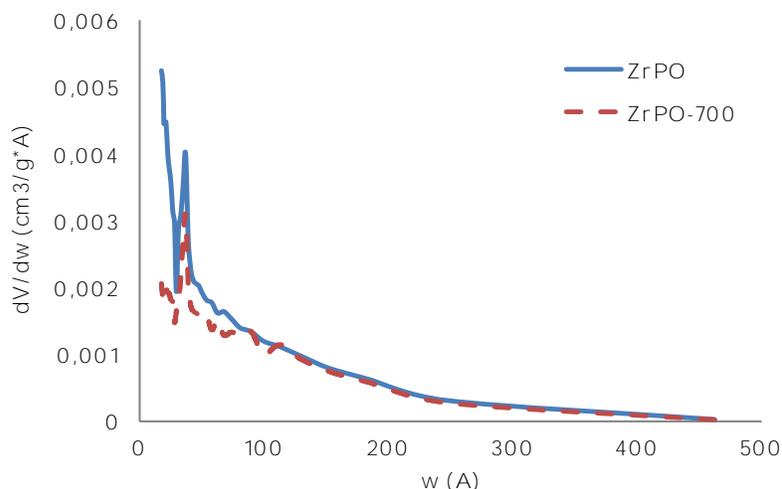


Figura 4.5. Distribución de tamaño de poros de fosfatos de zirconio, obtenida mediante desorción de N₂.

4.1.3.2. Titulaciones con NaOH al punto de cero carga

Coincidentemente con la reducción del área superficial producto de la calcinación, este proceso también redujo la cantidad de sitios ácidos sobre los catalizadores de fosfato de zirconio. Mientras que la reducción del área superficial fue de un 30%, la reducción en la cantidad total de sitios ácidos fue de un 36%, sugiriendo que los sitios ácidos se encuentran distribuidos de forma homogénea sobre la superficie de las sales de zirconio.

Tabla 4.5. Concentración de sitios ácidos y distribución de fuerza de sitios ácidos de catalizadores de zirconio, medidos por titulación con NaOH y TPD de NH₃

Catalizador	Concentración de sitios ácidos según titulación con NaOH (meq/g)	Peak en TPD de NH ₃ (°C)	Área del Peak en TPD de NH ₃ (10 ⁶ u. a.)	Fracción de los sitios totales en TPD de NH ₃ (%)	Concentración de sitios ácidos según TPD de NH ₃ (meq/g)
ZrPO	0.85	200	1.5	10.5	0.92
		300	3.0	25.3	
		450	7.5	64.2	
ZrPO-700	0.54	120	1.6	19.4	0.58
		200	3.4	41.3	
		400	3.2	39.3	

4.1.3.3. TPD de amoníaco

En los perfiles de las TPD de amoníaco expuestos en la Figura 4.6 (a) y (b) se puede observar que el catalizador ZrPO-700 tiene 3 tipos de sitios diferentes que desorben amoníaco a 120°C, 200°C y 400°C, mientras que el ZrPO muestra señales de desorción a 200°C, 300°C y 450°C. Esto indica que, después de la calcinación, los cambios estructurales en el catalizador significaron pérdida de fuerza en los sitios ácidos, similar a lo observado por Benvenuti y colaboradores. [92]. Se sugiere que las moléculas de agua ubicadas en la estructura del $Zr(HPO_4)_2$ se eliminan durante la calcinación, alterando la estructura del ZrP_2O_7 . Este fenómeno ha sido descrito antes en la literatura [75] y es similar a lo que ocurre al calcinar zeolitas [103]. El proceso de calcinación redujo la cantidad de sitios ácidos de los catalizadores de zirconio en un 32%, según lo estimado por este método, información consistente con la obtenida mediante las titulaciones con NaOH (ver Tabla 4.5).

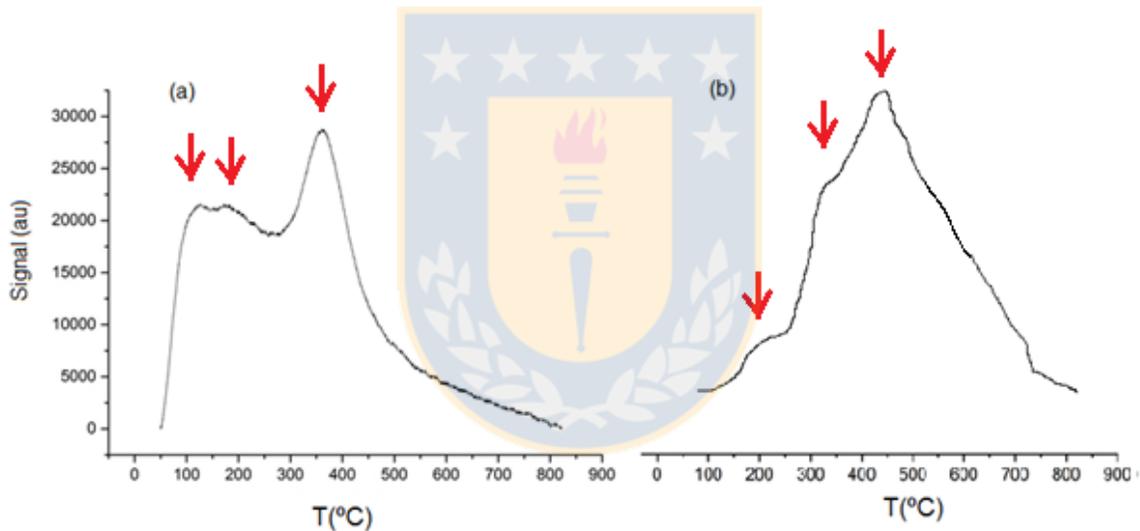


Figura 4.6. Perfiles de TPD de amoníaco de los catalizadores ZrPO-700 (a) y ZrPO (b). Rampa de calentamiento: 5°C/min.

4.2. Deshidratación de fructosa a HMF

4.2.1. Deshidratación de fructosa sobre fosfatos de zirconio

Antes de realizar los experimentos de deshidratación de fructosa a HMF, se sabía desde la información bibliográfica que la reacción en medio acuoso tiene una gran tendencia a la formación de productos no deseados y es difícil obtener altas selectividades de HMF [104]. Algunos autores sugieren que la reacción tiene un paso determinante de velocidad, el primero de la serie de

deshidrataciones que transforman la glucosa en HMF [59, 63, 105]. Sin embargo, la evolución de la concentración de HMF con el tiempo (Figura 4.7) sugiere que ésta no sigue una curva propia de una reacción de primer o segundo orden con un paso cinéticamente relevante.

Es posible también observar, en la Figura 4.7, que el rendimiento de HMF sobre ZrPO-700 es mayor que sobre ZrPO a todas las temperaturas. Sin embargo, al analizar las velocidades iniciales de desaparición de fructosa (ver Tabla 4.6), se encuentra que la fructosa tiene un valor de $8,27 \cdot 10^{-5}$ moles por minuto por gramo de catalizador [$\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$] sobre ZrPO, mientras que sobre ZrPO-700 fue de $5,29 \cdot 10^{-5}$ [$\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$]. Todo lo anterior indica que la selectividad hacia HMF es mayor sobre ZrPO-700 que sobre ZrPO, lo que puede ser corroborado en la Figura 4.8. Este resultado es consistente con lo observado por Benvenuti y colaboradores. [92], quien menciona en su trabajo que obtiene mayores selectividades de HMF desde fructosa e inulina sobre catalizadores de zirconio calcinados. También es importante destacar que, mientras la calcinación del fosfato de zirconio disminuyó en un 36% la cantidad de sitios ácidos (ver Tabla 4.5), la velocidad de desaparición de fructosa sobre ZrPO-700 fue aproximadamente un 35% más lenta que sobre ZrPO, sugiriendo que la velocidad de desaparición de fructosa depende más de la cantidad de sitios ácidos que de la fuerza de éstos.

Tabla 4.6. Velocidades iniciales de desaparición de fructosa sobre catalizadores de zirconio. V=210 mL. Masa de catalizador=1,00 g. Masa inicial de fructosa=2,00 g.

Temperatura (°C)	Velocidad inicial de desaparición de fructosa [$10^{-5} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$]	
	ZrPO	ZrPO-700
125	2,15	1,37
135	8,27	5,29
145	31,1	20,1

La mayor selectividad conseguida por el catalizador ZrPO-700 podría deberse a la diferencia en las fuerzas de los sitios ácidos de cada catalizador. Como fue mencionado en la sección 4.1.3.3, el análisis de las TPD de amoníaco sugiere que ZrPO tiene el mayor número de sitios ácidos fuertes entre los dos. Benvenuti y colaboradores. [92] publicó que los sitios fuertemente ácidos promueven

tanto las reacciones de rehidratación de HMF a ácido levulínico y ácido fórmico como las reacciones de polimerización de HMF y fructosa. Por otro lado, Ordonsky y colaboradores. [106] observaron que los sitios ácidos de Lewis son los responsables de estas reacciones de polimerización.

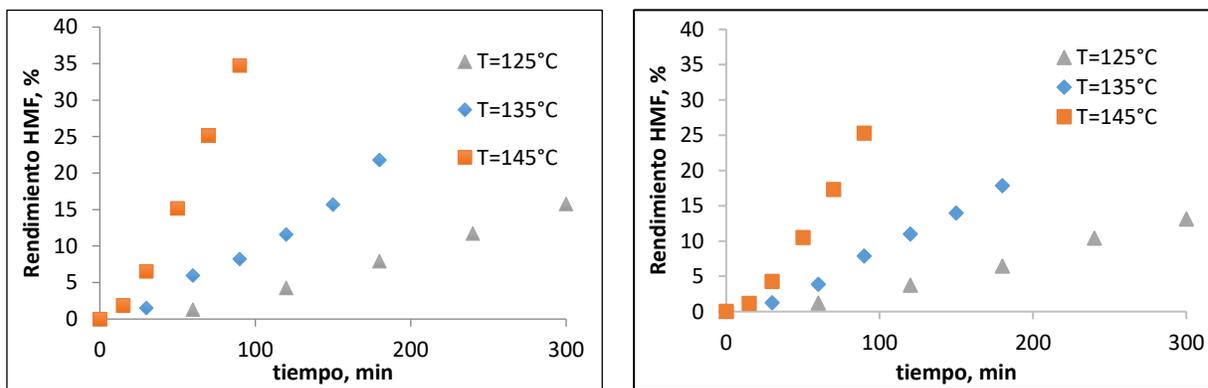


Figura 4.7. Rendimiento de HMF desde fructosa en función del tiempo de reacción sobre ZrPO-700 (izquierda) y ZrPO (derecha). V=210 mL. Masa de catalizador=1,00 g. Masa inicial de fructosa=2,00 g.

Al analizar el comportamiento de la selectividad a HMF en función de la conversión de fructosa, se obtiene un resultado interesante. En ambos catalizadores de zirconio, la selectividad a HMF aumentó junto con la conversión. La selectividad hacia el HMF a partir de fructosa obtenida con el catalizador ZrPO-700 a 135°C, mostrada en la Figura 4.8, tiene un punto de inflexión al 34% de conversión (o a 90 minutos de reacción); después de ese punto, la pendiente de la selectividad de HMF disminuyó

El aumento de la selectividad de HMF con la conversión de fructosa podría deberse a un cambio en la naturaleza de los sitios activos durante la reacción o a que la reacción se produjo a través de un intermediario, en el que las velocidades de reacción son similares en orden de magnitud. Los ensayos de estabilidad de este catalizador mostraron que pierde lentamente actividad (sección 4.5.3), lo que sugiere que la reacción se produjo en dos etapas con velocidades similares (ausencia de un paso cinéticamente relevante).

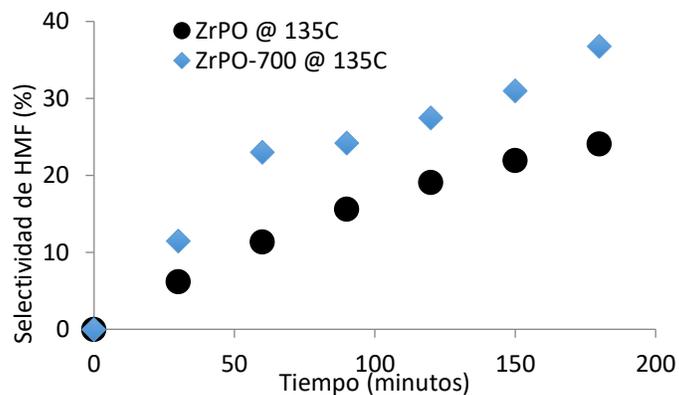


Figura 4.8. Selectividad vs tiempo de reacción sobre catalizadores de zirconio a 135°C. Solvente: Agua destilada 210 mL. Masa de catalizador: 1.00 g. Masa de fructosa: 2.00 g.

Con respecto al efecto de la temperatura para los catalizadores ZrPO, la disminución de la temperatura de reacción aumenta la selectividad hacia el HMF en $Zr(HPO_4)_2$ calcinado como se muestra en la Figura 4.9. Este efecto fue mayor a temperaturas más altas (145°C a 135°C). También es interesante observar que la reacción a 135°C cambia drásticamente la pendiente de la tasa de producción de HMF alcanzando valores similares a la de 145°C.

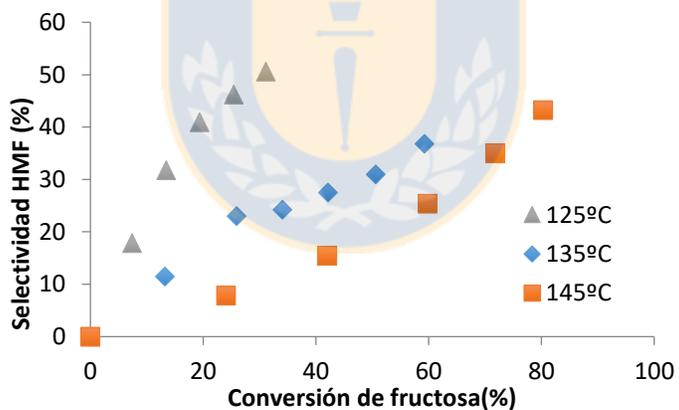


Figura 4.9. Efecto de la temperatura de reacción en la reacción de deshidratación de la fructosa sobre el catalizador ZrPO-700. Evolución de la selectividad de HMF frente a la conversión. V=210 mL. Masa de catalizador: 1,00 g. Masa de carbohidratos: 2,00 g.

La mayor selectividad alcanzada a menores temperaturas puede parecer contradictorio con el mayor rendimiento mostrado a temperaturas más altas, sin embargo, ese mayor rendimiento puede deberse a que la reacción es más rápida a temperaturas más altas y a diferencias en las velocidades de los distintos pasos de deshidratación. La velocidad de desaparición de fructosa, como era de esperar, aumenta de forma exponencial con la temperatura, lo que indica que el calor de adsorción

de fructosa sobre los fosfatos de zirconio es bajo, como es usual en la adsorción de líquidos sobre sólidos [107, 108].

La mayor selectividad hacia fructosa sobre ZrPO-700 comparado con la ZrPO sugiere que el ZrPO puede estar favoreciendo la conversión de la fructosa a productos no deseados o que el HMF formado se transforme subproductos. En la siguiente sección se detalla la modelación de la reacción de deshidratación de fructosa y se muestran la estimación de la selectividad a HMF en función de las velocidades de reacción. En las secciones posteriores a esta se muestra los resultados del estudio de las reacciones de rehidratación y polimerización de HMF.

4.2.2. Mecanismo propuesto para la deshidratación de fructosa sobre fosfatos de zirconio

Sobre la base de nuestros resultados experimentales y de los informes de la literatura, un mecanismo de la reacción en etapas consecutivas debe ajustar los resultados experimentales. El mecanismo que propusimos es un modelo en el que todas las reacciones se ajustan a una reacción de pseudo-primer orden y donde se incluyó la degradación de la fructosa a productos no deseados (polímeros u otros). Este esquema de reacción se muestra en la Figura 4.10 donde F es fructosa, I es un intermediario crítico y BP son subproductos no deseados, que pueden ser polímeros solubles, huminos o productos de condensación aldólica reversa.

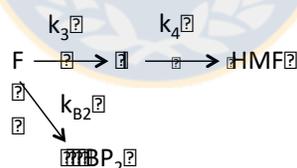


Figura 4.10. Esquema de reacción propuesto para la descomposición de fructosa sobre ZrPO y ZrPO-700. F: fructosa,

I: intermediario, BP: subproductos no deseados.

