

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA ENERGÉTICA
SOSTENIBLE

TRABAJO FIN DE MASTER

ENSAYOS PARA LA OBTENCIÓN DE FDCA A PARTIR DE MOLÉCULAS PLATAFORMA DE BIOMASA



Estudiante: Hernando Romero, Alain

Director/Directora: Requies Martínez, Jesus M^a

Codirector/Codirectora: Díaz Maizkurrena, Paula

Curso: 2022-2023

Fecha: Bilbao, 4 de junio de 2023

RESUMEN:

El agotamiento de los recursos fósiles es un problema que se está volviendo extremadamente difícil de ignorar junto con la contaminación ambiental y el calentamiento global. Por esta razón, los bioplásticos son una opción sostenible a la crisis de los plásticos derivados del petróleo. Una de las alternativas más prometedoras y 100% biológicas a su homólogo derivado del petróleo es el polietileno 2,5-furandicarboxílico (PEF). El PEF puede sintetizarse mediante la polimerización entre el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y etilenglicol (EG), que son componentes básicos derivados de la biomasa. Por ello, el presente trabajo tiene como objetivo realizar ensayos catalíticos con el fin de producir ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) a partir de moléculas plataforma como el 5-hidroximetilfurfural (HMF).

PALABRAS CLAVE: 5-Hidroximetilfurfural (HMF), ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), Polietileno 2,5-furandicarboxílico (PEF), Polietileno de tereftalato (PET), Biorefinerías.

LABURPENA:

Ingurumen kutsadurarekin eta berotze globalarekin batera, baliabide fosilen agortzea kontuan hartu ez den beste arazoa bat da. Horregatik, petrolotik eratorritako plastikoen krisiaren aurrean, bioplastikoen aukera jasangarria aurkeztzen dute. Polietileno 2,5-furandicarboxiliko (PEF) aukera oparoenetarikoa bat eta 100% biologikoa den bioplastikoa da. PEF-a azido 2,5-furandicarboxilikoaren (FDCA) eta etilenglicolaren (EG) arteko polimerizazio errakzioaren produktua da. Horregatik, lan honen helburua FDCA-ren produkzioan oinarritzen da 5-hidroximetilfurfural (HMF) moduko molekula-plataformetatik abiatuz.

HITZ GAKOAK: 5-Hidroximetilfurfural (HMF), azido 2,5-furandicarboxiliko (FDCA), Polietileno 2,5-furandicarboxiliko (PEF), Polietileno de tereftalato (PET), Biorefinerías.

ABSTRACT:

The depletion of fossil resources is a problem that is becoming extremely difficult to ignore along with environmental pollution and global warming. For this reason, bioplastics are a sustainable option to the petroleum-based plastics crisis. One of the most promising and 100% biological alternatives to its petroleum-derived counterpart is polyethylene 2,5-furandicarboxylic acid (PEF). PEF can be synthesized by polymerization between 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) and ethylene glycol (EG), which are biomass-derived building blocks. Therefore, the present work aims to perform catalytic assays in order to produce 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from platform molecules such as 5-hydroxymethylfurfural (HMF).

KEYWORDS: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), Polyethylene 2,5-furandicarboxylic acid (PEF), Polyethylene terephthalate (PET), Biorefineries.

ÍNDICE

1	LISTA DE TABLAS, FIGURAS, ECUACIONES Y ACRÓNIMOS	5
1.1	LISTA DE TABLAS	5
1.2	LISTA DE FIGURAS	5
1.3	LISTA DE ESUCACIOENS	6
2	INTRODUCCIÓN	7
2.1	BIOMASA, UNA FUENTE DE ENERGÍA RENOVABLE.....	8
2.2	VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA BIOMASA	9
2.3	CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA.....	10
2.3.1	Según su origen	10
2.3.2	Según su estado	11
2.3.3	Según su composición.....	11
2.4	BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	12
2.4.1	5-Hidroximetilfurfural como molécula plataforma.....	13
2.4.2	Ácido 2,5-furandicarboxílico	15
2.4.3	Síntesis del FDCA mediante oxidación del HMF.....	16
2.4.4	Polimerización del FDCA en PEF	17
3	OBJETIVO Y ALCANCE	19
4	ANÁLISIS DE LAS ALTERNATIVAS	19
4.1	EL CONCEPTO DE BIORREFINERÍA	19
4.1.1	Biorrefinerías de materia prima lignocelulósica	22
5	BENEFICIOS DEL PROYECTO	22
5.1	BENEFICIOS MEDIOAMBIENTALES.....	23
5.2	BENEFICIOS SOCIOECONÓMICOS.....	23
6	METODOLOGÍA	24
6.1	DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.....	24
6.1.1	Reactor Batch	24
6.1.2	Cromatografía HPLC	25
6.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
7.1	CALIBRACIÓN HPLC	29
7.2	REACCIÓN OXIDACIÓN	31
7.3	ANÁLISIS DEL USO DE UNA BASE.....	33
8	EVALUACIÓN DE LOS COSTES	36



9	CRONOGRAMA	38
10	CONCLUSIONES	40
11	BIBLIOGRAFÍA	42

1 LISTA DE TABLAS, FIGURAS, ECUACIONES Y ACRÓNIMOS

1.1 LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de biomasa según composición [6].	11
Tabla 2: Tipos de procesos de transformación en una biorrefinería.	21
Tabla 3: Nombre y descripción de los módulos del cromatógrafo HPLC.	26
Tabla 4: Catalizadores empleados.	26
Tabla 5: Condiciones de operación.	28
Tabla 6: Valores para la recta de calibración del HMF.	29
Tabla 7: Valores para la recta de calibración del FDCA.	29
Tabla 8: Nuevas condiciones de operación.	34
Tabla 9: Desglose de horas internas.	36
Tabla 10: Desglose de gastos.	37
Tabla 11: Desglose de la partida de amortizaciones.	37

1.2 LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo energético mundial en 2020.	7
Figura 2: Consumo energético en España en 2020.	8
Figura 3: Tipos de biomasa	9
Figura 4: Balance neutro de CO ₂ .	9
Figura 5: Representación de la celulosa, hemicelulosa y lignina en las células vegetales.	13
Figura 5: Estructura química de 5-Hidroximetilfurfural (HMF).	14
Figura 6: Conversión del 5-Hidroximetilfurfural (HMF) a productos de alto valor añadido.	14
Figura 7: Estructura química del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA).	15
Figura 8: Aplicaciones del FDCA.	16
Figura 9: Vías de reacción para la oxidación catalítica de HMF a FDCA en medios acuosos ..	17
Figura 10: Estructura química del polietileno 2,5-furandicarboxílico (PEF) (izq.) y Estructura química del polietileno de tereftalato (dcha.).	18
Figura 11: Comparación entre ciertas propiedades del PEF y PET.	18
Figura 12: Esquema de una biorrefinería.	20
Figura 14: Reactor Batch.	24
Figura 15: Cromatógrafo HPLC junto con sus diferentes módulos.	25
Figura 16: Rotavapor	27

Figura 17: Horno horizontal.	27
Figura 18: Recta de calibración del compuesto HMF.	30
Figura 19: Recta de calibración del compuesto FDCA.	30
Figura 22: Conversión de HMF a 10 bar O ₂ , 120 °C y 16 horas.....	34
Figura 24: Diagrama de Gantt.	39

1.3 LISTA DE ESUCACIOENS

Ecuación 1: Ecuación de conversión del HMF.....	31
Ecuación 2: Ecuación de rendimiento del FDCA.....	32

2 INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos fósiles es un problema que se está volviendo extremadamente difícil de ignorar junto con la contaminación ambiental y el calentamiento global. Como resultado, las fuentes de energías renovables, como la biomasa, han sufrido un creciente interés en su uso y desarrollo.

Con el fin de hacer frente a los problemas derivados de los gases de efecto invernadero (GEI), en 1997 se aprobó el conocido protocolo de Kioto, en el cual participaron 37 estados. El objetivo del protocolo Kioto era reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 5% durante el periodo 2008-2012 respecto a los niveles de 1990.

A su vez, en 2012 en Doha (Qatar) se aprobó un segundo periodo de compromiso al protocolo de Kioto conocido como la enmienda de Doha. Esta enmienda tiene como objetivo reducir estas emisiones un 18% frente a los niveles de 1990 entre el periodo de 2013-2020 [1, 2].

El acuerdo de París es un tratado internacional sobre el cambio climático jurídicamente vinculante el cual fue adoptado por 196 países el 12 de diciembre de 2015 y entro en vigor el 4 de noviembre de 2016. El acuerdo de París tiene como objetivo limitar el calentamiento global, es decir, limitar el aumento de la temperatura a muy por debajo de 2 °C, preferiblemente 1,5 °C hasta final de siglo respecto al nivel preindustrial [3, 4].

El impacto de las energías renovables en la descarbonización del modelo energético mundial está aumentado cada año. En la Figura 1, se puede apreciar el mix energético mundial de 2020 junto con la valoración de consumo de energía respecto al año anterior [5].

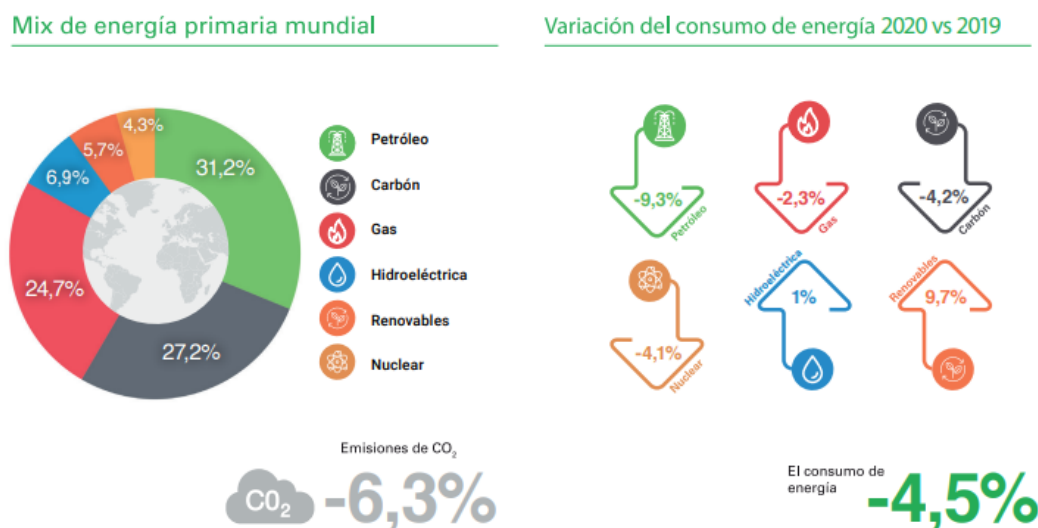


Figura 1: Consumo energético mundial en 2020. (Fuente: BP Statistical Review of World Energy 2021).

Como se puede apreciar en la Figura 1, en 2020 el consumo de energía mundial se vio reducido en 4,5% junto con las emisiones de CO₂ que se vieron reducidas un 6,3%. A su vez, las fuentes fósiles junto a la nuclear han sufrido un descenso respecto al año pasado siendo el petróleo la

más significativa de todas con un 9,3%. En cambio, las energías renovables han aumentado en 9,7 % a nivel mundial respecto al año anterior.

A su vez, los datos energéticos mundiales en el 2020 presentan una dependencia energética hacia las fuentes de energía no renovable como son el petróleo con un consumo global del 31,2%, el carbón con un 27,2% y el gas natural con un 24,7%. En cambio, las fuentes de energía renovable se sitúan en quinto lugar tras las hidroeléctricas.

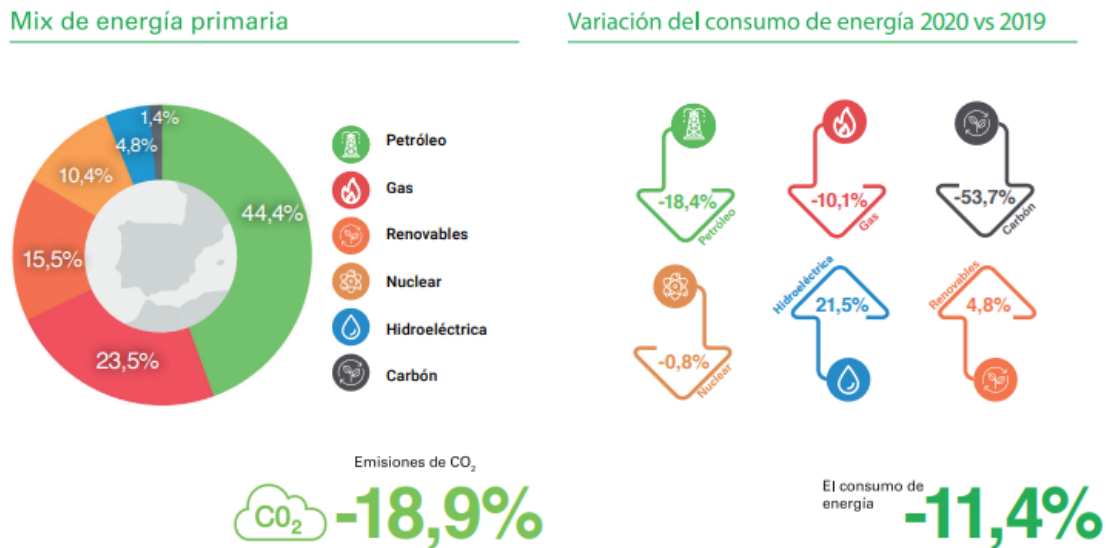


Figura 2: Consumo energético en España en 2020. (Fuente: BP Statistical Review of World Energy 2021).