Suponiendo que todas las reacciones son de primer orden e irreversibles, el modelo está representado matemáticamente por las ecuaciones (31), (32 y (33:

$$\frac{dC_F}{dt} = -k_3 C_F - k_{B2} C_F \quad (31)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_3 C_F - k_4 C_I \quad (32)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_4 C_I \quad (33)$$

Las condiciones iniciales están representadas por las ecuaciones 34, 35 y 36:

$$C_F(t = 0) = C_{F0} \quad (34)$$

$$C_I(t = 0) = 0 \quad (35)$$

$$C_{HMF}(t = 0) = 0 \quad (36)$$

Resolviendo las ecuaciones, se llegó a los siguientes perfiles de concentración de las sustancias en el tiempo, descritos por las ecuaciones 37, 38 y 39:

$$C_F = C_{F0} e^{-k_F t} \quad (37)$$

$$C_I = \frac{C_{F0} k_3 e^{-k_4 t} (1 - e^{-(k_F - k_4)t})}{k_F - k_4} \quad (38)$$

$$C_{HMF} = \frac{C_{F0} k_3 [k_F (1 - e^{-k_4 t}) - k_4 (1 - e^{-k_F t})]}{k_F (k_F - k_4)} \quad (39)$$

Donde $k_F = k_3 + k_{B2}$. Mediante mínimos cuadrados, se ajustaron los valores de los parámetros k_3 , k_4 y k_F a los datos de conversión y rendimiento como se muestra en la Figura 4.11 para la reacción ensayada sobre el catalizador ZrPO-700 a 135°C. En consecuencia, los parámetros k_3 , k_4 y k_F fueron estimados en $4,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $3,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $13,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. El modelo tiene sentido físico ya que k_F resultó ser mayor que k_3 , y k_4 fue sólo un orden de magnitud mayor que

k_3 , lo que sugiere que no hay evidencia de un paso determinante de la velocidad. La relación entre k_3 y k_F define la máxima selectividad teórica a cada temperatura, como se muestra en la ecuación 40 para la temperatura de 135°C.

$$S_{max} = \frac{\frac{dC_I}{dt}}{\frac{dC_I}{dt} + \frac{dC_{BP}}{dt}} = \frac{k_3 C_F}{(k_3 + k_{B2}) C_F} = \frac{k_3}{k_F} = \frac{3,9 \times 10^{-3}}{4,9 \times 10^{-3}} = 0,81 \quad (40)$$

Es interesante observar que la conversión de fructosa sigue una conversión normal de primer orden, indicando que la hipótesis es plausible.

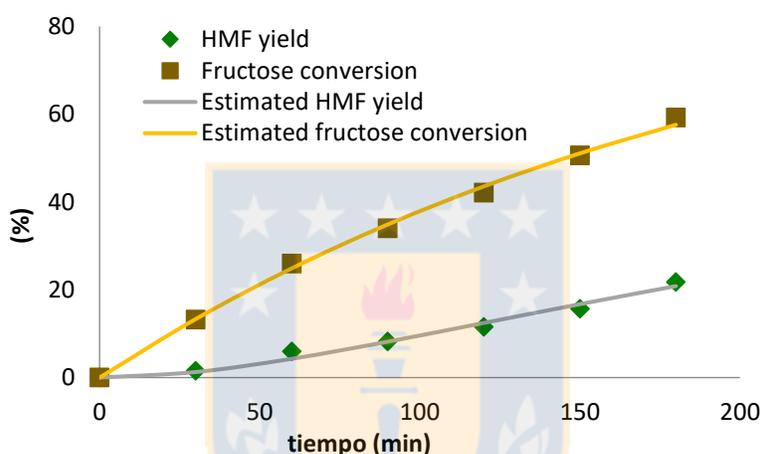


Figura 4.11. Modelo de pseudo-primer orden ajustado (línea) a los datos experimentales (puntos) de fructosa. Deshidratación sobre ZrPO-700 a 135 °C. Carga de fructosa: 2,00 g. Carga de catalizador: 1,00 g. Disolvente: 210 ml de agua destilada.

Se realizó el mismo tratamiento de datos para las reacciones a 125°C y 145°C, y para todas las temperaturas a las que se evaluó la reacción sobre ZrPO. Las constantes y la energía de activación aparente estimada se resumen en la Tabla 4.7. Las energías de activación mostraron una linealidad casi perfecta en función de la inversa de la temperatura absoluta, lo que significa que la cantidad de sustrato adsorbido no cambió significativamente con la temperatura y, por tanto, el calor de la adsorción debió haber sido menor que la energía de activación. La Tabla 4.7 también incluye el valor de k_{B2} calculado restando k_3 de k_F . Las energías de activación estimadas en este estudio fueron mucho más altas que las obtenidas por Carniti y colaboradores [104] sobre fosfato níobico en agua a 90 ° C y 110 ° C ($E_a = 65 \pm 8$ kJ/mol), aunque están en el mismo orden de magnitud. Aunque trabajaron con diferentes catalizadores, también observaron una tendencia creciente a la selectividad, pero no propusieron un mecanismo. Otros autores, como Bicker, encontraron energías

de activación mayores, de 158 kJ/mol, para la reacción catalizada por ácido sulfúrico en medio acuoso [109].

Tabla 4.7. Valor de las constantes cinéticas de pseudo primer orden y energías de activación para la deshidratación de fructosa a HMF sobre ZrPO-700

T (°C)	k_F [min^{-1}]	k_3 [min^{-1}]	k_4 [min^{-1}]	k_{B2} [min^{-1}]	$S_{\text{max}}=k_3/k_F$
125	1.2×10^{-3}	8.0×10^{-4}	1.2×10^{-2}	4.3×10^{-4}	0.65
135	4.8×10^{-3}	3.9×10^{-3}	1.3×10^{-2}	8.9×10^{-4}	0.81
145	1.8×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.6×10^{-3}	0.91
E_{app} [kJ/mol]	186	209	24	91	

La selectividad máxima teórica (definida en la ecuación 40) aumentó con la temperatura, mientras que en la Figura 4.9 se puede observar que el aumento de la temperatura provocó la disminución de la selectividad hacia HMF. Esta contradicción aparente se produjo porque la energía de activación en el primer paso (k_3) fue mucho mayor que en el segundo paso (k_4), tal como se observa en la Tabla 4.7. A 125 °C; el valor de k_3 fue dos órdenes de magnitud mayor que k_4 , lo que implica que el intermediario I fue rápidamente convertido a HMF. Por otro lado, a 145 °C, k_3 y k_4 fueron similares entre sí, pero k_{B2} fue un orden de magnitud menor que k_3 y k_4 . La máxima selectividad teórica estimada de esta manera no consideró reacciones de degradación adicionales de HMF.

Es interesante notar en la Tabla 4.8 que los valores de la energía de activación encontrados para la reacción sobre el catalizador ZrPO fueron similares a los valores de la energía de activación obtenidos sobre ZrPO-700. Sin embargo, la selectividad máxima obtenible sobre el catalizador ZrPO fue mucho menor que la alcanzable sobre ZrPO-700, a todas las temperaturas. Como se mencionó antes, se propuso que la mayor proporción de sitios fuertemente ácidos del catalizador ZrPO tuvo como resultado que se favorecieran las reacciones indeseadas como la retrocondensación aldólica o la formación de polímeros.

Tabla 4.8. Valor de las constantes cinéticas de pseudo-primero orden y energías de activación para la deshidratación de fructosa a HMF sobre ZrPO

T (°C)	k_F [min^{-1}]	k_3 [min^{-1}]	k_4 [min^{-1}]	k_{B2} [min^{-1}]	$S_{\text{max}}=k_3/k_F$
125	$1,94 \times 10^{-3}$	$5,89 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-3}$	0,30
135	$7,45 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$4,88 \times 10^{-3}$	0,35
145	$2,80 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$2,59 \times 10^{-3}$	0,37
E_{app} [kJ/mol]	182	199	25	90	

4.2.3. Efecto de la carga de catalizador y concentración inicial de fructosa

Se estudió también el efecto de la carga de catalizador en el reactor sobre la velocidad inicial de la deshidratación de fructosa, de forma de poder determinar si las constantes de pseudo-primero orden podían efectivamente ser transformadas en constantes intrínsecas (velocidad de reacción por masa de catalizador).

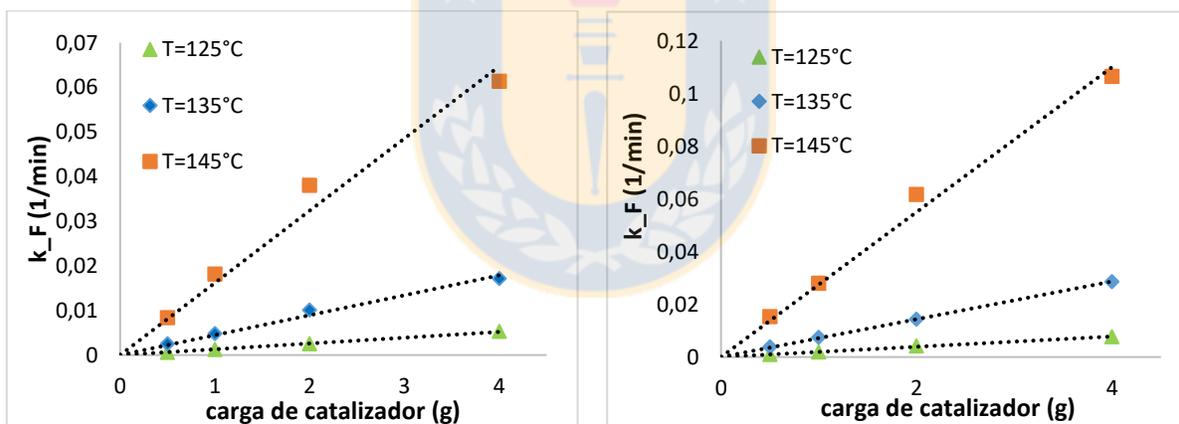


Figura 4.12. Constantes de pseudo-primero orden de reacción de desaparición de fructosa sobre ZrPO-700 a distintas temperaturas contra carga de catalizador. $V=210$ mL

La Figura 4.12 muestra que la velocidad de reacción de fructosa aumentó linealmente con la carga de catalizador. Esto sugiere que las constantes de velocidad presentadas en las Tabla 4.7 y Tabla 4.8 pueden ser expresadas como $(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ (debido a que los experimentos donde se obtuvieron esas constantes fueron hechos con un gramo de catalizador). Cabe destacar que esta linealidad se cumplió a las tres temperaturas probadas.

Luego, se estudió el efecto de variar la concentración inicial de fructosa, de forma de poder dilucidar si la fructosa siguiera una isoterma de adsorción de tipo L o S. Si la isoterma de adsorción fuera de tipo L (Langmuir), la velocidad de reacción aumentaría de forma lineal al comienzo para luego alcanzar una meseta. Si la fructosa siguiera una isoterma de adsorción tipo S sobre los catalizadores, la gráfica de la velocidad de reacción inicial de fructosa en función de la concentración inicial de fructosa mostraría una pendiente ascendente al comienzo de la curva (ver sección 1.4.1.1 y 1.4.1.2).

Lamentablemente, las variables de reacción elegidas en este estudio no permitieron evaluar este efecto ya que la velocidad inicial de reacción (expresada en moles por minuto por gramo de catalizador) resultó ser prácticamente proporcional a la concentración de fructosa, como expone la Figura 4.13. Esto sugiere que, por un lado, las bajas concentraciones de fructosa de este estudio están lejos de la concentración de saturación de fructosa sobre los catalizadores de zirconio en agua y, además, la pendiente constante observada permite sugerir que una isoterma de adsorción tipo S sea muy poco probable en estas condiciones.

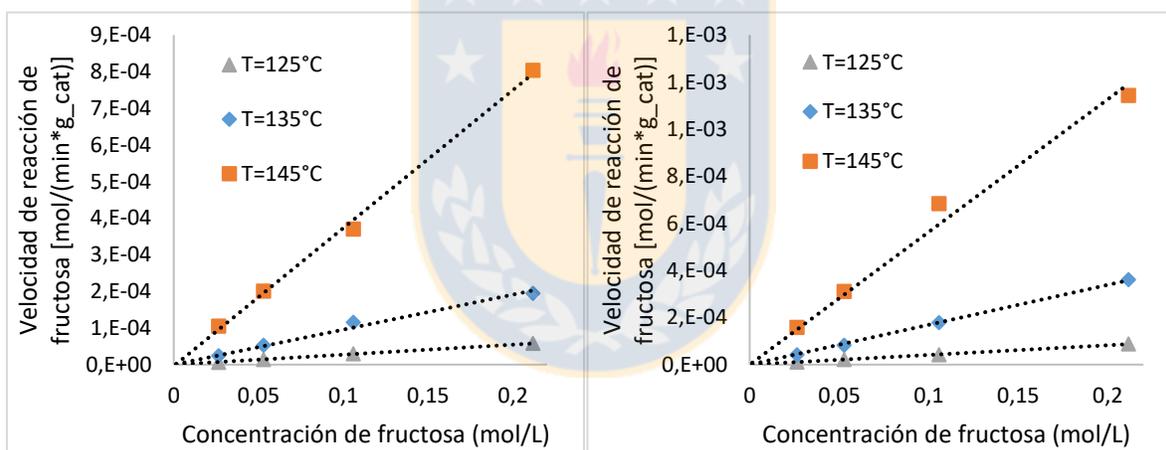


Figura 4.13. Efecto de la concentración inicial de fructosa sobre la velocidad inicial de reacción sobre ZrPO-700 (izquierda) y ZrPO (derecha)

En consecuencia, se supone que la fructosa se adsorbió formando isotermas de tipo L sobre los catalizadores de zirconio, lo que indica que se unió a los catalizadores principalmente de forma planar [66]. Esta observación se hace evidente si se considera el gran tamaño de la molécula de fructosa y la cantidad de grupos hidroxilos que ésta tiene.

Al poder tratarse la reacción como de pseudo-primer orden, además, se pueden convertir las constantes de velocidad de la Tabla 4.7 y la Tabla 4.8, para expresar las velocidades de reacción en [mol/min], multiplicándolas por el volumen de reacción, que en todos los casos fue 0,21 L.

4.2.4. Deshidratación de fructosa sobre carbones activados

De acuerdo con los resultados de los TPDs de amoníaco, los catalizadores AC mostraron tener sitios ácidos más fuertes que los catalizadores ZrPO, lo que sugiere que las reacciones de rehidratación y polimerización de HMF fueron la causa de los rendimientos decrecientes de HMF. Se alcanzó un rendimiento del 7% en las condiciones de reacción estudiadas sobre AC-FA, pero sólo un 4% con AC-SA. La Figura 4.14 muestra la conversión de fructosa y el rendimiento a HMF en función del tiempo. Allí se observa que la reacción fue bastante más rápida sobre estos catalizadores que sobre los de zirconio, pero mucho menos selectiva. Esto desecha la hipótesis de que un catalizador con una superficie hidrofóbica puede mejorar el rendimiento a HMF en medio acuoso que planteó Wang y colaboradores[61].

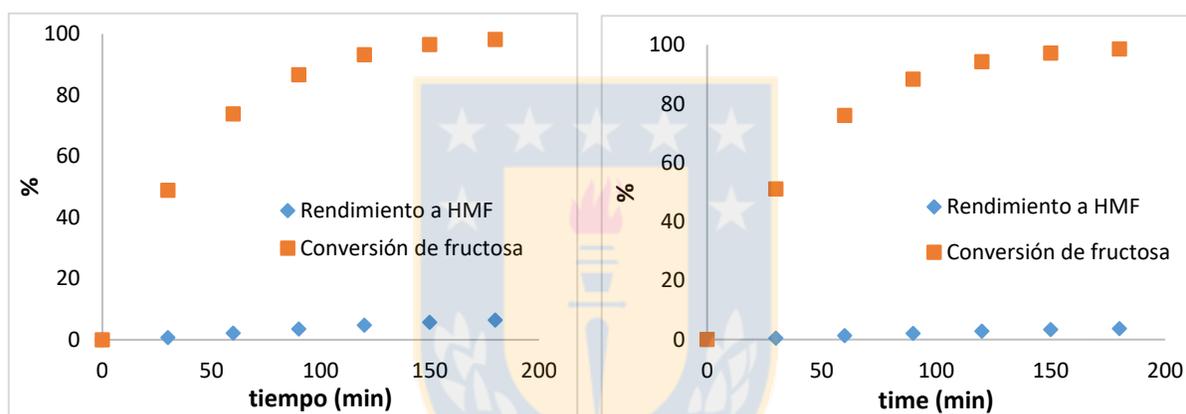


Figura 4.14. Conversión de fructosa y rendimiento a HMF en la reacción de deshidratación de fructosa sobre AC-FA (izquierda) y AC-SA (derecha) a 135 °C. Carga de fructosa: 2,00 g. Carga de catalizador: 1,00 g. Disolvente: 210 mL de agua destilada.

La mayor velocidad de desaparición de fructosa que se observó en estos catalizadores puede explicarse considerando la mayor cantidad total de sitios ácidos presentes en los catalizadores de carbón activado. Comparando las Tabla 4.3 y Tabla 4.5, se ve que los catalizadores de carbón activado tienen entre 3 y 5 veces más sitios ácidos que los fosfatos de zirconio. A 135°C, la velocidad inicial de desaparición de fructosa fue de $2,48 \cdot 10^{-4}$ [mol/(min*g_{cat})] sobre AC-FA y de $2,65 \cdot 10^{-4}$ mol/(min*g_{cat}) sobre AC-SA. Nuevamente, el catalizador con mayor concentración de sitios ácidos fue el que presentó la mayor velocidad de reacción de la fructosa.

Finalmente, en la Figura 4.15 se observa que el catalizador AC-FA alcanzó una mejor selectividad (posiblemente debido a la mayor cantidad de sitios ácidos débiles), comparado con AC-SA, aunque una menor cantidad de sitios ácidos totales (Tabla 4.3). Sin perjuicio de lo anterior, los catalizadores AC-SA y AC-FA mostraron una evolución del rendimiento a HMF similar a lo observado sobre ZrPO y

ZrPO-700, durante el tiempo de reacción; esto es, la selectividad aumentó con la conversión. Estas observaciones también conspiran para validar el modelo propuesto de dos pasos de reacción con velocidades similares. Replicando la metodología del tratamiento de datos que se realizó en la sección 4.2.1, se encontró que, a la temperatura dada, un valor de $0,0018 \text{ min}^{-1}$ para la constante k_3 de la reacción sobre AC-FA y de $0,0011 \text{ min}^{-1}$ sobre AC-SA; mientras que el valor de la constante k_F fue de $0,0223 \text{ min}^{-1}$ y $0,238 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Con estos valores, se obtuvo una selectividad máxima teórica de 8,1% y de 4,6%, respectivamente.

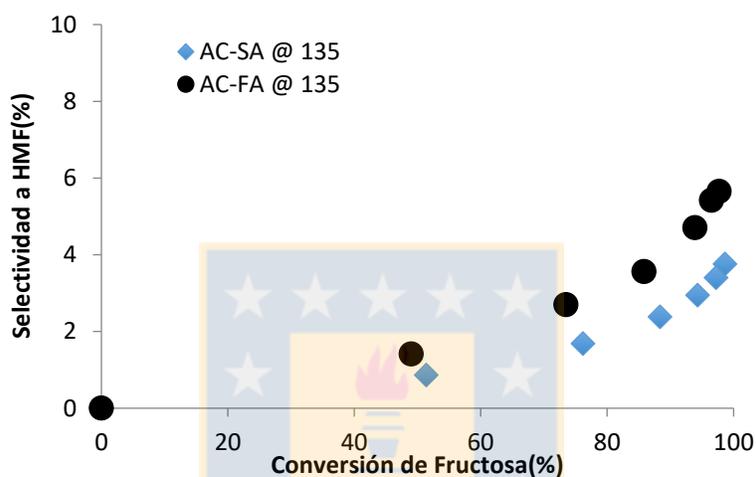


Figura 4.15. Deshidratación de fructosa a 135°C sobre AC-SA y AC-FA. Solvente: Agua destilada 110 mL. Masa de catalizador: 1,00 g. Masa de carbohidratos: 2,00 g.

4.2.5. Limitaciones de transferencia de materia interna: criterio de Weisz-Prater

Con el fin de asegurar que ningún problema interno de transferencia de masa estuviera afectando la estimación de los parámetros cinéticos, se aplicaron los criterios de Weisz-Prater representados por la ecuación 41:

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} * L_e^2}{D_e * C_s^S} \quad (41)$$

Donde, N_{W-P} es el número de Weisz-Prater, r_{ob} es la velocidad de reacción observada (mol/s), L_e es la longitud característica del catalizador, D_e es la difusividad efectiva del soluto y C_s^S es la concentración del soluto en la superficie exterior de la partícula de catalizador. Según este criterio, no hay limitación de transferencia de masa interna cuando $N_{W-P} \ll 1$ [110]. Se realizaron las siguientes suposiciones: L es el radio de partícula del catalizador ZrPO-700, de 50 micrones; y la

concentración de reactivo en la superficie de la partícula del catalizador fue prácticamente igual a la concentración del reactivo en el seno del fluido, ya que no existen limitaciones externas de transferencia de masa (véase la sección 3.3). Los valores de difusividad de la glucosa y fructosa en agua a 125°C se estimaron de datos disponibles en el Manual de Ingeniería Química de Perry [111]; La porosidad de los catalizadores se estimó en 0,59, a partir de las concentraciones de nitrógeno adsorbido y desorbido, y el valor de tortuosidad se estimó como el recíproco de porosidad. N_{W-P} para la deshidratación de fructosa sobre ZrPO-700 a 125 ° C ($r_{obs} = 2,28 \times 10^{-7}$ mol/s) fue de 3×10^{-4} . Este valor indica que este estudio no presentó limitaciones internas de transferencia de masa.

4.3. Reacciones de glucosa

4.3.1. Isomerización de glucosa a fructosa sobre hidrotalcitas

Las reacciones de isomerización de glucosa a fructosa catalizadas por HT y HT-430 mostraron resultados bastante dispares. Si bien con las hidrotalcitas sin calcinar no se obtuvieron rendimientos de fructosa mayores al 2% en 60 minutos de reacción; la hidrotalcita calcinada entregó mejores resultados en cuanto a la conversión de glucosa y el rendimiento de fructosa, con rendimientos de fructosa que superaron el 55% a las 3 temperaturas probadas. A los tiempos en que se llevó a cabo la reacción, se alcanzó prácticamente el equilibrio, pudiéndose obtener las constantes de equilibrio y compararlas con valores calculados a partir de literatura. En la Figura 4.16, se observa que la concentración de fructosa en el equilibrio fue similar a las 3 temperaturas evaluadas, acercándose al valor de 0,6 mol/L.

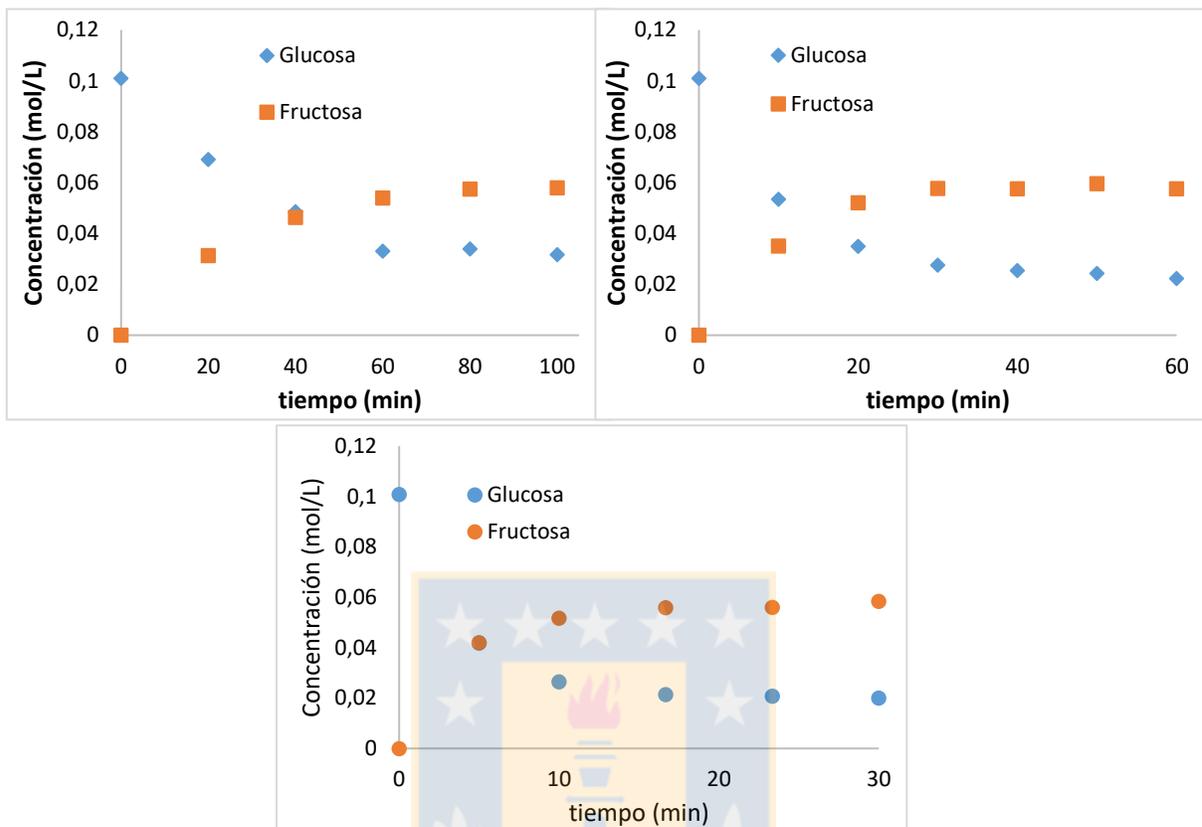


Figura 4.16. Perfiles de concentración de glucosa y fructosa para la reacción de isomerización sobre HT_430 a 125°C (izquierda), 135°C (derecha) y 145°C (abajo). Solvente: agua destilada, 210 mL. Masa inicial de glucosa: 2,0 g. Masa de catalizador: 1,0g

Es interesante notar que con el aumento de temperatura bajó la concentración de glucosa en el equilibrio de 0,03 mol/L a 125°C hasta 0,02 mol/L a 145°C. Se observó también que el tiempo que demoró la reacción en alcanzar el equilibrio fue de aproximadamente 80 minutos, 50 minutos y 25 minutos, para las reacciones a 125°C, 135°C y 145°C, respectivamente. A partir de las concentraciones en el equilibrio, se obtuvieron dos cantidades importantes útiles para comparar las reacciones: la selectividad hacia los carbohidratos, S_{CH} , correspondiente a la concentración de glucosa más la concentración de fructosa en el equilibrio, dividido por la concentración inicial de glucosa; y la constante de equilibrio, K_C , que es el cociente entre la concentración de equilibrio de fructosa y la concentración de equilibrio de glucosa. Hay que mencionar que esta constante de equilibrio difiere de la constante termodinámica de equilibrio, calculada en función de las actividades.

De los resultados obtenidos se calculó la selectividad hacia los carbohidratos, obteniéndose como resultado valores de 86%, 81% y 76%, a 125°C, 135°C y 145°C, respectivamente. Con respecto a las constantes de equilibrio, los valores obtenidos fueron de 1,86, 2,58 y 2,86, para las respectivas temperaturas. En el trabajo ya publicado, [112] se calculó los valores de la constante de equilibrio de glucosa a fructosa en agua en base a los datos termodinámicos de Tewari [113], cuyos resultados fueron de 2,25, 2,92 y 3,45, para 125°C, 135°C y 145°C, respectivamente. Los resultados obtenidos de esta forma fueron menores, lo que hace suponer que pudieron haber estado influenciados por la presencia de otros productos que alteraron el equilibrio. De hecho, los valores de selectividad hacia los carbohidratos que oscilaron entre 76% y 86% indican que la glucosa y/o la fructosa debieron haberse degradado también en otras sustancias. Así, Román-Leshkov y col. [40] obtuvieron resultados de selectividad hacia los carbohidratos de aproximadamente un 80% utilizando zeolitas modificadas con estaño a 140°C, con constantes de equilibrio similares. Éste es un caso en que las constantes termodinámicas

En base a lo anterior, se sabe que la selectividad hacia los carbohidratos aumenta mucho al reducir la temperatura de la reacción por debajo de 100°C. El mismo Román-Leshkov consiguió selectividades hacia los carbohidratos de aproximadamente 90% operando prácticamente a la conversión de equilibrio al estudiarla reacción de isomerización de glucosa a 90°C [40], En el Laboratorio de Catálisis y Biomasa, de la Universidad de Concepción, se consiguieron selectividades de fructosa superiores a 95%, a aproximadamente 20% de conversión de glucosa utilizando una hidrotalcita calcinada como catalizador a 95°C [114]. Debido a estos resultados fue que se decidió utilizar temperaturas de reacción menores que las utilizadas con los otros catalizadores evaluados en este trabajo.

Los perfiles de las reacciones de isomerización de glucosa sobre hidrotalcitas a 90°C y 100°C se muestran en la Figura 4.17. Lo notable de estos resultados, considerando que obviamente la reacción ocurrió mucho más lenta, es el aumento de la selectividad hacia los carbohidratos. La reacción a 90°C entregó una selectividad hacia los carbohidratos de 94% en el equilibrio, mientras que la reacción a 100°C alcanzó una selectividad de 92,5% en el equilibrio. Las constantes de equilibrio calculadas a partir de datos bibliográficos fueron de 1,24 a 90°C y 1,36 a 100°C, mientras que las obtenidas experimentalmente fueron de 1,21 y 1,34, respectivamente.

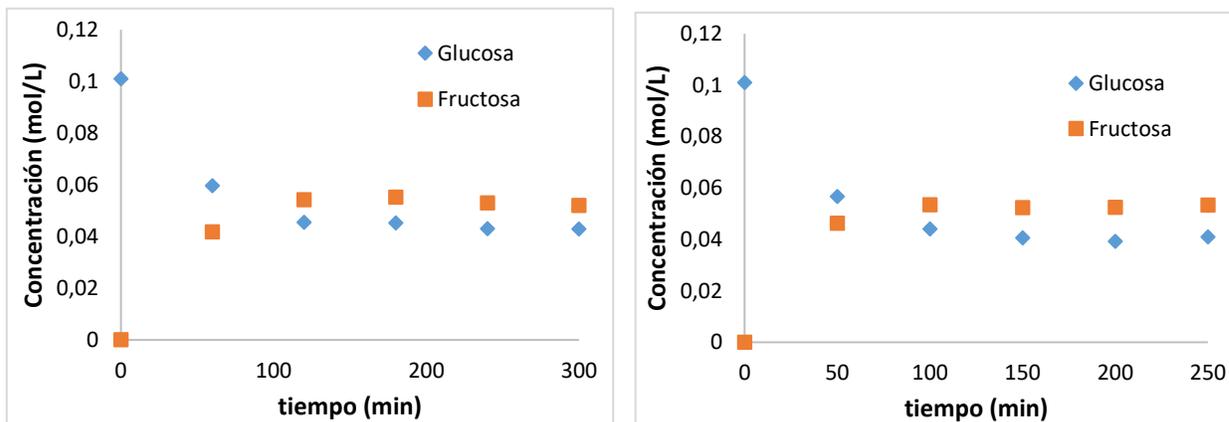


Figura 4.17. Perfiles de concentración de glucosa y fructosa para la reacción de isomerización sobre HT_430 a 90°C (izquierda) y 100°C (derecha). Solvente: agua destilada, 210 mL. Masa inicial de glucosa: 2,0 g. Masa de catalizador: 1,0g

Es interesante observar tanto la evolución del balance de carbohidratos en el equilibrio como la constante de equilibrio con la temperatura, mostradas en la Figura 4.18. La selectividad hacia los carbohidratos disminuyó lentamente con la temperatura, mientras que la constante de equilibrio aumentó de una forma que se asemeja a una exponencial. El punto a $T=125^{\circ}\text{C}$ se ve promisorio en cuanto a que no disminuye demasiado la selectividad hacia los carbohidratos y presenta una razón fructosa/glucosa en el equilibrio favorable.

Los productos no deseados de la isomerización glucosa-fructosa sobre catalizadores básicos pueden ser manosa, compuestos de condensación aldólica (eritrosa, glicolaldehído, gliceraldehído y dihidroxiacetona) o polímeros (ver sección 1.3.3). Los análisis de HPLC no revelaron la presencia de manosa ni de compuestos de condensación, lo que sugiere que los productos no deseados formados fueron polímeros.

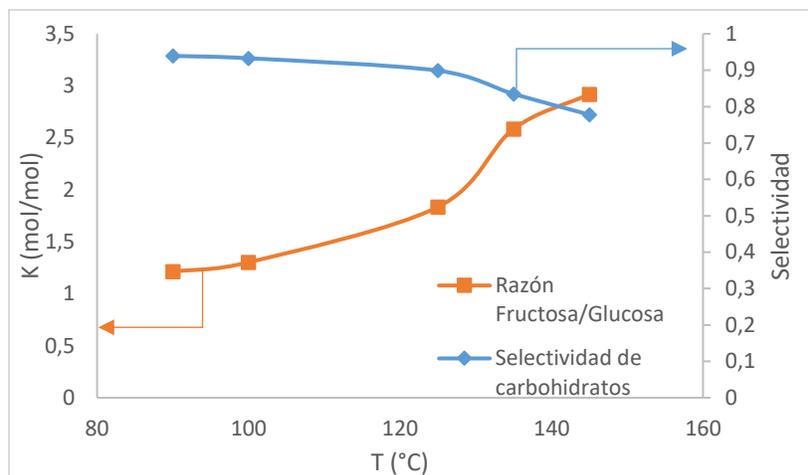


Figura 4.18. Dependencia de la razón fructosa/glucosa en el equilibrio y de la selectividad de carbohidratos en la isomerización glucosa-fructosa sobre hidrotalcitas

4.3.2. Cinética de isomerización de glucosa a fructosa sobre hidrotalcitas.

Una vez obtenidas las constantes de equilibrio, se repitieron las reacciones, pero con tiempos de muestreo menores, para poder obtener las velocidades de formación (se toman mediciones a conversión menor a 20% para calcular velocidades iniciales de reacción). De esta forma, se pudo determinar la cinética de reacción y las constantes de adsorción de la glucosa sobre la hidrotalcita calcinada. Como refleja la Figura 4.19, la cinética se comportó según un modelo de Langmuir-Hinshelwood, descartándose la posibilidad de una isoterma de adsorción tipo S.