Por otro lado, la Figura 2 se pueden ver representados los datos energéticos de España en el 2020, donde se puede apreciar que las fuentes principales de energía primaria son de origen fósil, estando en cabeza el petróleo con un consumo global del 44,4%. Respecto a las energías renovables, a diferencia de a nivel mundial, estas se sitúan en cuarto puesto con un consumo del 15,5%.

A su vez, cabe destacar que al igual que a nivel mundial tanto el consumo energético como las emisiones de CO₂ en España se han visto reducidas un 11,4% y un 18,9%. Este descenso es debido a los logros alcanzados en el mencionado protocolo de Kioto y en los avances obtenidos en el acuerdo de París.

2.1 BIOMASA, UNA FUENTE DE ENERGÍA RENOVABLE

La Directiva 2009/28/EC del Parlamento y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, define la biomasa como aquella fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales. En la Figura 3 se pueden apreciar los distintos tipos de biomasa [6, 8].

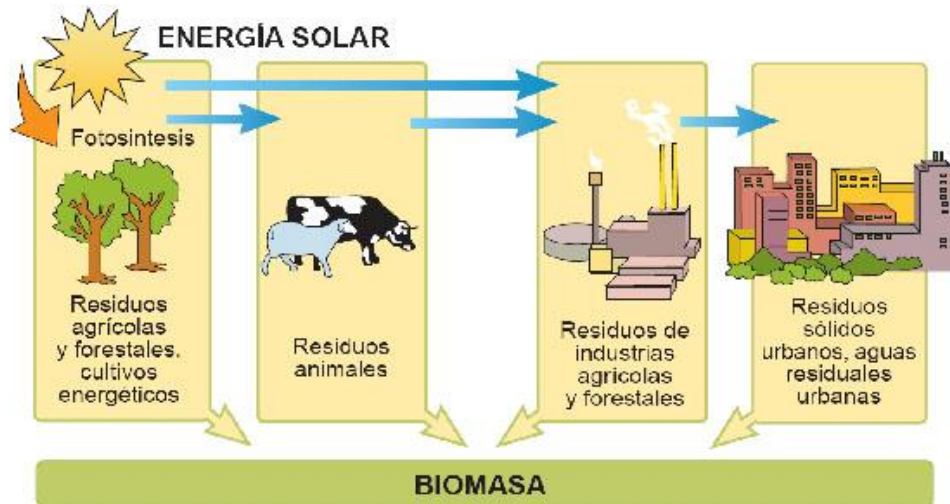


Figura 3: Tipos de biomasa

2.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA BIOMASA

Al igual que todas las demás fuentes de energía renovables, la biomasa presenta ciertas ventajas tanto ambientales como socioeconómicas. Estas ventajas son las siguientes [6]:

- **Balance neutro de emisiones de CO₂:** Si bien es cierto que durante el proceso de combustión de esta fuente renovable se obtienen como productos agua (H₂O) y dióxido de carbono (CO₂), la cantidad emitida de esta última a la atmósfera se considera que es la misma cantidad captada por las plantas durante su crecimiento, generando así un balance neutro de CO₂. En la Figura 4 se puede observar el proceso esquemáticamente.

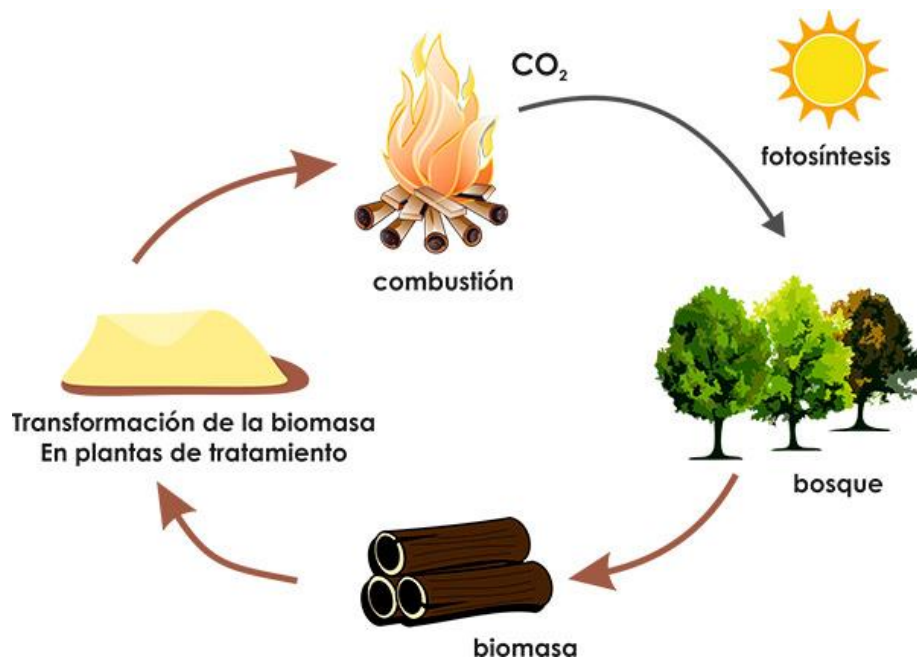


Figura 4: Balance neutro de CO₂.

- **No emite contaminantes nitrogenados o sulfurados** los cuales son causantes de la lluvia ácida.
- Utilizando biocarburantes se consigue reducir las emisiones de hidrocarburos volátiles, partículas, SO₂ y CO.
- **La plantación de cultivos energéticos puede evitar la erosión y degradación del suelo** en tierras abandonadas y a su vez, pueden generar nuevas oportunidades para el sector agrícola.
- Utilizar biomasa como fuente de energía **disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles.**

Junto a todas estas ventajas, la biomasa también presenta ciertas desventajas:

- **Menor rendimiento energético** que los combustibles fósiles.
- **Mayor coste de producción.**
- Posee una **baja densidad energética**, por lo que es necesario utilizar mayores cantidades de materia prima para obtener la misma cantidad de energía.
- Requiere de procesos de acondicionamiento o transformación.

2.3 CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA

La clasificación de la biomasa es extensa ya que los recursos biomásicos provienen de fuentes diversas y heterogéneas por lo que existen numerosas clasificaciones, de las cuales las más aceptadas son la clasificación por su composición, origen y estado.

2.3.1 Según su origen

Dentro de esta clasificación de la biomasa, está se divide en tres tipos. Por un lado, está la biomasa que crece de forma espontánea en la naturaleza y sin ningún tipo de intervención humana. Este tipo de biomasa se conoce como biomasa natural. Por razones económicas, este tipo de biomasa no es muy sugerente debido a la gestión necesaria (aprovisionamiento y transporte) hasta el punto de no ser rentable. Pese a eso, la biomasa natural es la fuente principal de energía de pequeñas localidades y de países en vías de desarrollo.

Por otro lado, la biomasa también se puede clasificar como biomasa residual. La biomasa residual es aquella cuya procedencia es proveniente de los residuos generados por las actividades humanas y los vertidos denominados biodegradables. Entre los diferentes tipos de biomasa residual los predominantes son los siguientes:

- **Residuos de actividades agrícolas, forestales y de jardinería:** pajas de cereales, zuros de maíz, excedentes agrícolas, etc.
- **Residuos de industrias agrícolas y forestales:** como las provenientes de la producción de aceite de oliva, aceite de orujo de oliva, industria vinícola y alcoholera, producción de frutos secos, recortes de madera, serrín, etc...
- **Residuos sólidos urbanos (RSU) y aguas residuales urbanas (ARU).**
- **Residuos ganaderos:** principalmente purines.
- **Residuos agroindustriales:** industrias lácteas, papeleras, destilerías, almazaras, conserveras, etc.
- **Aceites alimentarios usados.**

Para finalizar con la clasificación de la biomasa según su origen, el último tipo por definir son los cultivos energéticos. Los cultivos energéticos son aquellos los cuales están destinados únicamente a la producción energética. Este tipo de biomasa se caracteriza por su robustez para así poder abaratar el coste del cultivo y con ello el precio del producto final. Dos ejemplos claros de cultivos energéticos son la colza etíope (*Brassica carinata*) y el cardo (*Cynara cardunculus*) [6], [7].

2.3.2 Según su estado

A igual que por su origen, a biomasa también se puede clasificar según su estado, donde se diferencia la biomasa sólida, líquida y gaseosa.

La biomasa sólida es la más conocida, dentro de esta se engloba la madera obtenida de tratamientos silvícolas forestales, residuos de las industrias que trabajan con cualquier tipo de biomasa (carpinterías, papeleras, etc.), residuos obtenidos en las podas y limpieza de parques y jardines, subproductos o residuos de naturaleza agrícola como la paja, cultivos energéticos, turba, residuos agroindustriales (orujo, serrín, huesos de aceituna), fracción orgánica de residuos sólidos urbanos etc.

En cuanto a la biomasa líquida, este grupo engloba los residuos ganaderos, los residuos industriales biodegradables y las aguas residuales urbanas (ARU). A su vez, gran parte de la bibliografía consultada incluye también en este punto los aceites y biocarburantes (bioetanol y biodiesel).

Por último, la biomasa gaseosa se trata del metano o biogás obtenido a partir de residuos de animales, residuos agroalimenticios, vertederos y escombreras, etc., a través de diversos procesos (termoquímicos, microbiológicos, etc.).

2.3.3 Según su composición

Por último, en la tabla 1 se puede ver representada la clasificación de la biomasa según su composición química, siendo la biomasa lignocelulósica la fuente más prometedora de energía renovable y productos químicos valiosos, la cual se profundizará a lo largo de esta memoria [6].

Tabla 1: Clasificación de biomasa según composición [6].

Tipo	Sustancia bioorgánica		Ejemplos
LIPIDOS			
Oleaginosa			Semillas de girasol, soja, maíz, lino, almendro
HIDRATOS DE CARBONO			
Alcoholígena	Monosacáridos	Glucosa	Pulpa de fruta
		Fructosa	Pulpa de fruta
	Disacáridos	Sacarosa	Caña de azúcar, sorgo dulce, remolacha

Amilácea/Inulínica	Polisacáridos	Insulina	Tubérculo de patata y rizomas de dalia, achicoria
		Almidón	Granos de cereal, Tubérculo de patata
Lignocelulósica	Polisacáridos	Hemicelulosa	Maderas en general
		Celulosa	Residuos lignocelulósicos

2.4 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Debido a la dependencia generada por los combustibles fósiles, y el hecho de que estos sean finitos, emisores de gases contaminantes y una fuente de energía no renovable, hace que sea necesario buscar otras fuentes renovables como la biomasa, la cual es capaz de permitir un desarrollo sostenible capaz de mantener la demanda tanto de materias primas como de energía [8], [9].

En los últimos años, el interés por la biomasa lignocelulósica ha crecido considerablemente debido a su naturaleza renovable. Esto se debe a que la biomasa lignocelulósica es una fuente prometedora de energía renovable y de productos químicos valiosos.

La biomasa lignocelulósica está compuesta por tres componentes principales, los cuales son la celulosa, hemicelulosa y lignina. Normalmente, la biomasa lignocelulósica proveniente de la agricultura está compuesta por un 10-25% de lignina, 20-30% de hemicelulosa, y 40-50% de celulosa [9]. Las macromoléculas de celulosa se juntan para formar microfibras resistentes que funcionan como el material esquelético de la pared celular, mientras, la hemicelulosa y la lignina ocupan el espacio interior y se conectan con la celulosa mediante enlaces de hidrógeno. Por otra parte, las conexiones entre hemicelulosa y lignina incluyen enlaces covalentes (ver Figura 5) [8], [10].

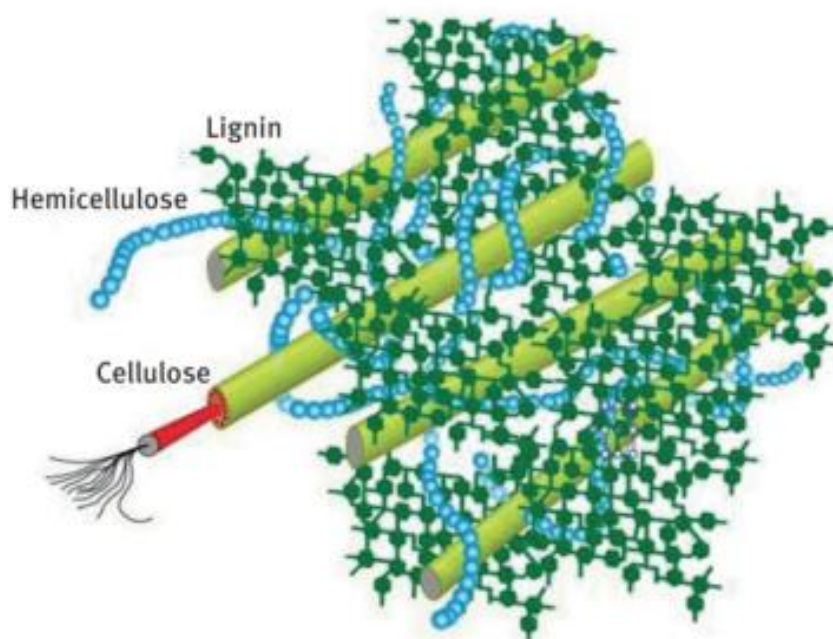


Figura 5: Representación de la celulosa, hemicelulosa y lignina en las células vegetales [10].

La celulosa es la biomolécula más abundante del planeta la cual es considerada como un homopolisacárido, es decir, la celulosa es un polisacárido el cual está constituido por un único tipo de monosacárido, este monosacárido es la glucosa. Este homopolisacárido es insoluble tanto en agua como en la mayoría de los disolventes orgánicos, y a su vez, posee una gran resistencia mecánica. Estas propiedades provienen de los enlaces químicos, ya que la celulosa forma enlaces de hidrógeno intermoleculares, pero a su vez, tienen una fuerte tendencia a formar enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares.

En contraste con la celulosa, la hemicelulosa es el segundo polímero más abundante y se compone de heteropolisacáridos de cadena corta y presenta una estructura amorfa y ramificada. Las unidades de monosacáridos que constituyen la hemicelulosa son principalmente hexosas y pentosas, así como otros acáridos de bajo contenido.

Por último, la lignina es la fracción más compleja y más pequeña, representando alrededor del 10-25% de la biomasa en peso y posee una matriz aromática que aporta resistencia y rigidez a las paredes de la célula [9-11].

2.4.1 5-Hidroximetilfurfural como molécula plataforma

El agotamiento del petróleo y los problemas medioambientales y económicos que conlleva, junto con las oportunidades que ofrecen las moléculas plataforma, han allanado el camino para una importante reorganización de la industria química. Las moléculas plataforma, también conocidas como “Building Blocks” por su traducción al inglés, son unidades estructurales, elementos constitutivos, componentes esenciales de cada proceso a partir de los cuales y mediante rutas químicas o bioquímicas, se producen otros de mayor tamaño o de mayor complejidad [12, 13].

Entre los diversos compuestos valiosos derivados de la biomasa lignocelulósica, el HMF (5-Hidroximetilfurfural), es considerado una de las moléculas plataforma más importantes por el departamento de Energía (DoE) de EE.UU. El HMF es un compuesto de tipo furano que ha conservado los seis carbonos de la hexosa y contiene dos grupos funcionales: un aldehído y un grupo hidroximetilo (Figura 5). Puede obtenerse en rendimientos relativamente altos a partir de fructosa por deshidratación o de glucosa o incluso de celulosa [14].

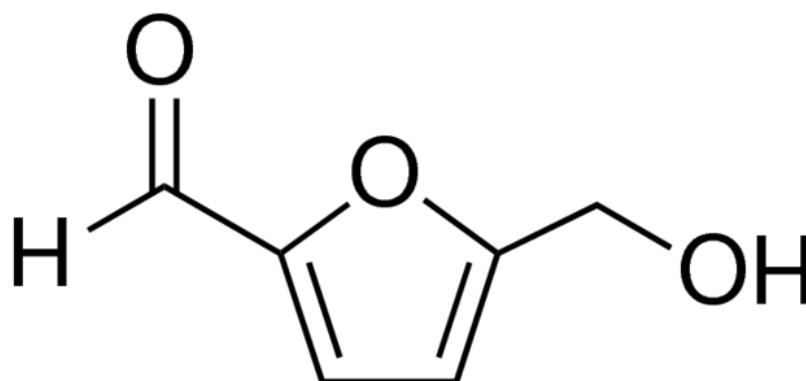


Figura 5: Estructura química de 5-Hidroximetilfurfural (HMF).

Este importante compuesto furánico posee una actividad química muy versátil, lo que permite al compuesto poder ser empleado como materia prima para la obtención de otro tipo de productos químicos de alto valor añadido, como son el 2,5-Dimetilfurano (DMF), ácido levulínico, ácido 2,5-Furandicarboxílico (FDCA) y otros productos químicos mediante procesos de oxidación, hidrogenación, hidrólisis, etc. En la Figura 6, se puede observar un esquema general de cuáles son los productos químicos más relevantes en la conversión del HMF [14 - 16].

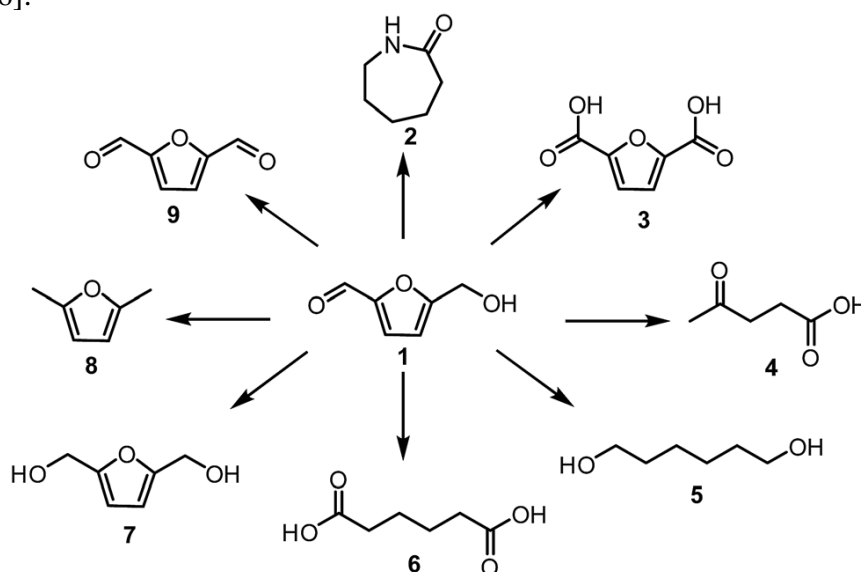


Figura 6: Conversión del 5-Hidroximetilfurfural (HMF) a productos de alto valor añadido [14].

Es indiscutible decir que la importancia del HMF ha aumentado en los últimos años, y por ello ya se está planeando la producción a gran escala de esta molécula plataforma, pero desafortunadamente la producción del HMF se enfrenta a dos principales retos. Uno de estos retos es el uso de materias primas baratas, como la celulosa, el almidón o, preferiblemente, la lignocelulosa, para reducir el precio de coste de producción a un nivel aceptable. El otro

problema es la inestabilidad del HMF, lo que hace problemático su aislamiento en altos rendimientos [14].

2.4.2 Ácido 2,5-furandicarboxílico

El ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) o ácido piromúxico, es un compuesto orgánico el cual fue detectado por primera vez en la orina humana. La estructura química de este compuesto está constituida por dos grupos de ácido carboxílico unidos por un anillo central de furano, tal y como se puede observar en la Figura 7.

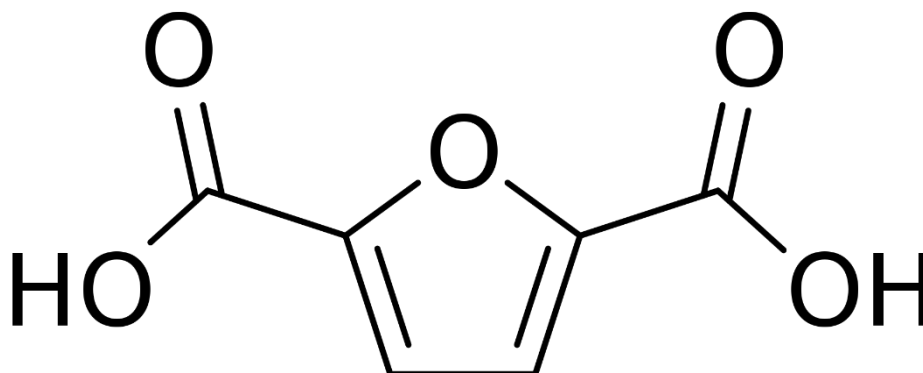


Figura 7: Estructura química del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA).

El DoE de los Estados Unidos clasificó el FDCA en el año 2004 como uno de los doce principales compuestos químicos de alto valor añadido. Posteriormente, la lista fue actualizada en el 2010 y el FDCA fue incluido en un grupo con los principales representantes de los compuestos furánicos, los cuales son el furfural y el HMF. A su vez, estos tres compuestos orgánicos son conocidos como los “Gigantes Dormidos” debido a su enorme potencial de mercado [26], [27].

La importancia que ha ido ganando el FDCA con los últimos años es debido a su alta estabilidad química, su baja insolubilidad en la mayoría de los disolventes y su punto de fusión elevado (342 °C). A su vez, los dos grupos de ácido carboxílico lo convierten en un monómero adecuado para reacciones de policondensación con dioles o diaminas. Por todo esto, el FDCA tiene un amplio rango de aplicaciones tal y como se puede observar en la Figura 8.

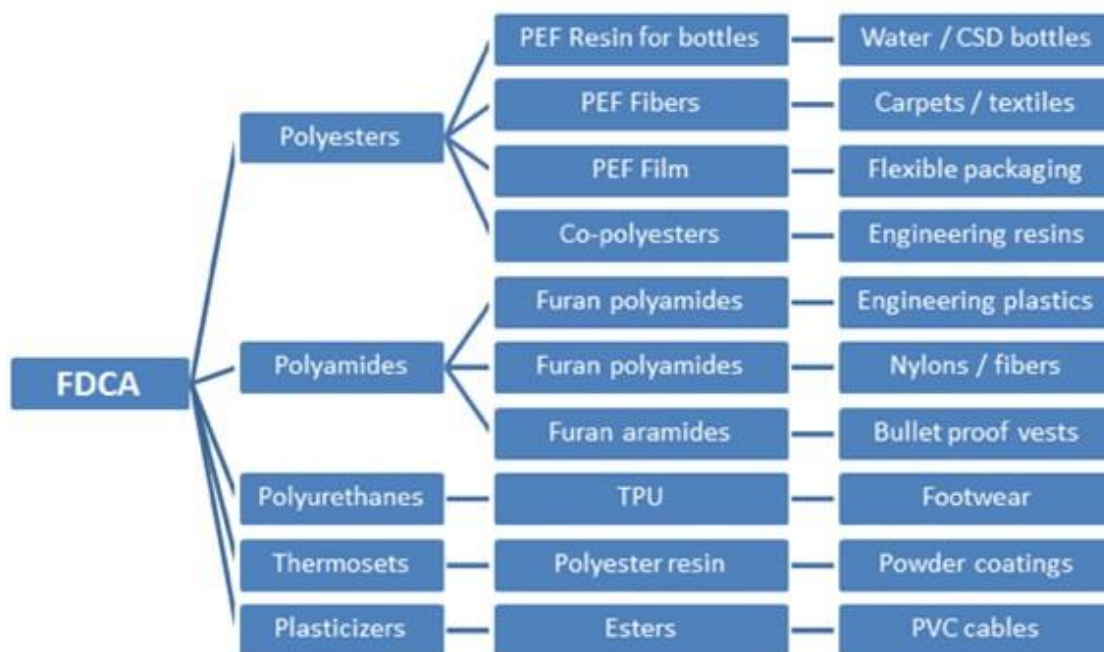


Figura 8: Aplicaciones del FDCA [26].

2.4.3 Síntesis del FDCA mediante oxidación del HMF

El proceso de síntesis del FDCA a partir del HMF mediante vías de oxidación catalítica es más simple en comparación a la conversión catalítica de la materia prima de biomasa en HMF. Actualmente, la investigación está centrada en la búsqueda de catalizadores y condiciones de procesamiento eficientes para preparar FDCA en medios acuosos, ya que, tradicionalmente, la oxidación catalítica del HMF ha mostrado una notable producción de FDCA [13], [19].