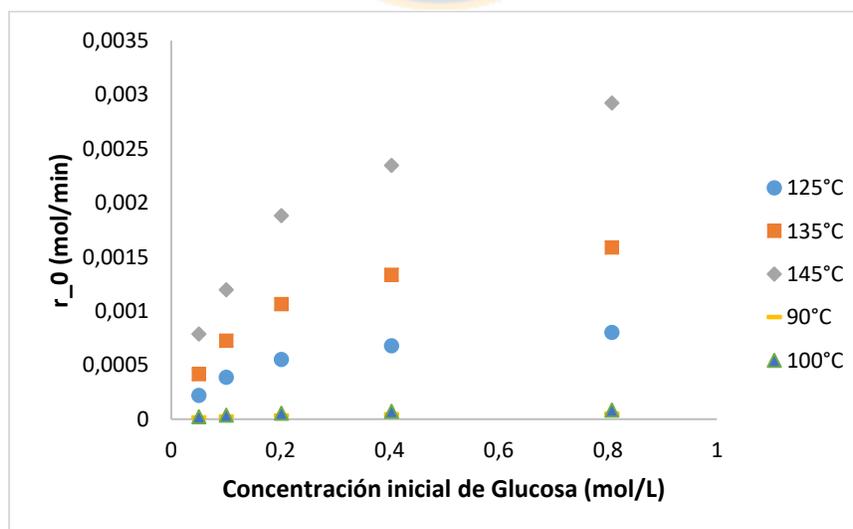


Figura 4.19. Velocidad inicial de desaparición de glucosa contra concentración inicial de glucosa. Solvente: agua destilada, 210 mL. Masa de catalizador: 1,0g

Suponiendo el modelo Langmuir-Hinshelwood, se pudieron estimar las constantes de adsorción (K_G [L/mol]) y de velocidad de desaparición de glucosa (k_G [mol/min]) a las distintas temperaturas mediante un ajuste de mínimos cuadrados. También, tomando las velocidades iniciales de formación de fructosa, se determinaron las constantes de formación de fructosa (k_1 [mol/min]), y se calculó la constante de velocidad de la formación de productos no deseados (k_{B2}), que se obtuvo restando la constante de formación de fructosa a la constante de desaparición de glucosa. Luego, se realizaron las mismas reacciones y análisis, pero partiendo la reacción con la fructosa. Estos ensayos permitieron obtener las constantes de adsorción de la fructosa sobre la hidrotalcita calcinada (K_F) y la constante de velocidad de isomerización de fructosa a glucosa (k_2). Adicionalmente, se calcularon las energías de activación de las reacciones y se estimó el calor de adsorción. Todos los datos mencionados en este párrafo se resumen en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Constante cinéticas y de adsorción para la isomerización de glucosa a fructosa sobre hidrotalcita calcinada.

T (°C)	K_G [L/mol]	k_G [mol/min]	k_1 [mol/min]	k_{B1} [mol/min ⁻¹]	K_F [L/mol]	k_2 [mol/min]	k_F [mol/min]
90	7,2	$6,12 \cdot 10^{-5}$	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$3,67 \cdot 10^{-6}$	19,22	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-5}$
100	6,4	$9,79 \cdot 10^{-5}$	$9,06 \cdot 10^{-5}$	$7,34 \cdot 10^{-6}$	17,26	$4,08 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-5}$
125	5,6	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$8,77 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	15,41	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$6,80 \cdot 10^{-4}$
135	5,3	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	15,18	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$
145	5,1	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$8,81 \cdot 10^{-4}$	13,61	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$
ΔH^0 o E [kJ/mol]	-7,6	99	94	131	-9,2	114	119

Como las reacciones fueron llevadas a cabo usando un gramo de catalizador, las constantes de velocidad pueden ser normalizadas a [mol/(min*g_{cat})].

Las constantes de adsorción de fructosa fueron mucho mayores que las de glucosa, como se ha observado también en otros estudios [81]. Asimismo, las constantes de velocidad para la isomerización inversa fueron bastante menores que para la directa a bajas temperaturas, acercándose las cantidades a medida que se aumentó la temperatura de reacción. La mayor afinidad

de la hidrotalcita por la fructosa pudo deberse al menor tamaño de la molécula de fructopiranososa o al hecho de que posee un átomo de oxígeno en la cadena con electrones sin coordinar. Las energías de activación obtenidas están dentro de los rangos observados en literatura para isomerización sobre catalizadores sólidos [115, 116]. Se estima que los calores de adsorción fueron bajos comparados con los de reacción, lo que se explica por la baja entalpía de adsorción que tienen las soluciones acuosas sobre los sólidos [107, 108]. El mapa de reacciones propuesto para el sistema de isomerización se ilustra en la Figura 4.20.

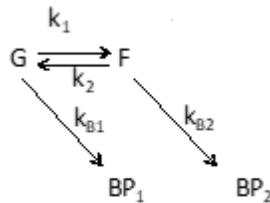


Figura 4.20. Esquema de las reacciones presentes en la isomerización glucosa-fructosa

Considerando el modelo propuesto y las constantes calculadas, se obtuvieron las siguientes ecuaciones que permitieron modelar el sistema reactivo (ecuaciones 42 y 43):

$$\frac{dn_G}{dt} = -(k_1 + k_{B1}) \frac{K_{CG}C_G}{1 + K_{CG}C_G} + k_2 \frac{K_{CF}C_F}{1 + K_{CF}C_F} \quad (42)$$

$$\frac{dn_F}{dt} = -k_F \frac{K_{CF}C_F}{1 + K_{CF}C_F} + k_1 \frac{K_{CG}C_G}{1 + K_{CG}C_G} \quad (43)$$

Y las constantes se pudieron expresar en función de la temperatura:

$$k_G = 8,72 * 10^9 * \exp\left(-\frac{11888}{T[K]}\right) \left[\frac{mol}{min * g_{cat}}\right] \quad (44)$$

$$K_{CG} = 0,559 * \exp\left(\frac{916}{T[K]}\right) \left[\frac{L}{mol}\right] \quad (45)$$

$$k_1 = 1,77 * 10^9 * \exp\left(-\frac{11359}{T[K]}\right) \left[\frac{mol}{min * g_{cat}}\right] \quad (46)$$

$$k_B = 2,05 * 10^{13} * \exp\left(-\frac{15740}{T[K]}\right) \left[\frac{mol}{min * g_{cat}}\right] \quad (47)$$

$$K_{CF} = 1,88 * \exp\left(\frac{922}{T[K]}\right) \left[\frac{mol}{min * g_{cat}}\right] \quad (48)$$

$$k_F = 2,89 * 10^{12} * \exp\left(-\frac{14307}{T[K]}\right) \left[\frac{mol}{min * g_{cat}}\right] \quad (49)$$

4.3.3. Deshidratación de glucosa sobre fosfatos de zirconio: cinética y mecanismo propuesto

El mecanismo de la deshidratación de la glucosa ya sea que pase a través de la fructosa o no, todavía está en discusión. Aunque los datos experimentales sobre diferentes catalizadores y condiciones de reacción de muchas investigaciones han mostrado que la deshidratación de fructosa a HMF es mucho más rápida que la deshidratación de glucosa a HMF, algunos autores todavía sostienen que la isomerización a la fructosa no es una vía obligatoria. Para contribuir de alguna manera a esta discusión, la Figura 4.21 muestra la conversión de glucosa, fructosa y rendimientos de HMF para la deshidratación de glucosa sobre ZrPO-700 a 125°C.

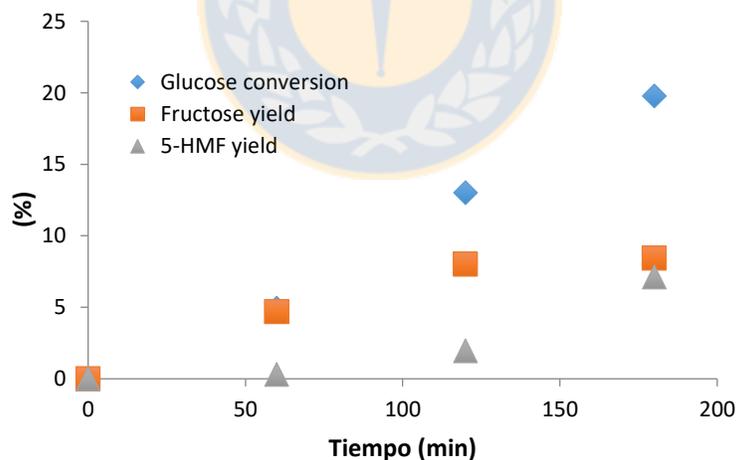


Figura 4.21. Conversión de glucosa y rendimiento a HMF y fructosa para deshidratación de glucosa a 125 ° C sobre ZrPO-700. Solvente: 210 mL agua destilada. Catalizador: 1,00 g. Hidratos de carbono: 2,00 g.

La velocidad inicial de formación de HMF fue menor que la velocidad inicial de formación de fructosa, lo que sugiere que tuvo que ocurrir la isomerización de glucosa a fructosa. La reacción de isomerización se produjo en este catalizador porque tiene sitios ácidos de Lewis, los cuales son requeridos para la isomerización de aldosas-cetosas según la literatura [13, 117, 118]. Lorenzelli y

colaboradores informó de que los catalizadores de hidrógeno fosfato de zirconio tienen sitios ácidos de Lewis y Brønsted basado en los espectros FTIR de adsorción de piridina, acetona y acetonitrilo [76]. Además, Ordonsky y colaboradores [106] informaron reacciones de deshidratación de la glucosa en agua usando una fase de fosfato de zirconio que tiene mucho más sitios ácidos de Brønsted que sitios de ácido de Lewis. En consecuencia, lograron una selectividad máxima baja y un rendimiento de HMF de 25% y 15% respectivamente a 135 ° C.

Por otra parte, los catalizadores de carbón activado tuvieron una producción despreciable de fructosa y HMF, pero una alta conversión de glucosa (Figura 4.22). Esta observación refuerza la hipótesis de que la isomerización de la glucosa a la fructosa es una etapa necesaria en el mecanismo de esta reacción, ya que los AC sólo tienen sitios ácidos de Brønsted [119].

Como era de esperar, la tasa de conversión de glucosa fue mucho más lenta que la de fructosa, y también lo fue la velocidad de formación de HMF. Además, la selectividad hacia HMF a partir de fructosa fue baja debido a que la glucosa sufrió otras reacciones en vez de la isomerización a fructosa. Cabe destacar que, en esta reacción, se observó la presencia de compuesto que se supone es anhidroglucosa, lo que sugiere que los sitios de Brønsted fuertes favorecieron la deshidratación de glucosa a anhidroglucosa. En la reacción de deshidratación de glucosa sobre AC-SA, se observaron rendimientos de anhidroglucosa aún mayores, lo que apoya la hipótesis de que los sitios fuertemente ácidos promueven la formación de anhidroglucosa [120].

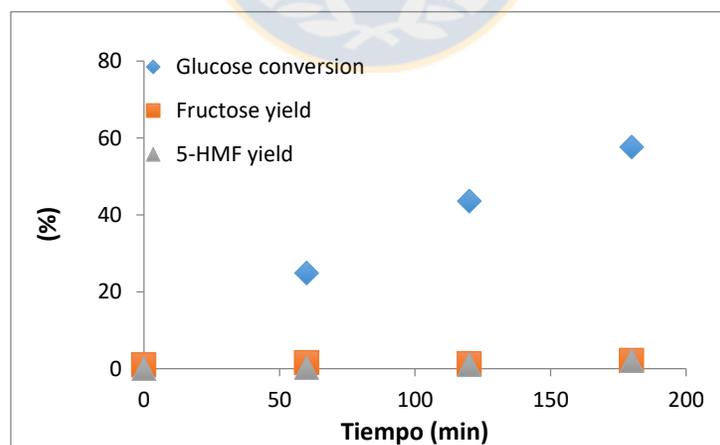


Figura 4.22. Conversión de glucosa y rendimiento a HMF y fructosa para deshidratación de glucosa a 125 ° C sobre AC-FA. Solvente: 210 mL agua destilada. Catalizador: 1,00 g. Carbohidratos: 2,00 g.

Con el catalizador ZrPO se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con ZrPO-700, con una velocidad de reacción de glucosa ligeramente mayor y una selectividad algo menor. Nuevamente,

la mayor cantidad de sitios por gramo del ZrPO produjo una velocidad de reacción mayor que el ZrPO-700. Sobre ZrPO se observó la formación de una pequeña cantidad de anhidroglucosa (2% de rendimiento al 20% de conversión), pero, sin embargo, sobre ZrPO-700 no apareció anhidroglucosa. Como se discutió en la sección 4.1.3.3, si se observan los perfiles de las TPD de NH_3 para ambos catalizadores (Figura 4.6), se puede identificar que el ZrPO tiene más sitios fuertes que el ZrPO-700 (señales a 450 °C y 380°C). Nuevamente, se mantiene la hipótesis de que los sitios fuertemente ácidos de Brønsted propician también la deshidratación de glucosa a anhidroglucosa.

Usando el método de las velocidades iniciales, se determinaron las constantes de velocidad para la desaparición de glucosa y formación de fructosa sobre ZrPO-700 y ZrPO. Al igual que en la reacción de fructosa sobre fosfatos de zirconio, se observó una tendencia lineal de la velocidad de reacción con la concentración de glucosa, como se observa en la Figura 4.23. Las bajas concentraciones implican que se estuvo lejos de la saturación de los carbohidratos sobre el catalizador. Además, e igual que en el caso de la reacción de fructosa sobre fosfatos de zirconio, se hace poco probable que el sistema esté gobernado por una isoterma de adsorción tipo S.

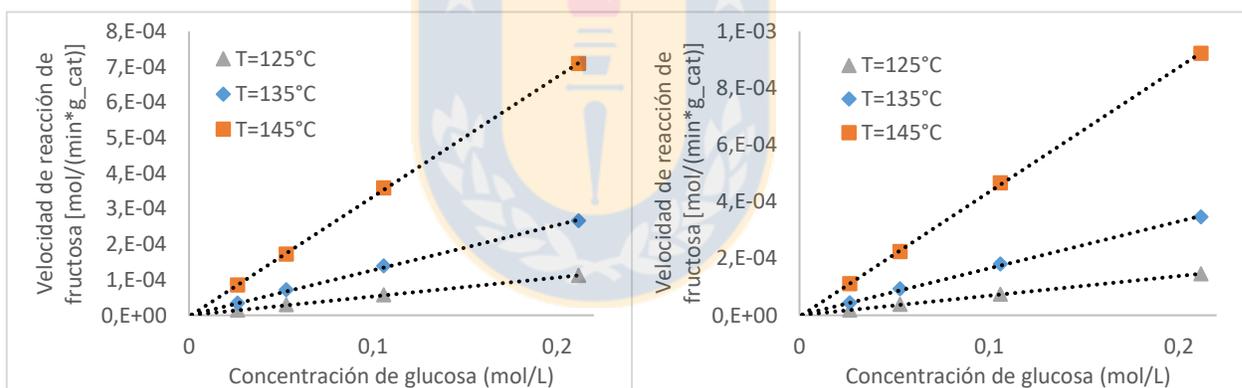


Figura 4.23. Efecto de la concentración inicial de glucosa sobre la velocidad inicial de reacción sobre ZrPO-700 (izquierda) y ZrPO (derecha)

La vía de reacción propuesta para la producción de HMF a partir de glucosa sobre ZrPO-700 o ZrPO implica un primer paso reversible de isomerización de glucosa a fructosa basado en nuestros datos experimentales, seguido por el mecanismo propuesto anteriormente para la deshidratación de fructosa (sección 4.2.2). Este mecanismo también incluyó la formación de un producto no deseado (BP1, kB1). El esquema de la Figura 4.24 ilustra este mecanismo:

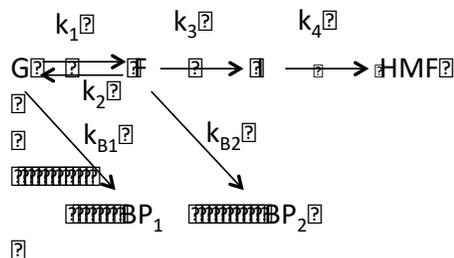


Figura 4.24. Mecanismo propuesto para la producción de HMF desde glucosa

Las constantes de equilibrio de la isomerización de la glucosa a 125, 135 y 145 °C fueron estimadas utilizando la expresión de Van't Hoff y de datos a 25 °C obtenidos de la literatura [34] como $K_C = 0,87$, $\Delta H^\circ = 2,8 \text{ kJ / mol}$ y $\Delta C_p = 76 \text{ J / mol K}$ se resumen en la Tabla 4.10.