La síntesis de FDCA a partir de HMF puede llevarse a cabo mediante unas cuantas rutas de oxidación química en condiciones aeróbicas utilizando una base y un catalizador como ayudantes para la reacción química. El uso del oxígeno como agente oxidante en la reacción, es debido a su bajo coste, a su gran capacidad oxidante y el hecho de ser respetuoso con el medio ambiente. Según el reciente estudio realizado por **Gawade et al. [24]** Utilizar un oxidante estequiométrico como lo es hidroperóxido de terc-butilo (t-BuOOH) puede conducir a una oxidación del HMF eficiente en tiempo y energía. A su vez, el reciente estudio obtuvo un notable rendimiento catalítico durante la síntesis de FDCA, con un rendimiento del 71% a 100 °C en 5 h utilizando un catalizador de $MnFe_2O_4$ y t-BuOOH como oxidante.

El mecanismo de reacción para la obtención de FDCA mediante la oxidación catalítica del HMF utilizando catalizadores nobles se puede observar en la siguiente figura (Figura 9). Las vías de oxidación y los productos intermedios que se observan en la Figura 9 se rigen por las condiciones de oxidación y el uso del catalizador. A su vez, la investigación del marcado isotópico del mecanismo de reacción sugiere que el agua inserta oxígeno en el producto mientras que el oxígeno actúa como captador de electrones [13].

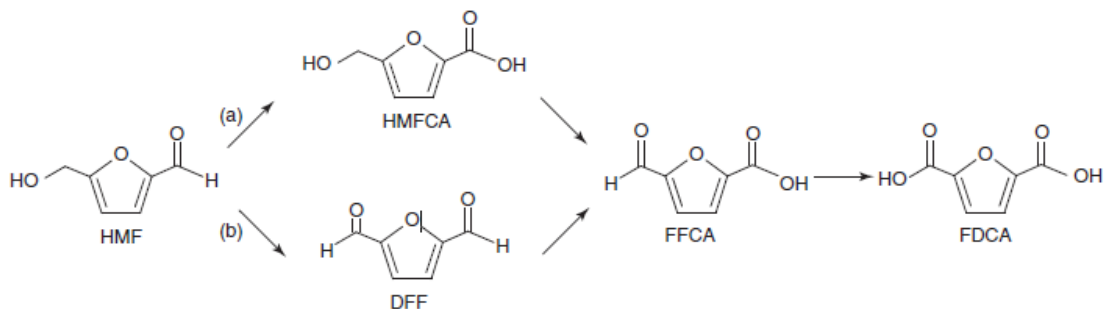


Figura 9: Vías de reacción para la oxidación catalítica de HMF a FDCA en medios acuosos [13].

En la Figura 9 se pueden observar dos vías de reacción, la ruta A y la ruta B. En la ruta A el catalizador promueve la reacción de oxidación a partir del aldehído siendo el ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (HMFCa) el primer intermediario en la reacción de oxidación. En cambio, en la ruta B el grupo funcional que sufre la reacción de oxidación por parte del catalizador es un alcohol, de esta manera, el primer intermediario en la reacción de oxidación sería el 2,5-diformilfurano (DFF). La posterior oxidación tanto del HMFCa como del DFF conducen a la formación del ácido 5-formil-2-furancarboxílico (FFCA), la cual posteriormente se oxidará en el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) [19, 25].

2.4.4 Polimerización del FDCA en PEF

Los poliésteres son polímeros importantes con aplicaciones en la confección y el envasado de alimentos, como las botellas de bebidas. Los poliésteres suelen sintetizarse mediante la condensación por esterificación de alcoholes y ácidos multifuncionales. El poliéster más conocido y utilizado es el polietileno tereftalato (PET) el cual proviene de la síntesis entre el ácido tereftálico (TPA) y el etilenglicol (EG). Actualmente, existe una demanda creciente de materiales poliméricos procedentes de recursos renovables debido a la preocupación por el calentamiento global y la escasez de crudo. La introducción de polímeros biodegradables de base biológica para aplicaciones industriales y de consumo ofrece soluciones no sólo a la dependencia de los recursos derivados de los combustibles fósiles, sino también a los problemas de gestión de residuos.

Por un lado, entre los polímeros biodegradables, el ácido poliláctico (PLA) el cual es biodegradable y compostable, es considerado como uno de los biopolímeros más prometedores con un gran potencial de mercado, desafortunadamente, sus aplicaciones se encuentran limitadas a productos desechables debido a su escasa estabilidad térmica y resistencia al impacto.

Por otro lado, el poliéster de nueva generación PEF es una alternativa 100% biológica al PET derivado del petróleo. El PEF se sintetiza mediante la polimerización del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y el etilenglicol (EG). La ruta sintética del PEF es similar a la del PET, salvo por el uso de FDCA en lugar de TPA. Tanto el EG como el FDCA de origen biológico pueden obtenerse a partir de biomasa mediante rutas biológicas y químico-catalíticas, por lo que el producto final sería de origen 100% biológico. El EG es un importante producto básico utilizado en diversas aplicaciones como, por ejemplo, anticongelante, refrigerantes, fluidos de transferencia térmica, como precursor del poliéster [13, 26, 28]. A continuación, en la Figura 10, se puede observar la estructura química tanto del PEF como del PET.

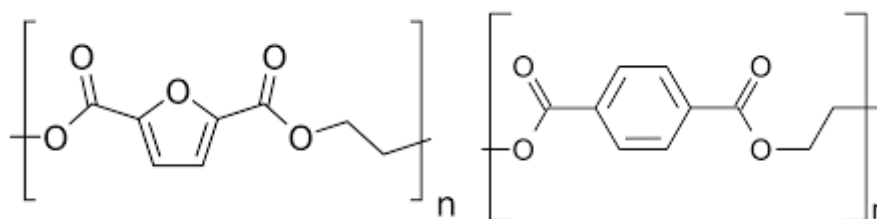


Figura 10: Estructura química del polietileno 2,5-furnadicarboxílico (PEF) (izq.) y Estructura química del polietileno de tereftalato (dcha.).

Recientes estudios sugieren que el polietileno 2,5-furnadicarboxílico (PEF) tiene propiedades térmicas comparables y mejores propiedades de barrera a los gases que las del PET. El PEF presenta una gran reducción de la permeabilidad al oxígeno en comparación al PET, lo cual es debido al movimiento de rotación de los anillos en la molécula ya que esta está fuertemente obstaculizada, lo que contribuye a la reducción del coeficiente de difusión. En la Figura 11 se observa una comparación entre ciertas propiedades del PEF y PET [13].

Polymer	Density ^{a)} (g cm ⁻³)	T _g ^{b)} (°C)	T _m ^{b)} (°C)	T _{d, onset} ^{c)} (°C)	CO ₂ permeation ^{d)} (cm ³ mil/(100 in ² day))	O ₂ permeation ^{e)} (cm ³ mil/(100 in ² day))
PEF	1.430	85	211	389	4.449	0.095
PET	1.335	76	247	413	10.154	0.891

a) For amorphous samples.

b) DSC data.

c) Thermogravimetric data at 10 °C min⁻¹ under nitrogen.

d) Measured by MOCON Permatran at 23 °C and 50% relative humidity.

e) Measured by MOCON Oxtran at 23 °C and 50% relative humidity.

Figura 11: Comparación entre ciertas propiedades del PEF y PET [13].

3 OBJETIVO Y ALCANCE

La creciente tendencia en la investigación de la síntesis y producción del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) debido a su potencial como sustituto de una amplia variedad de productos petroquímicos, como el ácido adípico (AA) y el ácido tereftálico, así como de productos intermedios de base biológica como el ácido levulínico y el ácido succínico [13, 17, 18]. El ácido tereftálico purificado (PTA) es un monómero utilizado en la síntesis de tereftalato de polietileno (PET) para la fabricación de una amplia gama de materiales plásticos, como botellas, películas y fibras. Las botellas de PET pueden fabricarse en parte a partir de fuentes biológicas utilizando etilenglicol (EG) derivado de recursos renovables [13, 19].

El objetivo principal de esta Trabajo de Fin de Máster realizar ensayos catalíticos con el fin de producir ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) a partir de moléculas plataforma como el 5-hidroximetilfurfural (HMF).

A su vez, este objetivo principal se puede desglosar en los siguientes objetivos específicos:

- Llevar un análisis catalítico, el cual permita identificar los catalizadores más óptimos para la producción de FDCA.
- Realizar un análisis sobre el uso de añadir una base a la reacción de oxidación.

4 ANALISIS DE LAS ALTERNATIVAS

La conservación y gestión de los diversos recursos son tareas políticas fundamentales para fomentar el desarrollo sostenible en el siglo XXI. El crecimiento económico sostenible requiere recursos seguros y sostenibles para la producción industrial, un sistema financiero y de inversión seguro y a largo plazo, seguridad y perspectivas de vida y trabajo sostenibles para los ciudadanos. Los recursos fósiles no se consideran sostenibles y su disponibilidad a largo plazo es más que cuestionable. Debido al creciente precio de los recursos fósiles, además, la viabilidad de su utilización está disminuyendo [28].

A lo largo de esta memoria se ha mencionado que la biomasa es una fuente de energía renovable, pero junto a esto, la biomasa también es una fuente de carbono, ya que, esta puede ser empleada como precursora en la generación de diversos productos, tanto energéticos como químicos. Tanto la industria textil, cosmética como la farmacéutica son unos de los ejemplos más claros en los que estos productos procedentes de la biomasa tienen cabida en la sociedad actual.

4.1 EL CONCEPTO DE BIORREFINERÍA

El concepto de biorrefinería es equivalente al concepto de una refinería de petróleo, es decir, una biorrefinería es una infraestructura donde se genera energía (calor, electricidad y biocombustibles) y una amplia gama de productos valiosos (alimentos, piensos, materiales, productos químicos), mediante diversos procesos de transformación de la materia prima (biomasa) empleada [12, 13, 29]. En la Figura 12 se puede observar el esquema de una biorrefinería.

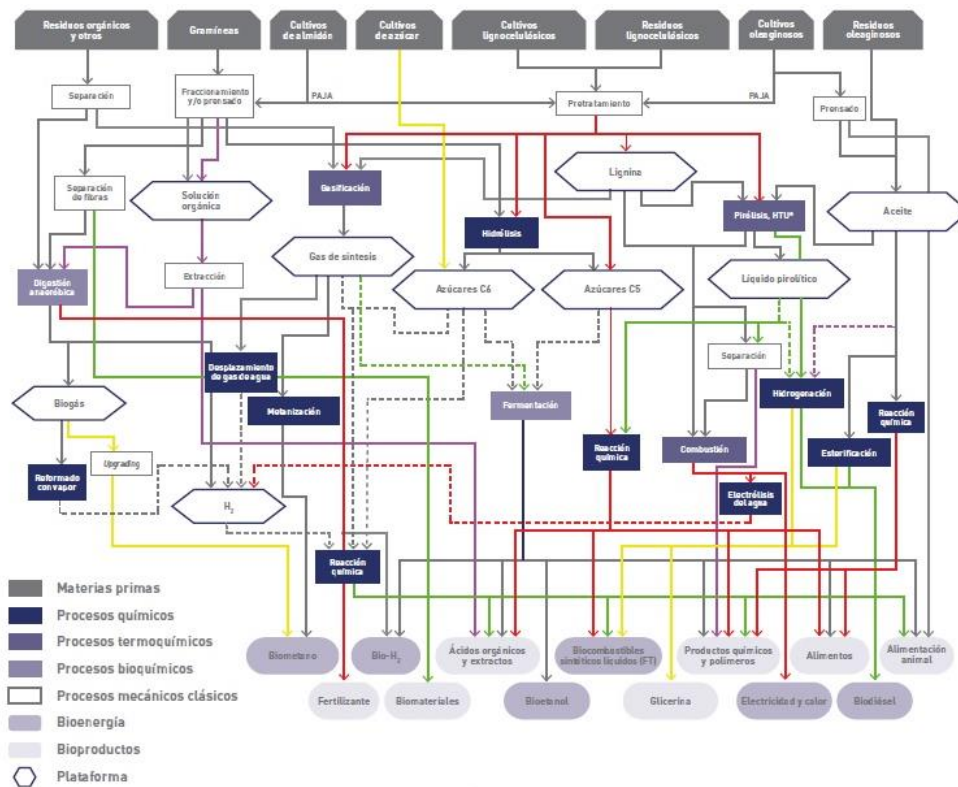


Figura 12: Esquema de una biorrefinería [12].

Al igual que es importante diferenciar entre las biorrefinerías y las refinerías petroquímicas, también es importante diferenciar las biorrefinerías y la bioindustria. En las biorrefinerías, además de producir bioproductos, en estas también se genera energía y/o bicomcombustibles. En cambio, en las bioindustrias únicamente se producen bioproductos. La energía que es generada en las bioindustrias es autoconsumida en sus procesos de producción [12].