Las ecuaciones diferenciales que describen las concentraciones de glucosa, fructosa, intermediario y HMF están representadas por las ecuaciones 50, 51, 52 y 53.

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_G C_G + \left(\frac{k_1}{K_C}\right) C_F \quad (50)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_1 C_G - k_F C_F \quad (51)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_3 C_F - k_4 C_I \quad (52)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_4 C_I \quad (53)$$

Los valores estimados de las constantes cinéticas y de la selectividad hacia la fructosa (reacción de isomerización) se resumen en la Tabla 4.10. Esta selectividad se estimó utilizando la ecuación 54.

$$S_F = \frac{k_1}{k_G} \quad (54)$$

Donde, S_f es la selectividad hacia la fructosa en la reacción de isomerización.

Se observó que la energía de activación del consumo de glucosa (k_G , $E = 124 \text{ kJ / mol}$) fue mayor que la estimada para la formación de fructosa (k_1 , $E_{app} = 106 \text{ kJ / mol}$), lo que sugiere que la reacción de isomerización de glucosa a fructosa se vuelve menos selectiva a altas temperaturas, favoreciendo la producción de subproductos (BP1). Los valores obtenidos de energías de activación fueron consistentes con los obtenidos sobre hidrotalcitas y con los que ya se mostraron en este estudio que obtuvieron otros autores [115, 116].

Notar en la Tabla 4.10 como la selectividad hacia fructosa disminuye abruptamente con la temperatura. Esto es importante ya que, para la reacción de fructosa a HMF, la temperatura más alta favoreció la reacción; sin embargo, en la isomerización, la selectividad hacia fructosa se vio perjudicada por las temperaturas altas.

Tabla 4.10. Valores estimados de las constantes de equilibrio y cinéticas de pseudo primer orden para la isomerización de glucosa a fructosa sobre ZrPO-700, y su selectividad. Solvente: agua destilada, 210 mL.

T (°C)	K_C	$k_G [min^{-1}]$	$k_1 [min^{-1}]$	$k_{B1} [min^{-1}]$	S_F
125	2.25	1.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	$3,1 \times 10^{-4}$	0.82
135	2.92	3.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}	$1,1 \times 10^{-3}$	0.72
145	3.45	8.2×10^{-3}	5.2×10^{-3}	$3,1 \times 10^{-3}$	0.63
$E_{app} [kJ/mol]$		106	124	125	

Hay que notar que los valores de selectividad sobre este catalizador son menores que los obtenidos sobre hidrotalcitas, por lo que combinar catalizadores básicos para la etapa de isomerización con ácidos para la etapa de deshidratación puede permitir aumentar la selectividad (y rendimiento) de HMF en la reacción desde glucosa.

También se obtuvieron los datos cinéticos para la reacción de isomerización sobre el catalizador ZrPO, resumidos en la Tabla 4.11. Se observa que las selectividades de fructosa fueron menores que las obtenidas sobre ZrPO-700, lo que puede explicarse por la presencia de una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted fuertes en el catalizador sin calcinar.

Tabla 4.11. Valores estimados de las constantes de equilibrio y cinéticas de pseudo primer orden para la isomerización de glucosa a fructosa sobre ZrPO, y su selectividad. Solvente: agua destilada, 210 mL.

T (°C)	K_C	$k_G [min^{-1}]$	$k_1 [min^{-1}]$	$k_{B1} [min^{-1}]$	S_F
125	2.25	$2,12 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-4}$	0,64
135	2.92	$5,25 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	0,59
145	3.45	$1,21 \times 10^{-2}$	$6,21 \times 10^{-3}$	$5,97 \times 10^{-3}$	0,51
$E_{app} [kJ/mol]$		108	105	111	

Para poder modelar el sistema y hacer predicciones de rendimiento y conversión con mezclas de catalizadores, se convirtieron las constantes de pseudo-primer orden a unidades de forma que las velocidades puedan ser expresadas como [mol/min]. Esto se realizó multiplicando las constantes de la Tabla 4.7, Tabla 4.8, Tabla 4.10 y Tabla 4.11 por el volumen de reacción, que en todos los casos fue de 210 mL. Las constantes para la isomerización de glucosa y posterior deshidratación de fructosa sobre ZrPO-700 (Tabla 4.7 y Tabla 4.10) se reportan en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Constantes cinéticas para la isomerización de glucosa y posterior deshidratación a fructosa sobre ZrPO-700, la velocidad quedó expresada en mol/min.

T (°C)	k_G [L/min]	k_1 [L/min]	k_{B1} [L/min]	k_2 [L/min]	k_F [L/min]	k_3 [L/min]	k_4 [L/min]
125	2.94×10^{-4}	2.31×10^{-4}	$0,65 \times 10^{-5}$	1.02×10^{-4}	2.52×10^{-4}	1.68×10^{-4}	2.52×10^{-3}
135	7.14×10^{-4}	5.25×10^{-4}	$2,31 \times 10^{-4}$	2.45×10^{-4}	1.01×10^{-3}	8.19×10^{-4}	2.73×10^{-3}
145	1.72×10^{-3}	1.09×10^{-3}	$6,51 \times 10^{-4}$	4.99×10^{-4}	3.78×10^{-3}	3.57×10^{-3}	3.36×10^{-3}

4.4. Reacciones de HMF

Algunos autores reportaron que el HMF se descompone y se rehidrata en condiciones ácidas [64, 115, 121, 122], en consecuencia, la conversión de HMF se analizó brevemente en función de la temperatura sobre ZrPO-700 ya que el mecanismo propuesto en la sección 4.3.3 no incluía las reacciones de descomposición de HMF. La Figura 4.25 muestra la evolución de la concentración de HMF con el tiempo de reacción.

Un modelo de reacción de pseudo-primer orden se adaptó a los datos experimentales, con lo que se estimaron las constantes cinéticas de la degradación de HMF (k_5): $3,61 \times 10^{-4}$, $7,40 \times 10^{-4}$ y $1,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a 125, 135 y 145 °C, respectivamente. Obsérvese que estas constantes cinéticas fueron inferiores a las estimadas para las conversiones de fructosa y glucosa (Tabla 4.7 y Tabla 4.10, respectivamente). El valor estimado de la energía de activación para esta reacción fue 97 kJ / mol, que fue ligeramente inferior a la calculada por Girisuta y col. [122], que informó una energía de activación de 111 kJ / mol para la descomposición homogénea de HMF catalizada por ácido sulfúrico. Que los valores de energías de activación obtenidos con catalizadores homogéneos o heterogéneos sean similares tiene sentido, ya que con ambos el mecanismo en que se incorporan

moléculas de agua a la molécula de HMF o las moléculas de HMF se condensan para formar polímeros debiese ser el mismo [30]. El ligeramente menor valor de la energía de activación obtenido con los catalizadores heterogéneos de este estudio puede deberse al efecto del calor de adsorción.

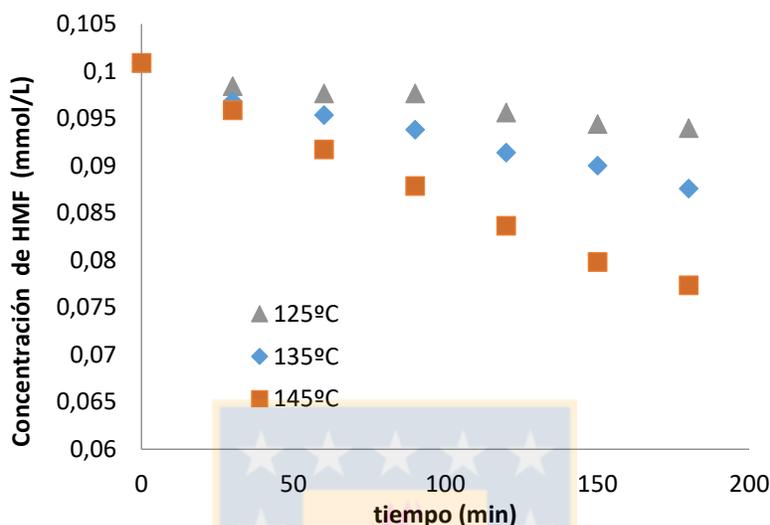


Figura 4.25. Perfiles de concentración para el consumo de HMF a 125 °C, 135 °C y 145 °C. 210 mL de agua destilada, 1,00 g de ZrPO-700 y 2,6 g de HMF inicial.

Se estudió también el consumo de HMF sobre hidrotalcita calcinada, observándose que la reacción sigue una cinética de pseudo-segundo orden, eso sí, la velocidad de reacción fue aproximadamente un orden de magnitud menor que sobre ZrPO-700, sugiriendo que la reacción de degradación del HMF sobre catalizadores básicos, evaluadas a estas temperaturas y concentración, fue despreciable comparado con lo que ocurrió sobre los catalizadores ácidos empleados en este estudio. Sobre hidrotalcitas calcinadas, la formación de ácido levulínico en la reacción fue despreciable, formándose principalmente polímeros a partir del HMF. Lo anterior puede explicar que la reacción de HMF sobre HT-430 se represente con una cinética de pseudo-segundo orden. En los catalizadores ácidos se observó la presencia de ácido levulínico y ácido fórmico.

Se comparó la concentración de sitios ácidos fuertes con la velocidad de formación de ácido láctico desde HMF a 135 °C, lo que se puede observar en la Figura 4.26. Para este efecto, se consideró que los sitios fuertemente ácidos eran aquellos cuya mayor adsorción de amoníaco ocurrió a los 350 °C, según lo reportado por los perfiles de TPD de amoníaco (ver Tabla 4.3 y Tabla 4.5). Se encontró una tendencia prácticamente lineal entre la concentración de sitios fuertemente ácidos y la constante de formación de ácido láctico. Esto tiene sentido si se considera que, para la rehidratación del HMF,

fue necesario romper los enlaces de un anillo aromático, lo que tiene un alto costo energético debido a la estabilidad energética de estos enlaces.

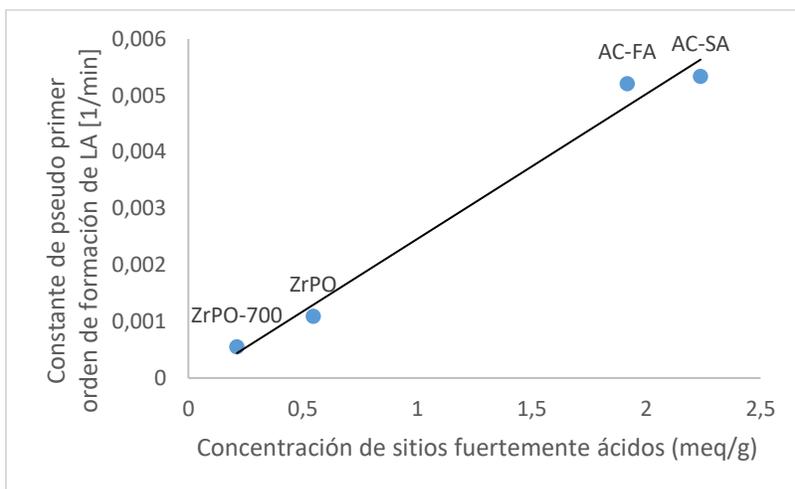


Figura 4.26. Constantes de pseudo-primero orden para la formación de ácido levulínico a partir de HMF vs el número de sitios ácidos fuertes. Temperatura de reacción: 135°C.

La reacción de HMF se estudió sobre HT-430 y ZrPO-700 variando la concentración inicial de HMF, con el objetivo de obtener las isothermas de adsorción y de estimar las constantes de velocidad, como se presenta en la Figura 4.27.

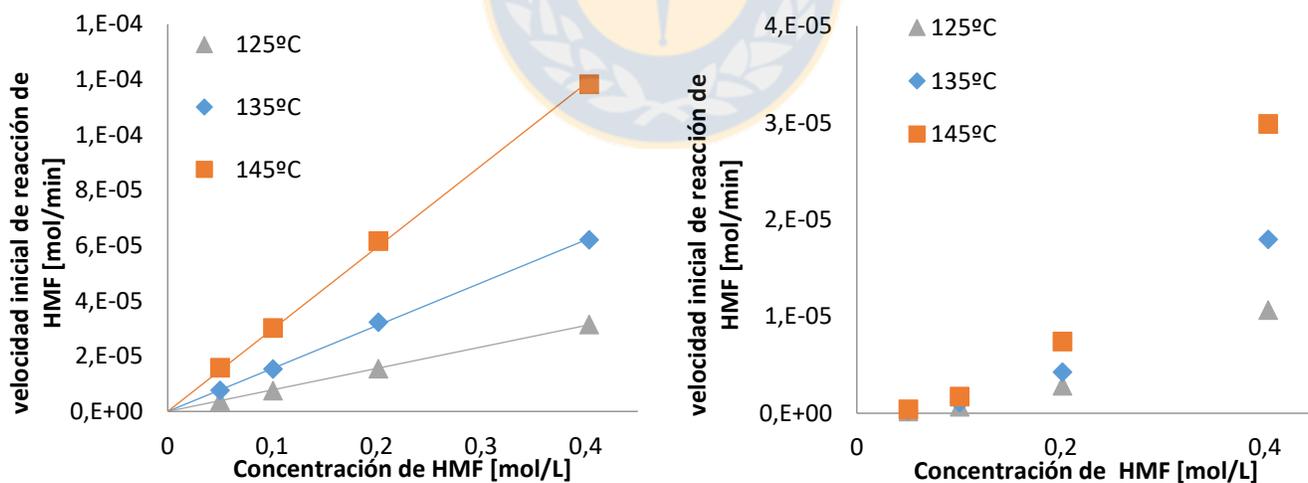


Figura 4.27. Dependencia de la velocidad de reacción de HMF con la concentración de HMF sobre ZrPO-700 (izquierda) y HT-430 (derecha).

En ambos casos, se observó que se estuvo trabajando lejos de la concentración de saturación del HMF sobre los catalizadores, ya que no se observó la disminución de la pendiente de la curva de velocidad vs concentración. Para la reacción sobre las hidrotalcitas, los valores estimados para las

constantes de pseudo-segundo orden de degradación de HMF (k_5) obtenidas a 125°C, 135°C y 145°C fueron de $3,25 \cdot 10^{-4}$, $5,20 \cdot 10^{-4}$ y $8,317 \cdot 10^{-4}$ [L/(mol*min)], y la energía de activación aparente fue de 65kJ/mol. Esta energía de activación, menor que la de otros pasos de este sistema reactivo, llama la atención, ya que se esperaba que fuera menor, considerando que los anillos furánicos son aromáticos, por lo que debiesen ser estables. Este valor indica, además, que la degradación del HMF se verá menos afectada a los cambios de temperatura que otras reacciones del sistema, hecho importante a considerar a la hora de buscar temperaturas de reacción más altas que permitan tiempos de reacción menores.

Se encontró también la velocidad de reacción aumentó prácticamente proporcional con el aumento de la carga o masa del catalizador, por lo que las constantes de velocidad obtenidas pudieron ser normalizadas obteniéndose constantes intrínsecas llamadas k_5 . Así, las constantes estimadas para la reacción sobre HT-430 y sobre ZrPO-700 fueron normalizadas para expresar las velocidades en mol/min.

4.5. Modelo general para el sistema reactivo

4.5.1. Formulación del modelo

Con la información recopilada de todas las reacciones estudiadas, se planteó las ecuaciones que gobernaron el sistema, en condiciones generales. Para ello se consideraron sólo los catalizadores HT-430 y ZrPO-700, debido a que fueron los que entregaron los mejores resultados de selectividad y rendimiento a los productos deseados. La integración de las ecuaciones 55, 56, 57 y 58 permitió obtener la concentración de cada sustancia a un tiempo t cuando el proceso se llevó a cabo con una masa m_{HT} de HT-430, una masa m_{ZR} de ZrPO-700 y una temperatura T .

$$\frac{dn_G}{dt} = - \left(k'_{G,HG} m_{HG} \frac{\frac{K_{CG} n_G}{V}}{1 + \frac{K_{CG} n_G}{V} + \frac{K_{CF} n_F}{V}} + k'_{G,ZR} m_{ZR} \frac{n_G}{V} \right) \quad (55)$$

$$+ \left(k'_{2,HG} m_{HG} \frac{\frac{K_{CF} n_F}{V}}{1 + \frac{K_{CF} n_F}{V} + \frac{K_{CG} n_G}{V}} + k'_{2,ZR} m_{ZR} \frac{n_F}{V} \right)$$

$$\frac{dn_F}{dt} = - \left(k'_{F,HG} m_{HG} \frac{\frac{K_{CF} n_F}{V}}{1 + \frac{K_{CF} n_F}{V} + \frac{K_{CG} n_G}{V}} + k'_{F,ZR} m_{ZR} \frac{n_F}{V} \right) + \left(k'_{1,HG} m_{HG} \frac{\frac{K_G n_G}{V}}{1 + \frac{K_{CG} n_G}{V} + \frac{K_{CF} n_F}{V}} + k'_{1,ZR} m_{ZR} \frac{n_G}{V} \right) \quad (56)$$

$$\frac{dn_I}{dt} = k'_{3} m_{ZR} \frac{n_F}{V} - k'_{4} m_{ZR} \frac{n_I}{V} \quad (57)$$

$$\frac{dn_{HMF}}{dt} = k'_{4} m_{ZR} \frac{n_I}{V} - \left(k'_{5,ZR} m_{ZR} \frac{n_I}{V} + k'_{5,HT} m_{HT} \left(\frac{n_I}{V} \right)^2 \left(1 - \frac{K_{CG} n_G}{V} + \frac{K_{CF} n_F}{V} \right)^2 \right) \quad (58)$$

Expresando las constantes en función de la temperatura (usando las energías de activación y entalpías de adsorción estimadas y las constantes ya calculadas), se pudo modelar el sistema incluso cuando las temperaturas fueron variables.