En cuanto a los procesos que forman parte en una biorrefinería se puede decir que este tipo de infraestructura consta de dos fases, es decir, proceso primario o primera fase y proceso secundario o segunda fase.

Por un lado, el proceso primario es el encargado de separar los componentes de la biomasa en productos intermedios, como son la celulosa, lignina, almidón, aceite vegetal, biogás, etc. A su vez, el proceso primario también incluye las operaciones de acondicionamiento de la biomasa como las operaciones de pretratamiento de esta. Cabe destacar, que estas operaciones primarias (acondicionamiento y/o pretratamiento) son procesos que se pueden realizar fuera de la biorrefinería como puede ser el caso del secado.

Los productos intermedios que se obtienen al final de la primera fase de operación de una biorrefinería son conocidos como plataformas de biorrefinería. Las plataformas de biorrefinería son los productos intermedios obtenidos en los procesos primarios, los cuales se van a ver sometidos en los procesos secundarios de la biorrefinería hasta obtener los productos finales (bioenergía y bioproductos).

Por el otro lado, el proceso secundario es el encargado de transformar las plataformas obtenidas en el proceso primario en productos finales mediante procesos de transformación y procesado.

En cuanto a los procesos de transformación de la biomasa que se pueden dar en una biorrefinería estos varían dependiendo del tipo de biomasa utilizado y el producto deseado ya que existe un amplio rango de tecnologías y procesos tanto en las etapas primarias como en las secundarias. Estos procesos de transformación se pueden decidir en cuatro grupos [12]:

- **Procesos físicos:** Mediante los procesos físicos se consigue cambiar las propiedades del material aplicando energía mecánica, procesos de limpieza y separación, procesos de densificación, procesos de molienda y procesos de extracción (incluida la extracción directa de macromoléculas para su uso biotecnológico). Entre los procesos físicos destacan los siguientes: Adsorción, Centrifugación, Cristalización, Densificado, Destilación, Extracción, Filtración.
- **Procesos químicos:** Los procesos químicos son aquellos los cuales transforman el material empleando las reacciones químicas (catalíticas, tanto homogéneos como heterogéneos, como no catalíticas).
- **Procesos termoquímicos:** Los procesos termoquímicos emplean cambios de temperatura para generar cambios en la materia prima.
- **Procesos biotecnológicos:** Los procesos biotecnológicos consisten en emplear ciertos organismos para transformar la materia prima en ciertos productos.

A continuación, en la siguiente tabla (Tabla 2) se puede observar cuales son los tipos de proceso dependiendo si son físicos, químicos, termoquímicos o biotecnológicos.

Tabla 2: Tipos de procesos de transformación en una biorrefinería.

Tipo de proceso de transformación	Físico	Adsorción, Centrifugación, Cristalización, Densificado, Destilación, Extracción, Filtración, Fraccionamiento, Humectación, Molienda, Prensado, Refrigerado/calentado, Rotura celular, Secado/Deshidratación, Tamizado, Tratamiento con ultrasonidos
	Químico	Craqueo, Deslignificación, Electrólisis, Epoxidación, Esterificación, Eterificación, Explosión con amoníaco (AFEX), Explosión con CO ₂ , Explosión con vapor, Hidrogenación, Hidrólisis, Hidrólisis ácida, Hhidrólisis alcalina, Isomerización, Oxidación-reducción, Polimerización, Pretratamiento químico, Procesos Hidrotérmicos, Purificación, Reacciones en disolventes eutécticos, Reacciones en líquidos iónicos, Reacciones de condensación, Refinado, Solvólisis (organosolv), Síntesis Fischer-Tropsch, Transesterificación
	Termoquímico	Combustión, gasificación, licuefacción, pirólisis, Reformado con vapor, torrefacción
	Biotecnológico	Deslignificación biológica, Digestión anaerobia, Esterificación enzimática, Fermentación, Hidrólisis enzimática

La amplia variedad de biomasa existente y la multitud de posibilidades de conversión que esta ofrece hace que en cierta manera cada biorrefinería sea única, aunque la entrada y la salida puedan ser formalmente similares. A su vez, el desarrollo de la biorrefinería se verá impulsado por las demandas de los principales actores de sectores como las agroindustrias, la industria forestal, los sectores de la energía y los biocombustibles y la industria química [12, 29]. Debido a la extensa variedad de modelos de biorrefinerías, realizar una clasificación única no es tarea fácil, por ello, la Agencia Internacional de la Energía ha optado por clasificar las biorrefinerías en función del estado tecnológico (biorrefinerías avanzadas vs convencionales), del tipo de materia prima empleada (biorrefinerías de materia prima lignocelulósica) o según cual sea su principal proceso de conversión (biorrefinerías termoquímicas) [12], [30].

4.1.1 Biorrefinerías de materia prima lignocelulósica

Entre las posibles biorrefinerías industriales a gran escala, la biorrefinería de materia prima lignocelulósica será probablemente la que obtenga un mayor éxito. Por un lado, la situación de las materias primas es óptima (paja, caña, hierba, madera, residuos de papel, etc.) y, por otro lado, los productos de conversión tienen una buena posición tanto en el mercado petroquímico tradicional como en el futuro mercado de productos de base biológica. En la Figura 13 se puede apreciar una representación esquemática de este tipo de biorrefinerías.

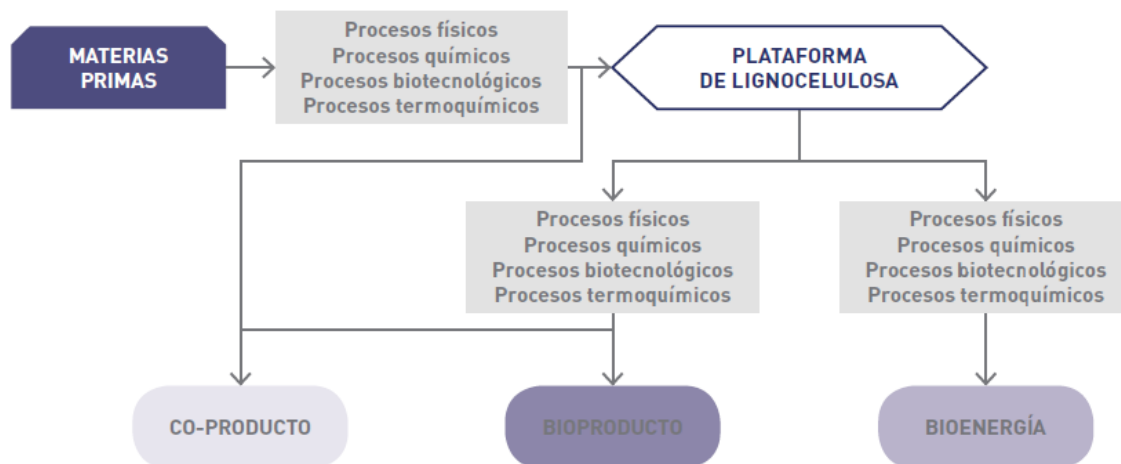


Figura 13: Representación esquemática de una biorrefinería de materia prima lignocelulósica [12].

5 BENEFICIOS DEL PROYECTO

El concepto de biorrefinería no está impulsado por la economía, al menos en el sentido tradicional de la posibilidad de producir a menor coste, sino por un conjunto de factores, como la geopolítica y seguridad de abastecimiento, la preservación del desarrollo rural, un menor impacto en el medio ambiente de la movilidad y la reducción de los gases de efecto invernadero (GEI) entre otros [13].

En lo que corresponde a nivel nacional, en España, la explotación de los recursos biomásicos se encuentran desaprovechados a pesar de su gran potencial. Un mayor uso de estos recursos biológicos representaría una gran oportunidad a nivel nacional de avanzar en la política de la bioeconomía establecida por la Unión Europea (UE). Apostar por el valor añadido de estos recursos locales conllevará beneficios muy significativos a nivel nacional como, la creación de nuevos modelos productivos de alto valor añadido y la integración de otros recursos, el

fortalecimiento del tejido industrial español y la consiguiente creación de riqueza, el mantenimiento de los puestos de trabajo (principalmente en las zonas rurales donde hay recursos biomásicos). Además de todos estos beneficios mencionados el uso de tecnología también implica ventajas medio ambientales, las cuales son clave para conseguir los objetivos marcados por el ya mencionado acuerdo de París.

5.1 BENEFICIOS MEDIOAMBIENTALES

El uso de la biomasa como sustituto del petróleo en la producción de combustibles líquidos y productos químicos orgánicos industriales tendría beneficios medioambientales inmediatos y de gran calado. Entre los principales beneficios medio ambientales destacan los siguientes:

- Descarbonización de la sociedad.
- Ahorro en la gestión y tratamiento de residuos.
- Reducción en la generación y disipación de metano (procedente de biomásas ganaderas), el cual es un gas de efecto invernadero 23 veces más perjudicial que el dióxido de carbono.
- Aprovechamiento de ciertos residuos orgánicos.
- El uso de biorrefinerías generaría una reducción en el impacto ambiental en comparación a las refinerías petroquímicas.
- Disminución de los gases de efecto invernadero (GEI) como el CO, CO₂, NO_x, SO_x y HC.
- Contribución a la conservación de la biodiversidad.

5.2 BENEFICIOS SOCIOECONÓMICOS

En cuanto a los beneficios socioeconómicos que una biorrefinería puede ofrecer se encuentran la capacidad de generación de actividad económica y trabajo local. A su vez, debido a que tanto la materia prima como las biorrefinerías se sitúan en un entorno rural, estas contribuyen a la cohesión territorial y a la fijación de población en áreas rurales con riesgos de despoblación. Entre los principales beneficios socioeconómicos de la valorización de la biomasa se encuentran los siguientes [12]:

- **Generación de empleo**, tanto para el aprovisionamiento de las instalaciones como para su mantenimiento.
- **Generación de riqueza nacional.**
- Una **dinamización del medio rural** debido a que la materia prima y las instalaciones se sitúan en los alrededores de un entorno rural.
- Obtención de **energía y bioproductos de alto valor añadido.**
- Debido a la dependencia energética que presenta España (uno de los mayores de la Unión Europea), las biorrefinerías contribuirán a la disminución de compras de materia prima como combustibles.

Por otra parte, en lo que respecta a los bioproductos obtenidos en las biorrefinerías, su potencial abarca toda la gama de productos de la industria química, como a su vez, también se puede utilizar en otras áreas de la cadena de valor. Por norma general, los bioproductos y biomateriales con mayor potencial comercial son aquellos con propiedades mejoradas y/o costos de producción más bajos o técnicamente no disponibles a partir de materias primas fósiles.

Entre los productos de biorrefinería que destacan por su potencial comercial dentro de la industria química son los productos químicos básicos los cuales están compuestos por los productos de plataforma como puede ser el furfural.

Al igual que los productos químicos básicos, los monómeros obtenidos en las biorrefinerías son otro de los productos con un amplio potencial comercial ya que de estos se pueden obtener una gran variedad de materiales poliméricos de altas prestaciones. A su vez, actualmente, el mercado se encuentra en demanda de nuevos materiales bipolimericos como por ejemplo las capsulas de café desechable.

Por último, tanto los productos químicos intermedios y especialidades químicas como las fibras y resinas para materiales compuestos son otros de los productos de interés de las biorrefinerías. Dentro de estos primeros destacan los biodisolventes y los biolubricantes, los cuales algunos ya están en proceso de producción. En cuanto a las fibras y las resinas, estas son de gran interés para industrias como la automoción, construcción y embalaje.

6 METODOLOGÍA

En este apartado se va a describir tanto los materiales y reactivos como el procedimiento empleado para la realización de este trabajo.

6.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

6.1.1 Reactor Batch

El equipo que ha sido empleado para realizar las reacciones químicas ha sido un reactor Batch o reactor discontinuo. Este tipo de reactores operan de manera discontinua, es decir, al comienzo del proceso dentro del reactor se añade el medio, el catalizador y los reactivos que se van a emplear. Una vez añadido todo lo necesario, el reactor es cerrado y comienza la reacción química hasta su finalización. Una vez que el tiempo de operación ha transcurrido se abre el reactor y se sacan los productos obtenidos. En la Figura 14 se puede observar el reactor Batch empleado.



Figura 14. Reactor Batch.

Como se puede observar en la Figura 14, el reactor está compuesto de diversas partes. Entre estas destacan dos conexiones, una de entrada y otra de salida para los gases. Una conexión donde se puede colocar un termopar para medir la temperatura durante el proceso de operación. Un medidor de presión con muelle tubular, el cual al detectar un aumento de presión flexiona un muelle cuyo trayecto es proporcional a la presión dentro del reactor. Por último, cuenta con un recipiente el cual es el lugar donde se va a llevar a cabo la reacción química, en este caso, el recipiente tiene una capacidad de 50 mL.