4.5.2. Simulación y validación del modelo y pruebas con mezclas de catalizadores

Los parámetros cinéticos estimados permitieron predecir la conversión de glucosa, así como los rendimientos de fructosa y HMF en períodos de tiempo más largos que los tiempos de reacción probados en este estudio. Los perfiles simulados para la deshidratación de glucosa sobre ZrPO-700 de la Figura 4.28 muestran que la selectividad hacia el HMF alcanzó un máximo valor que varió entre el 50% y 60% dependiendo de la temperatura de reacción. Cuando la reacción ocurrió a 125 °C, este máximo se alcanzó al llegar al 70% de la conversión de glucosa; sin embargo, las reacciones evaluadas a 135°C y 145°C llegaron al máximo poco antes de alcanzar la conversión total de la glucosa. Con el fin de alcanzar esta selectividad máxima, las simulaciones se mantuvieron hasta 3000, 1000 y 600 minutos para las reacciones a 125, 135 y 145°C, respectivamente.

Los resultados de las simulaciones permitieron observar que el máximo de rendimiento hacia HMF fue de 45%, 50% y 45% a 125°C, 135° y 145°C, respectivamente. Estos resultados se acercaron a los obtenidos experimentalmente, cuyos valores de selectividad máxima fueron de 59%, 51% y 45%, y rendimientos máximos de 46%, 52% y 44% correspondientes a 125°C, 135° y 145°C, respectivamente.

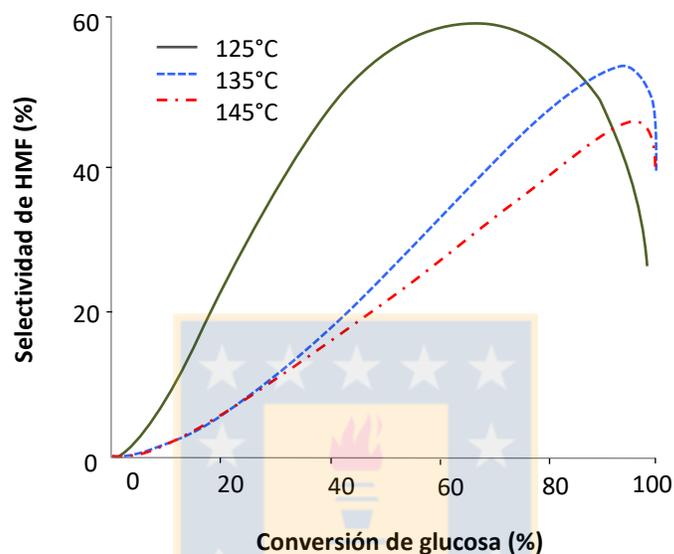


Figura 4.28. Simulación de la conversión de la glucosa en función de la selectividad hacia HMF durante un largo periodo de tiempo sobre el catalizador ZrPO-700 a 125, 135 y 145 ° C. Para todos los casos, el volumen de reactivo fue de 210 mL, la masa de glucosa 1,00 g y la masa de ZrPO-700 2,00 g.

Algunos hechos interesantes de notar son, primero, que la temperatura a la que se obtuvo la mejor selectividad no fue la misma a la que se obtuvo el mejor rendimiento. Estos resultados sugieren que, si bien a los 125°C se obtuvo la mejor selectividad, se lo hizo a una conversión sustancialmente más baja que la reacción a 135°C. Este hecho es importante a la hora de diseñar un proceso para producción de HMF a escala industrial. Si el proceso considera una sola pasada por el reactor, sin reciclo, la temperatura más conveniente es la que entrega el mayor rendimiento, o sea 135°C. Sin embargo, si el proceso considera reciclo, la temperatura óptima es la que da como resultado una mayor selectividad del producto deseado, o sea, 125°C.

También hay que destacar que el rendimiento a 125°C haya sido aproximadamente el mismo que a 145°C. Sin embargo, al comparar el tiempo empleado para alcanzar el máximo rendimiento se observó que a 125°C a la reacción le tomó 1400 minutos, mientras que a la reacción evaluada a 145°C sólo le tomó 300 minutos.

El gráfico comparativo de los datos experimentales frente a la predicción del modelo se muestra en la Figura 4.29, donde se observa que el mecanismo propuesto para la deshidratación de glucosa ajustó muy bien nuestros datos experimentales en las reacciones ocurridas a 125 y 145°C. Resultó interesante observar que el punto de inflexión de la pendiente de la curva de la selectividad hacia HMF a partir de fructosa en la reacción evaluada a 135°C que se discutió en la sección 4.2.1 también se reflejó en la simulación (círculo marcado en la Figura 4.29).

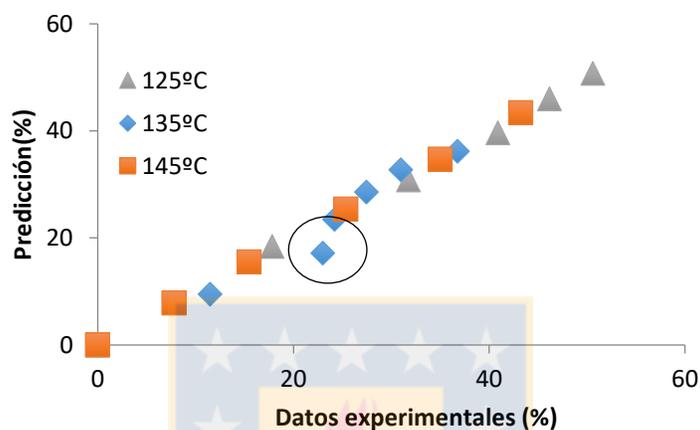


Figura 4.29. Comparación del modelo de predicción con datos experimentales de selectividad hacia HMF desde fructosa (%).

El modelo obtenido también permitió simular la reacción con mezcla de catalizadores. Así, se simuló, primero, la reacción a 125°C, 135°C y 145°C usando 0,5 g de HT-430 y 1,0 g de ZrPO-700 como catalizadores. Se escogió simular usando 0,5 g de hidrotalcitas debido a que la reacción de isomerización mostró velocidades mucho mayores sobre este catalizador. Los resultados de la simulación fueron luego comparados con los resultados experimentales. La Figura 4.30 muestra el comportamiento de esta reacción observándose que las selectividades máximas se alcanzaron a conversiones más altas que cuando se empleó ZrPO-700 como único catalizador. Este efecto fue más evidente en el caso de las reacciones a 145°C y a 135°C donde la selectividad máxima aumentó desde 46% a 57% y desde 53% a 58%, respectivamente. A 125°C, la selectividad máxima se mantuvo en 60%, lo que se explica porque la selectividad de la isomerización a 125°C sobre ZrPO-700 fue similar a aquella obtenida sobre HT-430 a dicha temperatura. A 125°C, la selectividad de la reacción de isomerización sobre HT-430 fue de 86% contra el 82% obtenido sobre ZrPO-700, por lo que la adición de la hidrotalcita no contribuye de una forma tan fuerte a la selectividad del paso de isomerización. Sin embargo, a 135°C y 145°C, la isomerización sobre hidrotalcita es entre un 9% y

un 12% más selectiva que sobre fosfatos de zirconio, lo que tienen como efecto el notorio aumento de la selectividad máxima de la reacción global

Por otro lado, la mayor velocidad de reacción alcanzada sobre la HT-430 tuvo un efecto dramático en el rendimiento máximo alcanzado a 125°C, pasando de 45% a 57%, a pesar de que no hay aumento en la selectividad máxima. Esto ocurre porque, usando hidrotalcitas, la conversión a la que se alcanzó el rendimiento máximo pasó de un 65% a un 96%, por lo que el rendimiento se ve vivo favorecido. En términos prácticos, acelerar la isomerización permitió la producción de una mayor cantidad de fructosa, la que a su vez se convirtió en HMF y permitió acumular una mayor cantidad antes de empezar a degradarse éste a otros compuestos.

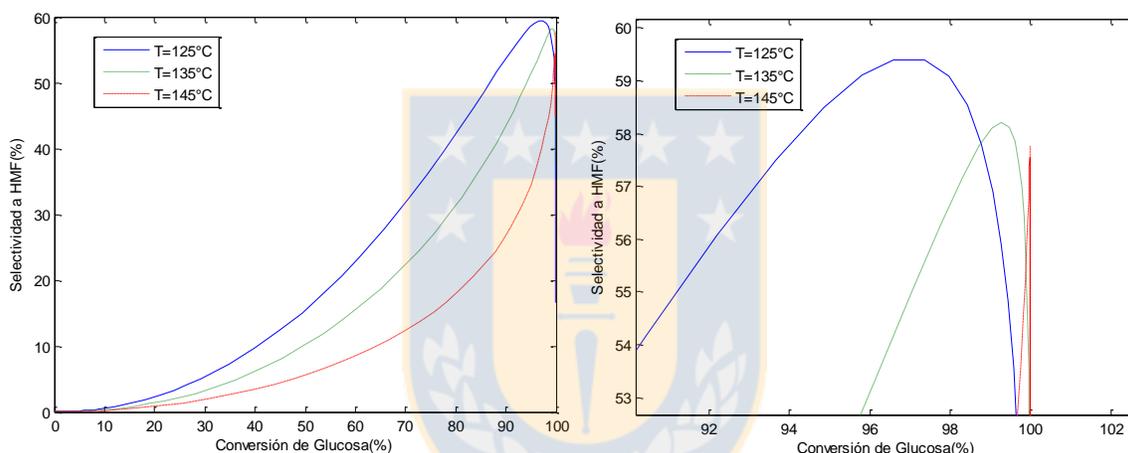


Figura 4.30. Simulación de la conversión de la glucosa frente a la selectividad hacia HMF durante un largo periodo de tiempo sobre el catalizador utilizando una mezcla de 0,50 g de HT-430 y 1,00 g de ZrPO-700 como catalizadores a 125, 135 y 145 ° C. Para todos los casos, el volumen de reactivo fue de 210 mL Y la masa de glucosa 2,00 g.

Es importante notar que, con esta mezcla de catalizadores, los rendimientos alcanzados fueron similares para las reacciones evaluadas a las tres temperaturas, cuyo valor varió entre 55% y 58%, a diferencia de lo que ocurre al emplear ZrPO-700 como único catalizador, de donde a 135°C se obtenía un rendimiento máximo claramente mayor. Lo que ocurre es que, usando la mezcla de catalizadores, se minimizan tanto los efectos de baja selectividad de isomerización de glucosa (145°C) como de baja conversión a la que ocurre la selectividad máxima (125°C). Por otra parte, a 135°C, el aumento en el rendimiento máximo no fue tanto como a las otras dos temperaturas (si bien también hubo un aumento), debido a que los efectos en la selectividad máxima y en la conversión para alcanzar la selectividad máxima no fueron tan fuertes.

A fin de comprobar la validez del modelo propuesto, en este caso más complejo, se comparó los valores de rendimiento de HMF y de la conversión de glucosa predichos por el modelo con los experimentales a las tres temperaturas de reacción, tal como se puede apreciar en la Figura 4.31. Es notable también observar que se redujo el tiempo de reacción necesario para alcanzar los rendimientos máximos. A 125°C, el tiempo se redujo de 1400 minutos a 800, mientras que, a 135°C, varió desde 600 a 350 y a 145°C lo hizo desde 300 a 210 minutos. A 125°C es cuando se observa (proporcional y absolutamente) el mayor descenso en el tiempo de reacción alcanzado, porque es cuando más lenta es la reacción de isomerización sobre ZrPO-700, teniendo esta reacción velocidades similares sobre HT-430 a las 3 temperaturas.

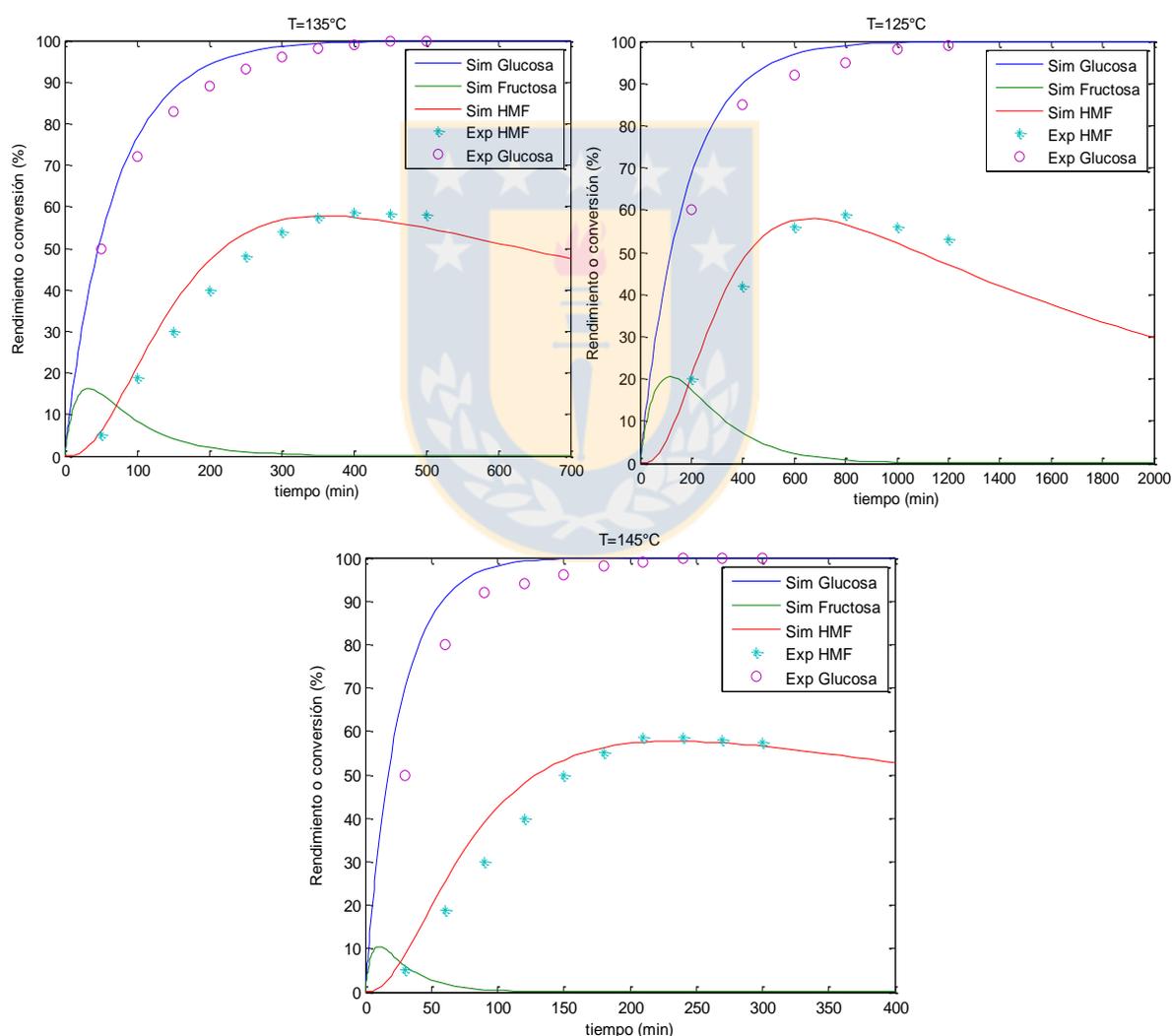


Figura 4.31. Simulación y resultados experimentales de la reacción de deshidratación de glucosa a distintas temperaturas utilizando una mezcla de 0,50 g de HT-430 y 1,00 g de ZrPO-700 como catalizadores. Para todos los casos, el volumen de reactivo fue de 210 mL Y la masa de glucosa 2,00 g.

El modelo propuesto ajustó muy bien los datos experimentales; sin embargo, se pudo observar que hubo un leve retraso de los datos experimentales con respecto a los predichos en las tres reacciones evaluadas. Además, se observó que el rendimiento máximo experimental fue ligeramente superior al predicho por el modelo, lo que pudo deberse al efecto de desactivación de uno o ambos catalizadores (o ambos) a medida que avanzó la reacción. Este efecto se discuirá en detalle en la sección siguiente. La desactivación de uno de los catalizadores puede suponer un aumento en la selectividad máxima alcanzada, si es que esta desactivación influye en las reacciones de degradación del HMF evitando la formación de los compuestos indeseados.

4.5.3. Desactivación de catalizadores

Para completar el modelo que describe el sistema reactivo, se estudió el efecto de los tiempos de reacción en la actividad de los catalizadores HT-430 y ZrPO-700. Para esto, los catalizadores fueron recuperados después cada reacción, secados y masados. Se repitieron las reacciones usando los catalizadores recuperados y se midió la velocidad de reacción inicial. Para modelar la desactivación se supuso un proceso de envenenamiento semi en paralelo, es decir, que tanto la glucosa como la fructosa forman sustancias que desactivan el catalizador. Se escogió el modelo de desactivación de Levenspiel [115], debido a que se sabe que las reacciones de glucosa y fructosa sobre catalizadores ácidos y básicos dan origen a polímeros insolubles que se pueden adsorber sobre los sitios de los catalizadores, dejándolos inutilizables o envenenados. Este modelo describe matemáticamente la velocidad de la reacción de la forma que muestran las ecuaciones 59 y 60:

$$r'_{G,F} = r_{G,F}{}'_{act} * a \quad (59)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_d * C_{G+F}^n * a^d \quad (60)$$

En esta situación, $r'_{G,F}$ representa la velocidad de desaparición de glucosa o fructosa (según sea la reacción), a corresponde a un factor que indica el estado actual de la partícula de catalizador, variando entre 0 y 1, donde 1 indica que el catalizador no ha sufrido desactivación y 0 indica que el catalizador está completamente desactivado. La constante k_d es la constante de desactivación del catalizador y C_{G+F} es la suma de las concentraciones de glucosa y fructosa. Se consideró tanto la concentración de glucosa como la de fructosa porque ambos carbohidratos forman polímeros insolubles que pueden adsorberse sobre los sitios del catalizador, o bien, tapar sus poros. Para este

modelo, se asumió una cinética de primer orden para la formación de sustancias venenosas y para su deposición sobre los sitios del catalizador, es decir $n = d = 1$.

Para obtener las constantes de desactivación, se realizó cada reacción a cada temperatura hasta cierto tiempo t y recuperando el catalizador, luego hasta $2t$ y recuperando el catalizador, y así sucesivamente. Luego, se repitió la reacción con cada catalizador recuperado y se determinó la velocidad inicial intrínseca de cada una, de forma de determinar α a distintos tiempos. La concentración de glucosa y fructosa fue conocida a lo largo de la reacción, lo que permitió ajustar el parámetro k_d . Los resultados se resumen en la Tabla 4.13 y la Tabla 4.14:

Tabla 4.13. Desactivación de ZrPO-700 en la reacción de deshidratación de glucosa a distintas temperaturas

t (min)	α		
	$T=125^{\circ}\text{C}$	$T=135^{\circ}\text{C}$	$T=145^{\circ}\text{C}$
100	0,98	0,97	0,96
200	0,97	0,95	0,93
300	0,96	0,94	0,91
400	0,96	0,93	0,89

Tabla 4.14. Desactivación de HT-430 en la reacción de isomerización de glucosa a distintas temperaturas

t (min)	α		
	$T=125^{\circ}\text{C}$	$T=135^{\circ}\text{C}$	$T=145^{\circ}\text{C}$
10	0,99	0,97	0,90
20	0,98	0,93	0,83
30	0,97	0,90	0,78
40	0,96	0,88	0,75

A partir de estos resultados se determinaron las constantes de desactivación y las energías de activación de las desactivaciones de los dos catalizadores, siendo k_d $5,5 \cdot 10^{-4}$, $10,5 \cdot 10^{-4}$ y $21,7 \cdot 10^{-4}$ L/(mol*min) para el catalizador ZrPO-700 a 125, 135 y 145°C, respectivamente, con una energía de activación de 163 kJ/mol. Para la hidrotalcita calcinada, las constantes fueron de $4,8 \cdot 10^{-3}$, $15,1 \cdot 10^{-3}$ y $46,2 \cdot 10^{-3}$ L/(mol*min), para 125, 135 y 145°C, respectivamente, con una energía de activación de 171 kJ/mol.

Cuando se introdujeron estos parámetros en el modelo general de la reacción, se obtuvieron los perfiles que se muestran en la Figura 4.32. Comparando estos perfiles con los de la Figura 4.31, se puede ver que ya no se aprecia el desplazamiento de los datos experimentales con respecto a los predichos por el modelo; además, se predijeron mejor los rendimientos máximos. Los rendimientos

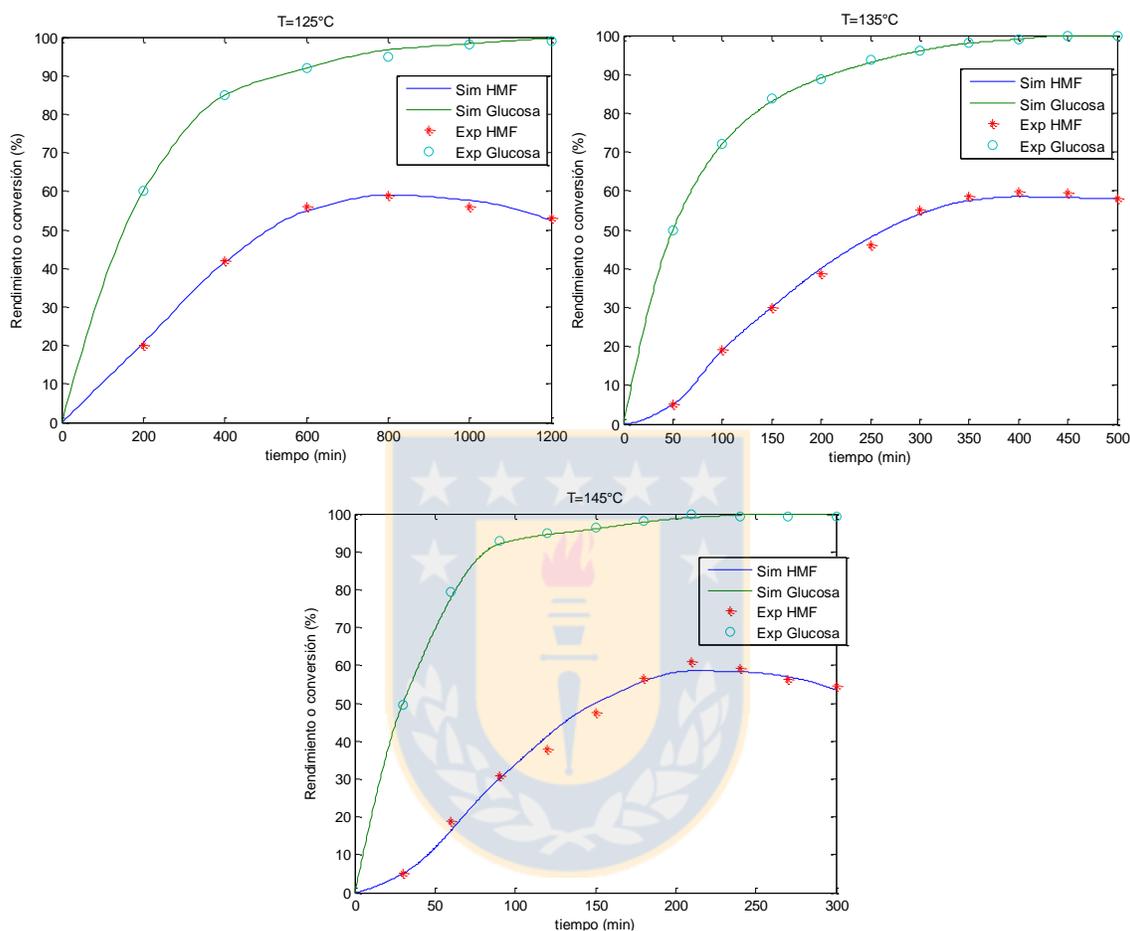


Figura 4.32. Simulación y resultados experimentales de la reacción de deshidratación de glucosa a distintas temperaturas utilizando una mezcla de 0,50 g de HT-430 y 1,00 g de ZrPO-700 como catalizadores, incorporando la desactivación de los catalizadores en el modelo.

máximos predichos fueron mayores debido a que, mientras más avanzada estaba la reacción, menos activo estaba el catalizador, y eso afectaba principalmente la degradación de HMF, que era la sustancia predominante en el sistema en los tiempos finales de reacción. Cabe destacar que los valores de rendimiento determinados para deshidratación de glucosa sobre catalizadores sólidos en medio acuoso en este trabajo fueron similares a los mejores rendimientos reportados en la literatura [4, 123, 124].

Finalmente, hay que destacar que, tanto el catalizador HT-430 como ZrPO-700, pudieron recuperar casi completamente sus actividades al ser calcinados en aire a 300°C durante dos horas, apoyando

la hipótesis de que la desactivación ocurre por formación de polímeros sobre los sitios activos del catalizador.



5. Conclusiones

El estudio del sistema reactivo permitió determinar el mecanismo por el cual ocurre la reacción de deshidratación de glucosa a HMF y de fructosa a HMF en el rango de temperaturas 125°C-145°C, comprobando que la mezcla de catalizadores básicos para isomerización y ácidos para la deshidratación permite obtener HMF a partir de glucosa. En las condiciones en las cuales se realizaron las reacciones, no se observaron limitaciones por transferencia de materia (internas o externas), lo que permitió obtener datos cinéticos certeros.

Se comprobó que la isomerización de glucosa a fructosa es un paso relevante para que proceda la deshidratación de hexosas a 5-hidroximetilfurfural. No se observó presencia de fructosa ni de glucosa cuando se realizó la deshidratación de glucosa sobre catalizadores ácidos sin presencia de grupos funcionales que permitieran la isomerización, como bases de Brønsted o ácidos de Lewis. La deshidratación de glucosa sobre catalizadores con presencia de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis, o con mezclas de catalizadores que poseían sitios básicos y sitios ácidos de Brønsted, produjo fructosa, que posteriormente dio lugar a la formación de HMF.

Tal como se sabía de literatura, la isomerización de glucosa a fructosa siguió una cinética de primer orden con respecto a la glucosa (y la reacción inversa, de primer orden con respecto a la fructosa). Además, se encontraron reacciones indeseadas, que corresponden a formación de anhidroglucosa y polímeros. Estas reacciones también se ajustan a una cinética de primer orden y son más lentas que la formación de fructosa a las temperaturas en que se trabajó, lo que permitió obtener selectividades hacia fructosa sobre 50% sobre el catalizador ZrPO-700 y sobre 75% en el catalizador HT-430. Ambos catalizadores demostraron ser activos para la isomerización

El estudio de la cinética de la reacción de deshidratación de fructosa permitió deducir que esta reacción ocurre en dos pasos irreversibles. Sin embargo, se demostró también que desde glucosa existió un paso adicional reversible que es la isomerización de glucosa a fructosa. Se determinó que las velocidades de los pasos de la reacción (desde la glucosa, pasando por fructosa e intermediario) están en órdenes de magnitud casi idénticos, por lo que no existió un paso determinante de velocidad propiamente tal. Las energías de activación de los pasos de la isomerización y deshidratación difieren entre sí, siendo mayor la del primer paso de deshidratación de fructosa, lo que sugiere que el segundo paso de deshidratación puede convertirse en un paso determinante de velocidad a temperaturas más elevadas. Las energías de activación encontradas para la

deshidratación de fructosa e isomerización de glucosa fueron consistentes con las encontradas en literatura para las reacciones catalizadas por ácidos y bases homogéneas, validando nuestros experimentos.

Se encontró que los sitios ácidos de Lewis son necesarios para la reacción de isomerización de glucosa. Se determinó también que los sitios de Brønsted contribuyeron en la reacción de deshidratación; sin embargo, aquellos sitios muy fuertes contribuyeron a la formación de productos no deseados, mediante la rehidratación del HMF a ácido levulínico y ácido fórmico y la degradación de la glucosa. Concretamente, se encontró una relación lineal entre la concentración de sitios fuertemente ácidos de los catalizadores y las constantes de formación de ácido levulínico. Las hidrotalcitas, por su parte, no catalizaron la reacción de rehidratación del HMF, pero sí promovieron su polimerización. Además, en el rango de temperaturas de este estudio, las hidrotalcitas fueron más selectivas en la reacción de isomerización que los fosfatos de zirconio. En todos los catalizadores, la selectividad de la isomerización disminuyó con el aumento de temperatura.

Se propuso un modelo cinético general para la reacción de formación de HMF a partir de los resultados obtenidos que permitió estimar conversiones y rendimientos variando la concentración inicial de reactivos, la temperatura y la masa de catalizador(es) utilizado. Así, se obtuvo que, a temperatura constante, el mejor rendimiento de HMF desde glucosa se consiguió empleando una mezcla de HT-430 y ZrPO-700 a 135°C, cuyo valor fue de 57%; mientras que, variando la temperatura (usando una temperatura inicial de 90-110°C y después una rampa hasta 135°C) se obtuvo un rendimiento de hasta 59%.

Referencias

- [1] J. A. Geboers, S. Van de Vyver, R. Ooms, B. O. de Beeck, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Chemocatalytic conversion of cellulose: opportunities, advances and pitfalls," *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, pp. 714-726, 2011.
- [2] T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W. J. Chun, and A. Fukuoka, "Kinetic Study of Catalytic Conversion of Cellulose to Sugar Alcohols under Low-Pressure Hydrogen," *ChemCatChem*, vol. 6, pp. 230-236, 2014.
- [3] "Paris Agreement," vol. XXVII.7.d, ed. Paris: United Nations Treaty Series, 2015.
- [4] R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, and J. G. de Vries, "Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources," *Chemical reviews*, vol. 113, pp. 1499-1597, 2013.
- [5] C. N. d. Energía. (2017, 12/07/2017). *Energía Abierta*.
- [6] G. Bergh and A. Promis, "Conservación de los bosques nativos de Chile—Un análisis al informe FAO sobre la evaluación de los recursos forestales nacionales," *Revista Bosque Nativo*, vol. 48, pp. 9-11, 2011.
- [7] T. Marzalletti, "PRODUCCIÓN DE FURANOS EN BASE A CARBOHIDRATOS DE CORTEZA DE PINO (BIOFURANS, CHILE)," ed: Conicyt Chile, 2013.
- [8] R. Bliem, *Bioreactor systems and effects*: Springer-Verlag, 1991.
- [9] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, *et al.*, "Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas," DTIC Document2004.
- [10] J. J. Bozell and G. R. Petersen, "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "top 10" revisited," *Green Chemistry*, vol. 12, pp. 539-554, 2010.
- [11] E. Hückel, "Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 70, pp. 204-286, 1931.
- [12] J. B. Sperry and D. L. Wright, "Furans, thiophenes and related heterocycles in drug discovery," *Current opinion in drug discovery & development*, vol. 8, pp. 723-740, 2005.
- [13] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, and J. A. Dumesic, "Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates," *Nature*, vol. 447, pp. 982-985, 2007.
- [14] T. Thananattthanachon and T. B. Rauchfuss, "Efficient Production of the Liquid Fuel 2, 5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 6616-6618, 2010.
- [15] H. D. Scharf and E. Wolters, "A new synthesis principle for furane derivatives, ii. Fragmentation and recyclizing condensation of 1, 3-dioxolane-4-ylum ions," *Chemischer Informationsdienst*, vol. 9, 1978.
- [16] M. Gomes, A. Gandini, A. J. Silvestre, and B. Reis, "Synthesis and characterization of poly (2, 5-furan dicarboxylate) s based on a variety of diols," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, pp. 3759-3768, 2011.