6.1.2 Cromatografía HPLC

La cromatografía líquida o cromatografía HPLC (High performance liquid chromatography) es una técnica que se emplea para separar los componentes de una mezcla. La cromatografía líquida está compuesta por una fase móvil y una fase estacionaria no polar también conocido como columna. La fase móvil actúa como portador de la muestra mientras que la fase estacionaria o columna se caracteriza por ser de sílice.

El funcionamiento de la cromatografía líquida es sencillo, en primer lugar, la muestra en solución que se desea analizar se mezcla con la fase móvil. Posteriormente, los componentes de la solución emigran de acuerdo a las interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna. Estas interacciones químicas, determinan la separación de los contenidos en la muestra. Finalmente, una vez que ha terminado el proceso se obtienen los resultados.

La cromatografía líquida, HPLC, consta de los siguientes módulos (Bomba, Inyector, Columna, DAD y RID) que se muestran en la siguiente Figura 15 y la descripción de cada uno de ellos se incluye en la Tabla 3.



Figura 15. Cromatógrafo HPLC junto con sus diferentes módulos.

Tabla 3: Nombre y descripción de los módulos del cromatógrafo HPLC.

N.º MODULOS	NOMBRE	DESCRIPCIÓN
1	Bomba	
2	Inyector	Contiene 100 posiciones para añadir los viales de muestra.
3	Columna	Tipo: Hi-Plex H. Caudal max: 1 mL/min. Caudal medio: 0,6 mL/min. Temperatura max: 65 °C. Presión max: 50 bar.
4	DAD	Diode Array Detector.
5	RID	Refractive Index Detector.

6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una vez se ha detallado el equipo experimental que se va a emplear en el proceso, el procedimiento experimental que se ha llevado a cabo para realizar este trabajo ha sido el siguiente.

En cuanto al primer paso del procedimiento experimental corresponde, este es la preparación de los catalizadores que van a ser empleados para la realización de este trabajo. Respecto a los catalizadores que se van a emplear estos aparecen representados en la Tabla 4.

Tabla 4: Catalizadores empleados.

N.º CATALIZADOR	TIPO DE CATALIZADOR	NOMBRE
1	ZEOLITA	HZSM-5-CBV-2314
2	ZEOLITA-Mn	HZSM-5-CBV-2314 (3% Mn)
3	METALICO	2% Ru/ZrO ₂
4	BIMETALICO	2% Ru-5%Cu/ZrO ₂

Como se puede observar en la Tabla 4 se pueden distinguir dos tipos de catalizadores, los catalizadores de zeolita (Al₂O₃-SiO₂), Zeolita sin modificar y Zeolita modificada con manganeso, y los catalizadores con soporte de ZrO₂ con Ru y con Ru y Cu metálicos. La preparación de los catalizadores de zeolita se ha llevado a cabo de la siguiente manera. La zeolita que se ha empleado en este trabajo ha sido la ZSM-5, más concretamente la CBV-2314 cuya relación SiO₂/Al₂O₃ es de 23 y ha sido suministrada por *Zeolyst International*. La forma ácida de la zeolita denominada HZSM-5 se ha obtenido mediante el proceso de calcinación de la ZSM-5 en una mufla operando a 550 °C durante 3 horas.

Una vez se ha realizado la calcinación de la zeolita ZSM-5 y se ha obtenido la zeolita en su forma ácida (HZSM-5), parte del catalizador obtenido se guarda para su posterior uso mientras que la zeolita calcinada restante es modificada mediante la incorporación de Mn por impregnación húmeda.

El proceso de impregnación húmeda es el siguiente. En primer lugar, se realizan los cálculos necesarios para saber la cantidad de precursor metálico que va a ser necesaria por gramo de zeolita. En este caso, el precursor utilizado será $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Una vez se han realizado los cálculos necesarios, se prepara una disolución del precursor metálico junto con la zeolita para posteriormente conectarlos a un rotavapor (Figura 16), el cual va a operar durante una hora. Tras concluir la primera hora de operación, el rotavapor comenzara a operar a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y a vacío hasta que no quede agua. Una vez que no quede agua, el catalizador que se obtiene se deja durante toda la noche en la estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 16: Rotavapor

Al día siguiente, se retira el catalizador de la estufa y se mete en un horno horizontal (Figura 17) el cual estará operando con una caudal de aire de 10 mL/min y una temperatura de $540\text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco horas. Una vez han pasado las cinco horas, se cambia el aire por hidrógeno manteniendo el mismo caudal y temperatura por dos horas más.

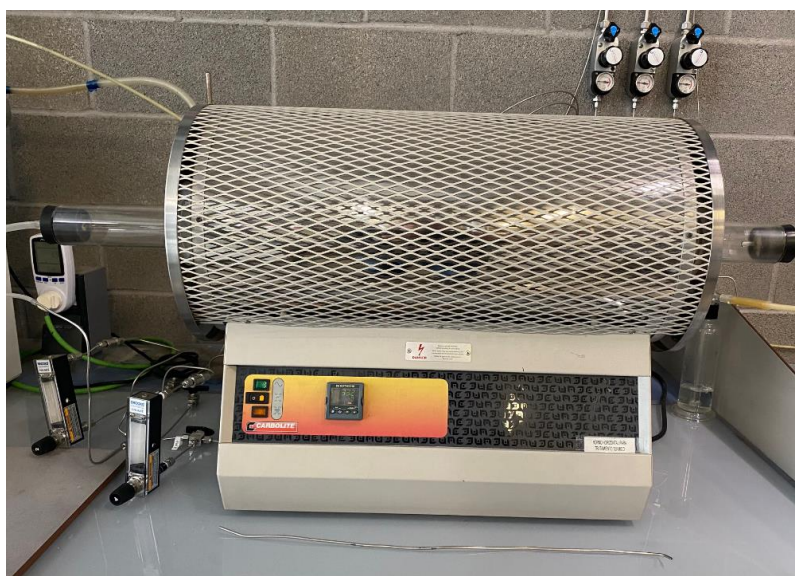


Figura 17: Horno horizontal.

En cuanto a los catalizadores metálicos de rutenio y rutenio-cobre, estos fueron preparados por el método de impregnación húmeda incipiente. El material utilizado como soporte catalítico fue el dióxido de circonio (ZrO_2) el cual fue proporcionado por Eurosupport, (Países Bajos) Como precursor catalítico para el catalizador metálico, se utilizó $RuCl_3$ (Johnson Matthey, base metálica Ru 40%), el cual se preparó mediante impregnación en un solo paso. La preparación de catalizador bimetálico diseñado como $2Ru5Cu/ZrO_2$, se llevó a cabo mediante a impregnación del catalizador de $5CuZrO_2$ con una solución precursora de rutenio. Cabe destacar que la obtención del catalizador de cobre se realizó mediante impregnación en un solo paso utilizando $Cu(NO_3) \cdot 3H_2O$ obtenido por Alfa Aesar, 98%. Tras la impregnación y el secado, las muestras se calcinaron en aire a 773 K durante 2 horas a 773 K durante 2 h.

Tras finalizar la preparación de los catalizadores que se van a emplear para la realización de este trabajo, el siguiente paso consiste en la realización de la reacción de oxidación del HMF. El primer paso a realizar para llevar a cabo la reacción de oxidación consiste en preparar una disolución al 1 % en peso de HMF. Una vez la disolución esta lista se añaden 15 g de esta dentro del reactor batch junto con 0,05 g de los catalizadores preparado anteriormente (Tabla 4). A su vez, también se añaden 0,4807 g de bicarbonato de potasio ($KHCO_3$) para hacer que el medio sea más básico. Posteriormente, el reactor discontinuo es cerrado y presurizado con oxígeno para dar comienzo a la reacción de oxidación. Las condiciones de operación se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 5: Condiciones de operación.

T (°C)	100
P (bar O₂)	10
V (rpm)	500
T (h)	5

Una vez han transcurrido las cinco horas de reacción el reactor es retirado de la manta calefactora y se añade en un cubo con agua y hielo para enfriarlo y detener la reacción. Una vez el reactor se ha enfriado lo suficiente, este es despresurizado y abierto para poder preparar los viales necesarios para el HPLC, los cuales contienen 0,1 g de la disolución, 0,9 g de agua destilada y 100 μ L del patrón interno, el cual en este caso el patrón interno utilizado fue el isopropanol al 3% en masa. Una vez que los viales están listos estos se inyectan en el HPLC y con el método escogido comienza el análisis.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo principal de este trabajo de investigación ha sido evaluar el proceso de oxidación del 5-Hidroximetilfurfural para formar ácido 2,5-Furandicarboxílico empleando distintos catalizadores en un medio básico.

A continuación, se van a detallar los resultados obtenidos en los diferentes experimentos para finalmente poder evaluar el potencial de oxidación de los catalizadores.

7.1 CALIBTRACIÓN HPLC

Antes de dar comienzo con el proceso de oxidación del HMF, en primer lugar, se realizaron las rectas de calibración tanto del HMF como del FDCA, las cuales posteriormente estas serán de gran ayuda para poder obtener los resultados de conversión y selectividad.

Las rectas de calibración tanto del HMF como del FDCA, ambas se realizaron de la misma manera. Es decir, en primer lugar, se realizaron varias disoluciones de cada compuesto simulando en cada disolución un porcentaje de conversión. Los valores empleados para realizar estas disoluciones se pueden ver representadas en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6: Valores para la recta de calibración del HMF.

N.º Disolución	% Conversión	HMF (g)	H ₂ O (g)
1	0	0,5052	50,0005
2	25	0,3771	50,0031
3	50	0,2707	49,9642
4	75	0,1356	50,0206
5	100	0	49,9499

Tabla 7: Valores para la recta de calibración del FDCA.

N.º Disolución	% Conversión	FDCA (g)	H ₂ O (g)	KHCO ₃ (g)
1	10	0,0126	9,999	0,0331
2	25	0,0315	9,9958	0,0832
3	50	0,064	9,9908	0,1666
4	60	0,0772	10,0072	0,1975
5	75	0,0942	10,0262	0,2456

Como se puede observar en la tabla 7, las disoluciones de FDCA contienen ciertas cantidades de bicarbonato de potasio (KHCO₃). Esto es debido a que durante la realización de las disoluciones de FDCA, este no era capaz de disolverse completamente en el agua, por ello, se añadió una base, como el KHCO₃ para hacer el medio más básico y que el FDCA esta vez sí se disuelva completamente.

Posteriormente, a partir de estas disoluciones, se preparan los viales para el HPLC y con el método escogido en este se realiza el análisis. Una vez, el cromatógrafo a finalizado el análisis de los viales y se identifica el área del compuesto analizado, este se compara con los moles

presentes del compuesto en el vial. De esta manera, se realiza la recta de calibración, tal y como se puede observar en las Figuras 18 y 19.

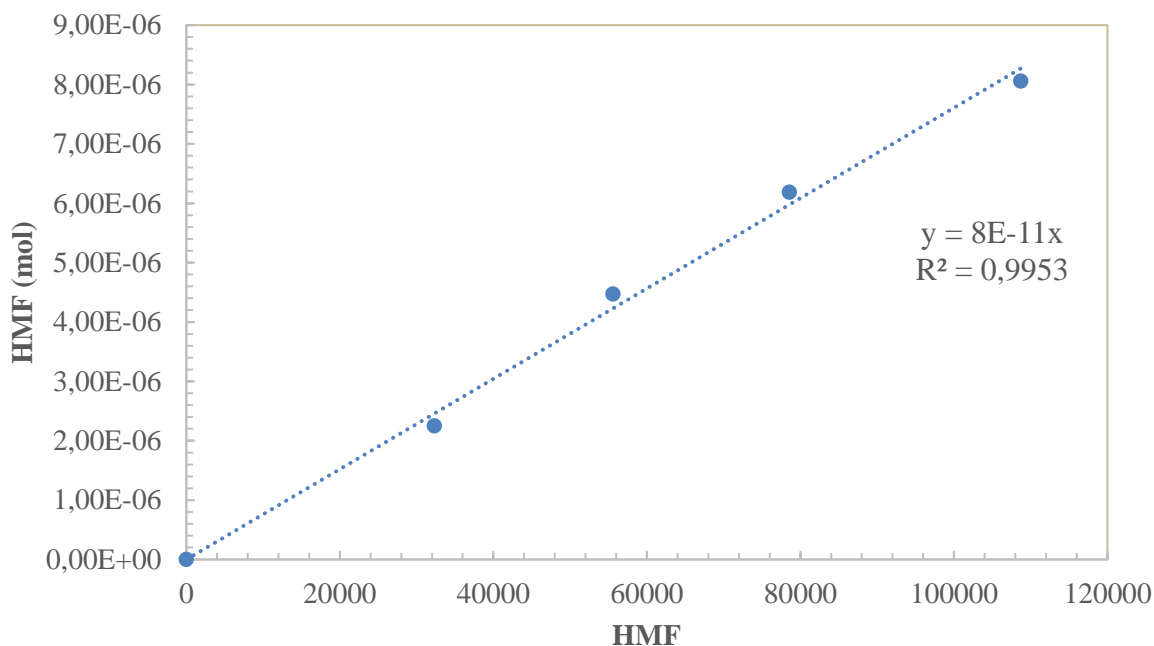


Figura 18: Recta de calibración del compuesto HMF.