- [17] G.-J. M Gruter, L. Sipos, and M. Adrianus Dam, "Accelerating research into bio-based FDCA-polyesters by using small scale parallel film reactors," *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, vol. 15, pp. 180-188, 2012.
- [18] A. Eerhart, A. Faaij, and M. K. Patel, "Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 6407-6422, 2012.
- [19] M. N. Belgacem and A. Gandini, *Monomers, polymers and composites from renewable resources*: Elsevier, 2011.
- [20] T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melián-Cabrera, J. G. de Vries, and H. J. Heeres, "Caprolactam from renewable resources: catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into caprolactone," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, pp. 7083-7087, 2011.
- [21] T. A. Lewis, L. Bayless, J. B. Eckman, J. L. Ellis, G. Grewal, L. Libertine, *et al.*, "5-Lipoxygenase inhibitors with histamine H 1 receptor antagonist activity," *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, vol. 14, pp. 2265-2268, 2004.
- [22] L. Lin, Q. Shi, A. K. Nyarko, K. F. Bastow, C.-C. Wu, C.-Y. Su, *et al.*, "Antitumor agents 250. Design and synthesis of new curcumin analogs as potential anti-prostate cancer agents," *Journal of medicinal chemistry*, vol. 49, p. 3963, 2006.
- [23] P. Villain-Guillot, M. Gualtieri, L. Bastide, F. Roquet, J. Martinez, M. Amblard, *et al.*, "Structure- activity relationships of phenyl-furanyl-rhodanines as inhibitors of RNA polymerase with antibacterial activity on biofilms," *Journal of medicinal chemistry*, vol. 50, pp. 4195-4204, 2007.
- [24] N. A. Akram and M. Ashraf, "Regulation in plant stress tolerance by a potential plant growth regulator, 5-aminolevulinic acid," *Journal of plant growth regulation*, vol. 32, pp. 663-679, 2013.
- [25] X. Shao, Z. Li, X. Qian, and X. Xu, "Design, synthesis, and insecticidal activities of novel analogues of neonicotinoids: replacement of nitromethylene with nitroconjugated system," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 57, pp. 951-957, 2009.
- [26] S. Zhong, R. Daniel, H. Xu, J. Zhang, D. Turner, M. L. Wyszynski, *et al.*, "Combustion and emissions of 2, 5-dimethylfuran in a direct-injection spark-ignition engine," *Energy and Fuels*, vol. 24, p. 2891, 2010.
- [27] P. Che, F. Lu, J. Zhang, Y. Huang, X. Nie, J. Gao, *et al.*, "Catalytic selective etherification of hydroxyl groups in 5-hydroxymethylfurfural over H 4 SiW 12 O 40/MCM-41 nanospheres for liquid fuel production," *Bioresource technology*, vol. 119, pp. 433-436, 2012.
- [28] M. Mascal and E. B. Nikitin, "Direct, High-yield conversion of cellulose into biofuel," *Angewandte Chemie*, vol. 120, pp. 8042-8044, 2008.
- [29] B. L. Wegenhart, L. Yang, S. C. Kwan, R. Harris, H. I. Kenttämaa, and M. M. Abu-Omar, "From furfural to fuel: synthesis of furoins by organocatalysis and their hydrodeoxygenation by cascade catalysis," *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 2742-2747, 2014.
- [30] L. G. Wade, Á. M. Pedrero, and C. B. García, *Química orgánica*: Pearson prentice hall España, 2004.
- [31] R. V. Stick and S. Williams, *Carbohydrates: the essential molecules of life*: Elsevier, 2010.

- [32] L. Hyvönen and P. Koivistoinen, *Fructose in food systems*: University of Helsinki. Department of Food Chemistry and Technology, 1981.
- [33] T. Wang, M. W. Nolte, and B. H. Shanks, "Catalytic dehydration of C 6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical," *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 548-572, 2014.
- [34] U. S. S. o. Commerce. (2016, 01/04/2017). *NIST Standard Reference Data Webbook*.
- [35] G. S. Parks and S. B. Thomas, "The heat capacities of crystalline, glassy and undercooled liquid glucose," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 56, pp. 1423-1423, 1934.
- [36] L. Kofler and H. Sitte, "Melting point determination of substances which melt with decomposition," *Monatsh Chem*, vol. 81, pp. 619-26, 1950.
- [37] M. Hurttä, I. Pitkänen, and J. Knuutinen, "Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose," *Carbohydrate research*, vol. 339, pp. 2267-2273, 2004.
- [38] M. Beck, T. Kiesser, M. Perrier, and W. Bauer, "Modelling glucose/fructose isomerization with immobilized glucose isomerase in fixed and fluid bed reactors," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 64, pp. 553-560, 1986.
- [39] S. Lima, A. S. Dias, Z. Lin, P. Brandão, P. Ferreira, M. Pillinger, *et al.*, "Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases," *Applied Catalysis A: General*, vol. 339, pp. 21-27, 2008.
- [40] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, and M. E. Davis, "Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, pp. 6164-6168, 2010.
- [41] A. S. Amarasekara, L. D. Williams, and C. C. Ebede, "Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 C: an NMR study," *Carbohydrate research*, vol. 343, pp. 3021-3024, 2008.
- [42] M. Bicker, D. Kaiser, L. Ott, and H. Vogel, "Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids," *The journal of supercritical fluids*, vol. 36, pp. 118-126, 2005.
- [43] P. Vinke and H. Van Bekkum, "The Dehydration of Fructose Towards 5-Hydroxymethylfurfural Using Activated Carbon as Adsorbent," *Starch-Stärke*, vol. 44, pp. 90-96, 1992.
- [44] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, "Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 36, pp. 1552-1558, 1997.
- [45] E. Anet, "3-Deoxyglycosuloses (3-deoxyglycosones) and the degradation of carbohydrates," *Advances in carbohydrate chemistry*, vol. 19, pp. 181-218, 1964.
- [46] H. Jadhav, C. M. Pedersen, T. Sølling, and M. Bols, "3-Deoxy-glucosone is an Intermediate in the Formation of Furfurals from D-Glucose," *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 1049-1051, 2011.
- [47] G. Akien, L. Qi, and I. T. Horvath, "Mechanistic studies on the dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural and xylose to furfural," in *245th ACS National Meeting*, 2013.

- [48] H. Yan, Y. Yang, D. Tong, X. Xiang, and C. Hu, "Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid acid catalysts," *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 1558-1563, 2009.
- [49] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, and K. Ebitani, "A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides," *Chemical Communications*, pp. 6276-6278, 2009.
- [50] Y. Yang, C.-w. Hu, and M. M. Abu-Omar, "Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ catalyst in a biphasic solvent system," *Green Chemistry*, vol. 14, pp. 509-513, 2012.
- [51] M. Mednick, "The Acid-Base-Catalyzed Conversion of Aldohexose into 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 27, pp. 398-403, 1962.
- [52] B. F. Kuster and H. S. van der Baan, "The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of D-fructose," *Carbohydrate research*, vol. 54, pp. 165-176, 1977.
- [53] S. De, S. Dutta, and B. Saha, "Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water," *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 2859-2868, 2011.
- [54] R. M. Musau and R. M. Munavu, "The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO," *Biomass*, vol. 13, pp. 67-74, 1987.
- [55] K.-i. Seri, Y. Inoue, and H. Ishida, "Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents," *Chemistry Letters*, vol. 29, pp. 22-23, 2000.
- [56] B. P. McNamara, H. P. Averill, E. J. Owens, J. F. Callahan, D. G. Fairchild, H. P. Cluchta, *et al.*, "The Toxicology of Cyclotrimethylene-trinitramine (RDX) and Cyclotetramethylene-tetranitramine (HMX) Solutions in Dimethylsulfoxide (DMSO), Cyclohexanone, and Acetone," DTIC Document 1974.
- [57] C. Lansalot-Matras and C. Moreau, "Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids," *Catalysis Communications*, vol. 4, pp. 517-520, 2003.
- [58] C. Sievers, I. Musin, T. Marzietti, M. B. Valenzuela Olarte, P. K. Agrawal, and C. W. Jones, "Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase," *ChemSusChem*, vol. 2, pp. 665-671, 2009.
- [59] B. Kuster, "5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture," *Starch-Stärke*, vol. 42, pp. 314-321, 1990.
- [60] T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. M. R. Galletti, and G. Sbrana, "Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 151, pp. 233-243, 2000.
- [61] L. Wang, H. Wang, F. Liu, A. Zheng, J. Zhang, Q. Sun, *et al.*, "Selective Catalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Adjusting Catalyst Wettability," *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 402-406, 2014.
- [62] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, "Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway,

- mechanisms, and kinetics," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 2888-2895, 1999.
- [63] M. J. Antal, W. S. Mok, and G. N. Richards, "Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose," *Carbohydrate research*, vol. 199, pp. 91-109, 1990.
- [64] J. Jow, G. L. Rorrer, M. C. Hawley, and D. T. Lamport, "Dehydration of D-fructose to levulinic acid over LZV zeolite catalyst," *Biomass*, vol. 14, pp. 185-194, 1987.
- [65] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, pp. 1361-1403, 1918.
- [66] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, and D. Smith, "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3973-3993, 1960.
- [67] T. Gu and B.-Y. Zhu, "The S-type isotherm equation for adsorption of nonionic surfactants at the silica gel—water interface," *Colloids and surfaces*, vol. 44, pp. 81-87, 1990.
- [68] M. A. Vannice and W. H. Joyce, *Kinetics of catalytic reactions* vol. 134: Springer, 2005.
- [69] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications," *Catalysis today*, vol. 11, pp. 173-301, 1991.
- [70] J. Tronto, A. C. Bordonal, Z. Naal, and J. B. Valim, "Conducting polymers/layered double hydroxides intercalated nanocomposites," in *Materials Science-Advanced Topics*, ed: InTech, 2013.
- [71] W. Xie, H. Peng, and L. Chen, "Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 246, pp. 24-32, 2006.
- [72] T. Otowa, Y. Nojima, and T. Miyazaki, "Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification," *Carbon*, vol. 35, pp. 1315-1319, 1997.
- [73] A. Rey, M. Faraldos, J. Casas, J. Zazo, A. Bahamonde, and J. Rodríguez, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, pp. 69-77, 2009.
- [74] B. Fang, M. Kim, and J.-S. Yu, "Hollow core/mesoporous shell carbon as a highly efficient catalyst support in direct formic acid fuel cell," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, pp. 100-105, 2008.
- [75] A. Clearfield and J. Stynes, "The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 26, pp. 117-129, 1964.
- [76] V. Lorenzelli, P. Galli, A. La Ginestra, and P. Patrono, "A fourier-transform infrared and catalytic study of the evolution of the surface acidity of zirconium phosphate following heat treatment," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 83, pp. 853-864, 1987.

- [77] T. Hattori, A. Ishiguro, and Y. Murakami, "Acidity of crystalline zirconium phosphate," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 40, pp. 1107-1111, 1978.
- [78] F. Zhou, X. Sun, D. Wu, Y. Zhang, and H. Su, "Role of Water in Catalyzing Proton Transfer in Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural," *ChemCatChem*, 2017.
- [79] M. Yabushita, P. Li, T. Islamoglu, H. Kobayashi, A. Fukuoka, O. K. Farha, *et al.*, "Selective Metal–Organic Framework Catalysis of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Phosphate-Modified NU-1000," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, pp. 7141-7148, 2017.
- [80] W. Weiqi and W. Shubin, "Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids," *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, pp. 389-398, 2017.
- [81] S. Yu, E. Kim, S. Park, I. K. Song, and J. C. Jung, "Isomerization of glucose into fructose over Mg–Al hydrotalcite catalysts," *Catalysis Communications*, vol. 29, pp. 63-67, 2012.
- [82] A. Onda, T. Ochi, and K. Yanagisawa, "Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions," *Topics in Catalysis*, vol. 52, pp. 801-807, 2009.
- [83] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, *et al.*, "Green chemistry: biodiesel made with sugar catalyst," *Nature*, vol. 438, pp. 178-178, 2005.
- [84] S. Yamanaka and M. Tanaka, "Formation region and structural model of γ -zirconium phosphate," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 41, pp. 45-48, 1979.
- [85] H. Hattori, "Heterogeneous basic catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 537-558, 1995.
- [86] N. S. Babu, R. Sree, P. S. Prasad, and N. Lingaiah, "Room-temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 1965-1971, 2008.
- [87] G. Martins, G. Berlier, C. Bisio, S. Coluccia, H. Pastore, and L. Marchese, "Quantification of Brønsted acid sites in microporous catalysts by a combined FTIR and NH₃-TPD study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 7193-7200, 2008.
- [88] R. Drot, C. Lindecker, B. Fourest, and E. Simoni, "Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds," *New journal of chemistry*, vol. 22, pp. 1105-1109, 1998.
- [89] M. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," *Carbon*, vol. 37, pp. 1215-1221, 1999.
- [90] S. Wang and Z. Zhu, "Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption," *Dyes and Pigments*, vol. 75, pp. 306-314, 2007.
- [91] F. S. Asghari and H. Yoshida, "Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts," *Carbohydrate research*, vol. 341, pp. 2379-2387, 2006.
- [92] F. Benvenuti, C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, M. A. Massucci, *et al.*, "Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates," *Applied Catalysis A: General*, vol. 193, pp. 147-153, 2000.

- [93] S. Narayanan and K. Krishna, "Hydrotalcite-supported palladium catalysts: Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 174, pp. 221-229, 1998.
- [94] S. Narayanan and K. Krishna, "Hydrotalcite-supported palladium catalysts: Part II. Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 198, pp. 13-21, 2000.
- [95] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, and E. Santacesaria, "Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 3009-3014, 2006.
- [96] M. a. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, *et al.*, "Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 218, pp. 81-90, 2004.
- [97] I. Delidovich and R. Palkovits, "Structure-performance correlations of Mg-Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose," *Journal of Catalysis*, vol. 327, pp. 1-9, 2015.
- [98] N. D. Hutson and B. C. Attwood, "High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds," *Adsorption*, vol. 14, pp. 781-789, 2008.
- [99] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, and M. Selles, "Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid," *Carbon*, vol. 33, pp. 1105-1113, 1995.
- [100] A. Onda, T. Ochi, and K. Yanagisawa, "Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts," *Green Chemistry*, vol. 10, pp. 1033-1037, 2008.
- [101] X. Liang, M. Zeng, and C. Qi, "One-step synthesis of carbon functionalized with sulfonic acid groups using hydrothermal carbonization," *Carbon*, vol. 48, pp. 1844-1848, 2010.
- [102] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, and F. Schüth, "Formation of a porous zirconium oxo phosphate with a high surface area by a surfactant-assisted synthesis," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, pp. 541-543, 1996.
- [103] J. C. Védrine, A. Auroux, V. Bolis, P. Dejaifve, C. Naccache, P. Wierzchowski, *et al.*, "Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5 zeolite," *Journal of Catalysis*, vol. 59, pp. 248-262, 1979.
- [104] P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, and A. Auroux, "Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction," *Catalysis Today*, vol. 118, pp. 373-378, 2006/12/15/ 2006.
- [105] M. S. Feather and J. F. Harris, "Dehydration reactions of carbohydrates," *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, vol. 28, pp. 161-224, 1973.
- [106] V. Ordonsky, V. Sushkevich, J. Schouten, J. Van der Schaaf, and T. Nijhuis, "Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts," *Journal of catalysis*, vol. 300, pp. 37-46, 2013.

- [107] M. M. Nardai and M. A. Bohn, "Solid-Liquid Adhesion Energies of Composite Propellant Components Determined by Solution Calorimetry," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, pp. 728-735, 2017.
- [108] J. Douillard, "What can really be deduced from enthalpy of immersionsal wetting experiments?," *Journal of colloid and interface science*, vol. 182, pp. 308-311, 1996.
- [109] M. Bicker, J. Hirth, and H. Vogel, "Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone," *Green Chemistry*, vol. 5, pp. 280-284, 2003.
- [110] G. F. Froment, K. B. Bischoff, and J. De Wilde, *Chemical Reactor-Analysis and Design*, 2011.
- [111] D. W. Green and R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook/edición Don W. Green y Robert H. Perry*, 1973.
- [112] N. I. Villanueva and T. G. Marzialetti, "Mechanism and kinetic parameters of glucose and fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid phosphate catalysts in water," *Catalysis Today*, 2017.
- [113] Y. B. Tewari, "Thermodynamics of industrially-important, enzyme-catalyzed reactions," *Applied biochemistry and biotechnology*, vol. 23, pp. 187-203, 1990.
- [114] C. Charles, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO HIDROTALCITAS," Ingeniero Civil Químico, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, 2015.
- [115] J. Lecomte, A. Finiels, and C. Moreau, "Kinetic Study of the Isomerization of Glucose into Fructose in the Presence of Anion-modified Hydrotalcites," *Starch - Stärke*, vol. 54, pp. 75-79, 2002.
- [116] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, and D. Tichit, "Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites," *Applied Catalysis A: General*, vol. 193, pp. 257-264, 2000.
- [117] R. Bermejo-Deval, R. S. Assary, E. Nikolla, M. Moliner, Y. Román-Leshkov, S.-J. Hwang, *et al.*, "Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, pp. 9727-9732, 2012.
- [118] P. Bhaumik and P. L. Dhepe, "Conversion of biomass into sugars," 2015.
- [119] X.-Y. Liu, M. Huang, H.-L. Ma, Z.-Q. Zhang, J.-M. Gao, Y.-L. Zhu, *et al.*, "Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process," *Molecules*, vol. 15, pp. 7188-7196, 2010.
- [120] D. Garcés, E. Díaz, and S. Ordóñez, "Aqueous Phase Conversion of Hexoses into 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in the Presence of Hydrochloric Acid: Mechanism and Kinetics," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, pp. 5221-5230, 2017/05/10 2017.
- [121] J. S. Kruger, V. Choudhary, V. Nikolakis, and D. G. Vlachos, "Elucidating the roles of zeolite H-BEA in aqueous-phase fructose dehydration and HMF rehydration," *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1279-1291, 2013.
- [122] B. Girisuta, L. Janssen, and H. Heeres, "A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid," *Green Chemistry*, vol. 8, pp. 701-709, 2006.

- [123] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, and P. Arias, "Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: a review," *Catalysis Today*, vol. 234, pp. 42-58, 2014.
- [124] K. Iris and D. C. Tsang, "Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms," *Bioresource Technology*, 2017.