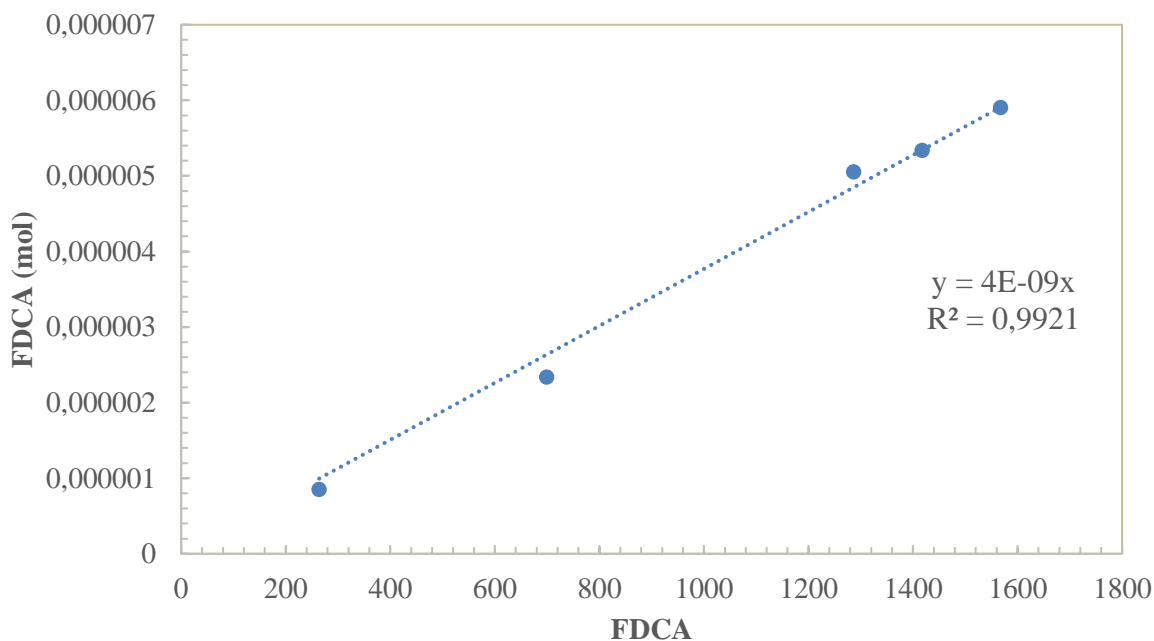


Figura 19: Recta de calibración del compuesto FDCA.

Como se observa en los resultados obtenidos en la calibración el R^2 es prácticamente 1, con lo que el error es muy bajo. Esto significa que cuando metamos una concentración desconocida

de HMF y/o FDCA, se va a poder calcular la concentración empleando el factor de respuesta obtenido a través de las rectas de calibración.

7.2 REACCIÓN OXIDACIÓN

En este apartado se van a mostrar y discutir los resultados obtenidos al realizar las reacciones de oxidación del HMF para la obtención del FDCA a 100 °C y 10 bar de presión con distintos catalizadores, lo cual es el objetivo principal del trabajo.

Como se ha mencionado previamente en el apartado *2.1 Síntesis del FDCA mediante oxidación del HMF*, la investigación actual para la producción del FDCA está centrada en la búsqueda de catalizadores y condiciones de procesamiento eficientes en medios acuosos. La gran mayoría de los catalizadores empleados están basados en metales nobles, como el Pt, Pd, Ru, etc. Con el objetivo de disminuir o eliminar estos metales nobles se han empleado catalizadores soportados en zeolitas con metales no nobles, y se ha incorporado Cu en los catalizadores de Ru. Para ello se ha estudiado el comportamiento de los catalizadores preparados, en las condiciones de operación ya mencionadas previamente.

Siguiendo el procedimiento relatado previamente en el apartado experimental, de cada reacción de oxidación realizada se han adquirido los datos que han posibilitado el cálculo de conversión del HMF (relación entre los moles finales de HMF y los moles iniciales de HMF, representado por la ecuación 1). Así en la Figura 20 se puede ver representado el porcentaje de conversión obtenido en cada reacción de oxidación con los distintos catalizadores a 10 bar O₂ y 100 °C, respectivamente.

$$\%Conv. = \frac{HMF(mol)}{HMF_0(mol)} \quad (1)$$

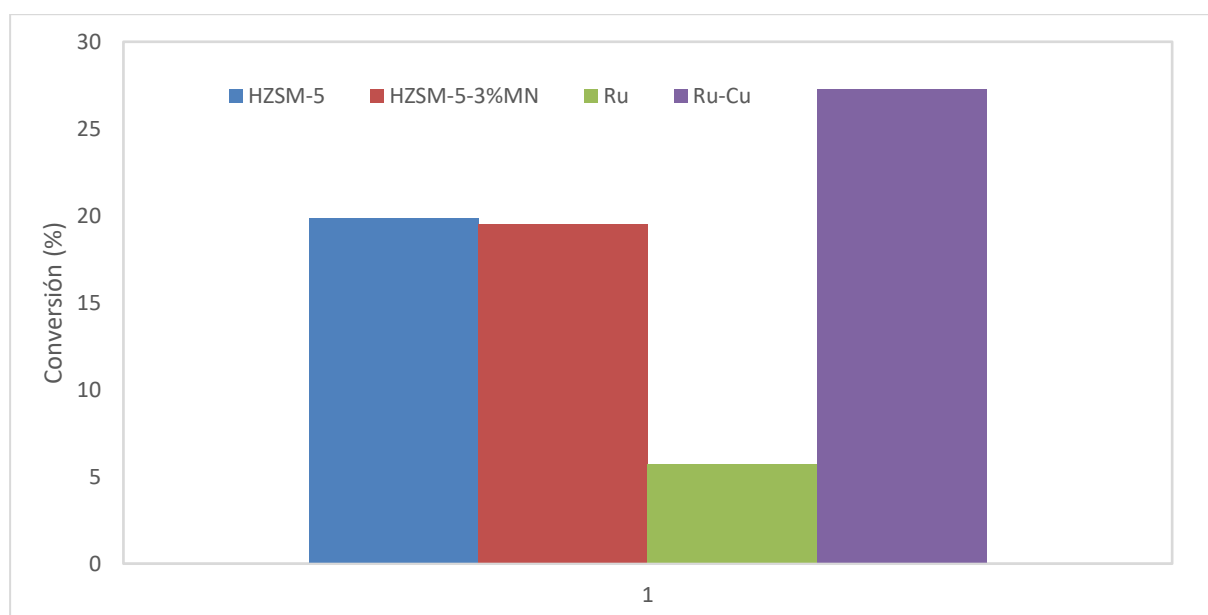


Figura 20: Conversión de HMF a 10 bar O₂ y 100 °C.

En la Figura 20 se puede observar los resultados de conversión obtenidos con los distintos catalizadores empleados, los cuales no presentan valores de conversión realmente elevados.

Este comportamiento sugiere que la velocidad de la reacción del HMF hacia el FDCA es más lenta de lo esperado, lo que indica que las condiciones de operación empleadas para estos sistemas catalíticos no están optimizadas. Un aumento en la temperatura de operación provocaría un aumento en la velocidad de reacción y con ello una mayor conversión del HMF, si bien podría disminuir la selectividad a FDCA debido a la aparición de reacciones secundarias no deseadas.

Como se muestra en la Figura 20, el catalizador bimetálico de Rutenio-Cobre muestra una mayor actividad que los demás catalizadores empleados. Tras las 5 horas de reacción la conversión obtenida con el catalizador 2Ru-5Cu fue algo superior al 27 %, mientras que el catalizador metálico exento de Cobre, es decir, el catalizador de Rutenio alcanzó una conversión del 5,7 %. Entre los catalizadores metálicos empleados, parece que el rutenio no favorece de por sí la reacción de oxidación o esta es más lenta que el sistema Ru-Cu. En cambio, con la incorporación de un segundo metal no noble como el Cobre, la actividad del catalizador mejora de manera considerable, probablemente debido a la sinergia del Cu sobre el Ru.

En cuanto a los catalizadores de zeolita, como se puede observar en la Figura 20, ambos catalizadores presentan una actividad similar, sin embargo, el catalizador exento de manganeso (HZSM-5) presenta una conversión del 19,8 % la cual es ligeramente superior a la zeolita con manganeso (HZSM-5-3Mn) la cual presenta una conversión del 19,5 %. Por consiguiente, se puede deducir que la incorporación de un metal no noble como el Mn no tiene un efecto claro de mejora en la reacción de oxidación del HMF.

Respecto a los resultados del rendimiento (relación entre los moles de FDCA producidos y los moles iniciales de HMF, representado por la ecuación 2) obtenidos, estos se pueden ver representados en la Figura 21 respectivamente.

$$\%Rend. = \frac{FDCA(mol)}{HMF_0(mol)} \quad (2)$$

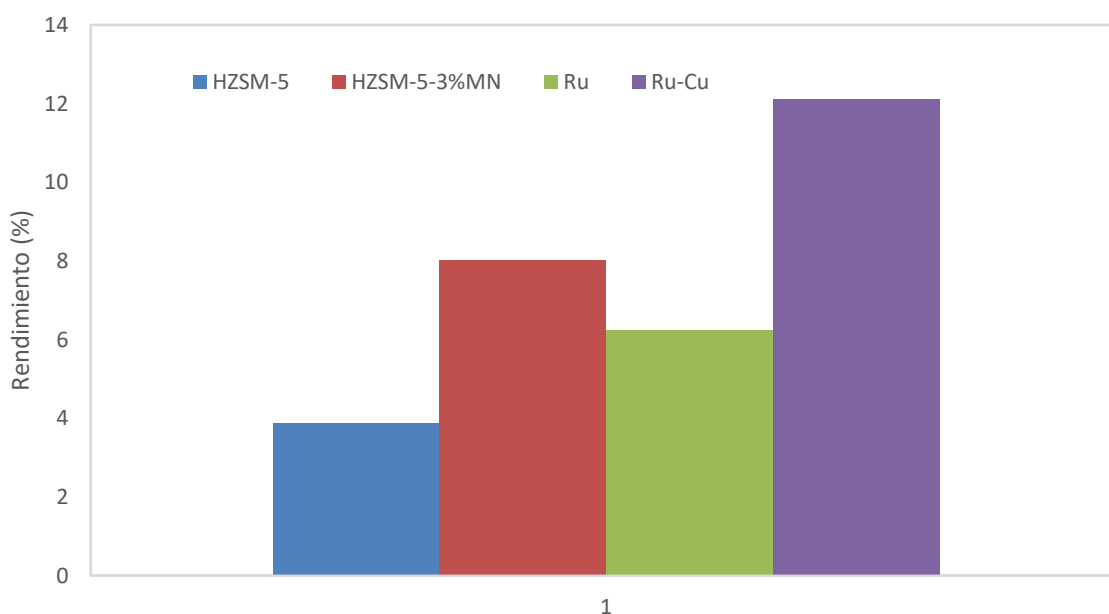


Figura 21: Rendimiento del FDCA a 10 bar O₂ y 100 °C.

En la Figura 21 se puede observar los resultados del rendimiento obtenidos con los distintos catalizadores empleados, los cuales no presentan valores de rendimiento realmente elevados, pero si significativos. Este comportamiento sugiere que la reacción de oxidación para formar FDCA no es completa, el rendimiento mayor se obtuvo para FFCA, siendo el paso más difícil la oxidación de este FFCA a FDCA. La identificación de estos compuestos es necesario para cerrar el balance de materia, por eso se estudió en un cromatógrafo de gases con un detector de masas para tratar de identificar los compuestos intermedios o subproductos generados, sin embargo, no se detectaron todos los compuestos que se buscaban, ya que la librería de masas no los contenía. Para ello se compraron diferentes compuestos que aparecen en la figura 9, esto ayudo a la identificación de los compuestos intermedios.

Como se puede apreciar en la Figura 21, el catalizador que presenta mayor actividad a la hora de producir FDCA tras las 5 horas de reacción es el catalizador de 2Ru-5Cu con un rendimiento del 12,1 %, mientras que el catalizador metálico de Rutenio presenta un rendimiento del 6,2 %. Respecto al uso del Rutenio como centro activo se puede observar que este no presenta un alto rendimiento a la hora de producir FDCA mediante una reacción de oxidación. En cambio, con la incorporación del Cobre la actividad catalítica del catalizador de Rutenio se ve mejorada sustancialmente, lo cual se debe al comportamiento bimetalico del catalizador.

A su vez, en la Figura 21 también se puede apreciar el rendimiento que presentan los catalizadores de zeolita, previamente, en la Figura 20 estos catalizadores presentaban un porcentaje de conversión muy similar entre ellos, pero una vez analizamos el rendimiento que estos presentan se puede observar como la zeolita con manganeso (HZSM-5-3Mn) presenta un rendimiento del 8 % mientras que la zeolita exenta de metal (HZSM-5) presenta un rendimiento del 3,8%. Esto es debido a que la incorporación de un metal no noble como el Manganeso favorece el proceso de oxidación y, por ende, una mayor producción de FDCA.

Por lo tanto, parece que los catalizadores de Ru-Cu tienen unos resultados esperanzadores frente al resto de los catalizadores ensayados.

7.3 ANALISIS DEL USO DE UNA BASE

Según los resultados obtenidos por Pichler y cols (2018) empleando catalizadores de Rutenio soportados en zirconia, se puede obtener un rendimiento de FDCA del 71 % tras una reacción de 16 horas sin añadir ninguna base a la reacción de oxidación.

Por ello, tras las bajas conversiones obtenidas en las reacciones de oxidación realizadas, se decidió replicar la reacción de oxidación realizada por Pichler y cols (2018) empleando los catalizadores de Ru y 2Ru-5Cu empleados previamente, con el fin de realizar un análisis sobre el efecto de añadir una base como el bicarbonato de potasio (KHCO_3) a la reacción de oxidación del HMF.

El procedimiento empleado para la realización de estas siguientes reacciones es el mismo empleado para las reacciones de oxidación ya realizadas, salvo que en estas reacciones de oxidación las condiciones de operación son distintas, ya que se han empleado las mismas condiciones de operación empleadas por Pichler y cols (2018). Estas nuevas condiciones de operación se pueden observar en la Tabla 8.

Tabla 8: Nuevas condiciones de operación.

T (°C)	120
P (bar O₂)	10
V (rpm)	500
T (h)	16

En la Figura 22 se puede ver representado el porcentaje de conversión de HMF obtenido en cada reacción, tanto con KHCO₃ como sin él, con los catalizadores de Ru y 2Ru-5Cu empleando las nuevas condiciones de operación.

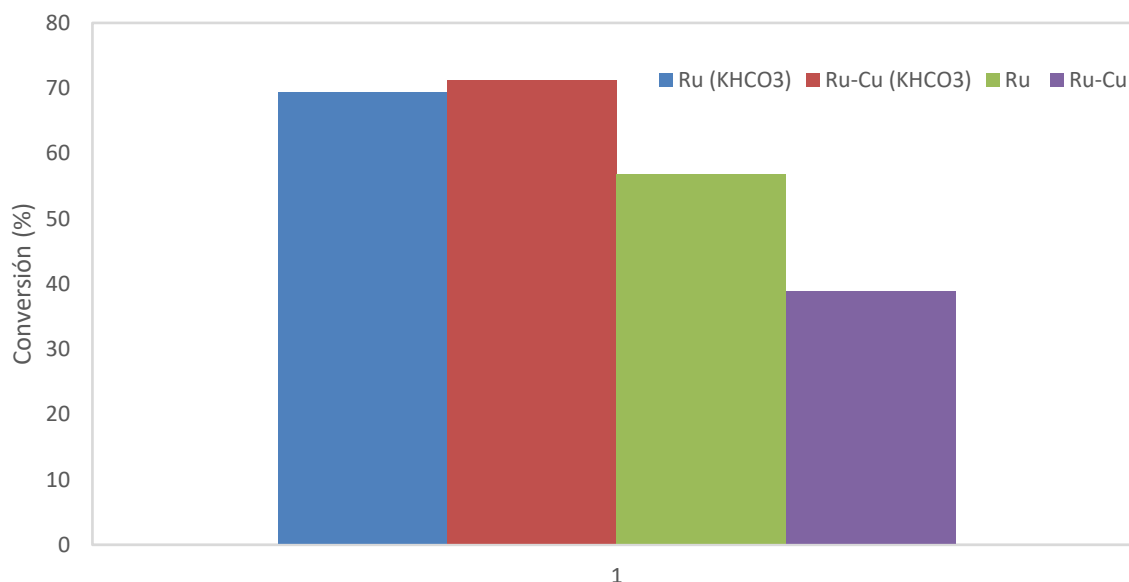


Figura 22: Conversión de HMF a 10 bar O₂, 120 °C y 16 horas.

En la Figura 22 se pueden observar los resultados de conversión obtenidos para los nuevos ensayos realizados, donde se pretende estudiar el impacto del uso de una base. Los resultados de conversión obtenidos en las reacciones en donde se emplea el KHCO₃ como base son superiores frente a los resultados obtenidos de conversión en donde no se añade ninguna base a la reacción de oxidación. Este comportamiento sugiere que la reacción de oxidación del HMF se ve favorecida al añadir una base como el bicarbonato de potasio al medio de reacción. Esto tiene sentido con los resultados previos, ya que las zeolitas presentan una acidez mayor que los óxidos de zirconio con lo cual explicaría las bajas conversiones de estos frente a los catalizadores de óxido de zirconio.

En cuanto a los resultados de conversión obtenidos en los nuevos ensayos, representados en la Figura 22, en los casos donde se emplean el KHCO₃ como base, las conversiones obtenidas por los catalizadores de 2Ru-5Cu y Ru son muy similares. El catalizador de 2Ru-5Cu presenta una conversión del 71,2 % mientras que el catalizador de Ru presenta una conversión 69,3 %.

En cambio, las reacciones de oxidación realizadas sin KHCO_3 presentan una menor conversión del HMF tras las 16 horas de reacción. Las conversiones obtenidas en este caso son de un 56,7 % para el catalizador de Ru y un 38,8 % con el catalizador bimetálico. Este comportamiento sugiere que la reacción de oxidación del HMF se ve favorecida al implementar una base en el medio de reacción.

Respecto a los resultados de rendimiento obtenidos en los nuevos ensayos, estos se pueden ver representados en la Figura 23.

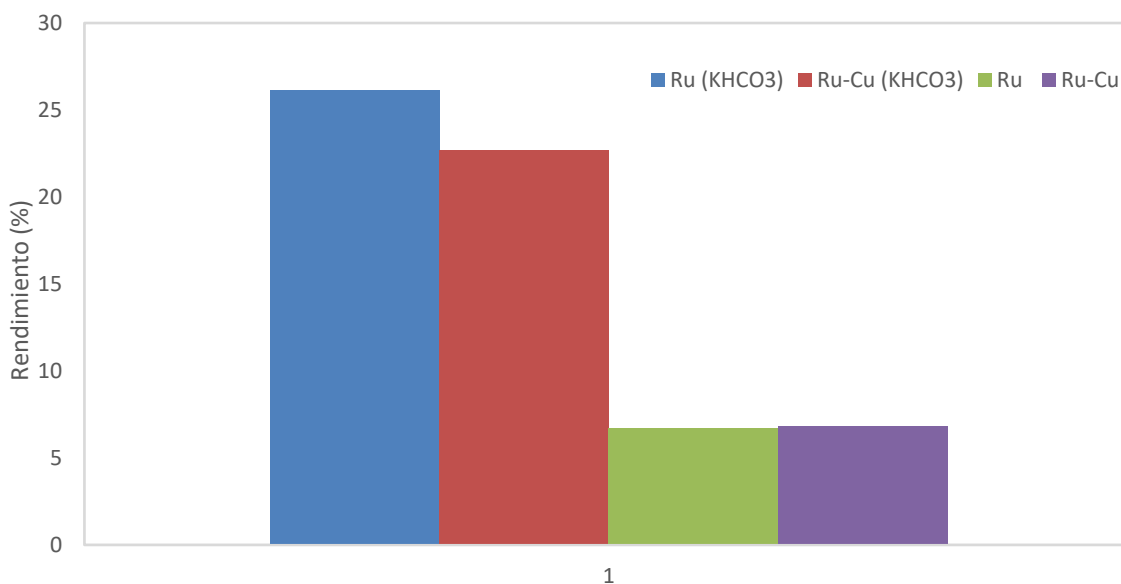


Figura 23: Rendimiento del FDCA a 10 bar O_2 , 120 °C y 16 horas.

La Figura 23 representa el rendimiento de FDCA obtenido en los nuevos ensayos realizados. Como se puede apreciar en la Figura 23, en las reacciones donde se ha empleado el KHCO_3 el rendimiento del FDCA es destacablemente superior frente a las reacciones donde no se ha añadido una base. Este comportamiento sugiere que la formación de FDCA mediante una reacción de oxidación del HMF es más susceptible que ocurra en presencia de una base y, por tanto, la formación de compuestos intermedios se vea reducida.

Respecto a los valores de rendimiento obtenidos, en el caso donde se emplea el KHCO_3 , el catalizador con mayor rendimiento es el catalizador de Ru con un rendimiento del 26,1 %, mientras que el catalizador bimetálico presenta un rendimiento del 22,6 %. Como se puede observar, tras las 16 horas de reacción, el rendimiento del catalizador bimetálico es ligeramente inferior al catalizador de Ru, lo que sugiere que la actividad del catalizador 2Ru-5Cu se ve reducida antes que el catalizador de Ru, lo cual puede ser consecuencia de una desactivación del catalizador de Ru más lenta, ya que en los ensayos anteriores el catalizador bimetálico presentaba un mayor rendimiento.

A su vez, en la Figura 23, también se ven representados los rendimientos obtenidos en los casos en donde no se ha empleado el KHCO_3 . En este caso el rendimiento del FDCA para ambos catalizadores es muy similar, obteniendo rendimientos del 6,69 % por el catalizador de Ru y de 6,8% por el catalizador de 2Ru-5Cu. Este comportamiento sugiere que para la producción de FDCA mediante estos catalizadores el uso de una base es totalmente necesaria.

En cuanto a las nuevas condiciones de operación empleadas para estos nuevos ensayos, cabe destacar que tanto los resultados de conversión como los de rendimiento obtenidos mediante

los nuevos ensayos son superiores a los resultados obtenidos en los ensayos anteriores. El aumento en los valores de los resultados en ambos casos se ve reflejado por los mismos dos factores.

El primer factor, es el tiempo de operación, en estos nuevos ensayos el tiempo de operación ha pasado de las 5 horas de reacción a 16 horas. Como bien se mencionó previamente, los resultados obtenidos reflejaban una cinética lenta en la reacción de oxidación, por lo que un aumento en el tiempo de operación conlleva un aumento tanto en la conversión del HMF como en la producción de FDCA.

El segundo factor, es el ligero aumento de temperatura en las condiciones de operación. Esto es debido a que la temperatura está directamente relacionada con la constante cinética y por ende con la velocidad de reacción. Es por ello, que al haber aumentado la cinética de la reacción los valores de conversión del HMF y de rendimiento de FDCA se vean aumentados.

Por tanto, el incrementar 20°C la temperatura y el tiempo de reacción lógicamente aumenta la conversión, y por ende el rendimiento a FDCA, si bien no hay una correlación directa entre el incremento de conversión y el rendimiento alcanzado. Esto hace pensar que el aumento de la temperatura favorece el rendimiento a FDCA pero no la selectividad al mismo, ya que aparecen en el cronograma un mayor número de especies que a 100 °C y a 5 horas.

8 EVALUACIÓN DE LOS COSTES

En este apartado se va a realizar un resumen de los gastos que se han realizado durante la investigación de este proyecto. Para realizar la evaluación de costes del proyecto se van a diferenciar por una parte las horas internas, los gastos y amortizaciones.

Las horas internas representan el coste que suponen los trabajadores contratados para la realización del proyecto. Para la realización de este trabajo los trabajadores requeridos han sido un director de proyecto, el cual se encarga de la organización y los recursos del proyecto, un ingeniero senior encargado de supervisar la labor realizada en los laboratorios y por último un ingeniero junior el cual es el encargado de ejecutar el proyecto.

Tabla 9: Desglose de horas internas.

Horas internas			
Trabajador	Coste unitario (€/h)	Nº de horas (h)	Coste total (€)
Director de proyecto	50	50	2500
Ingeniera Senior	20	50	1.000
Ingeniero Junior	20	920	18.400
Coste total (€)			21900

Respecto a los gastos, los gastos representan los costes necesarios para la ejecución del proyecto, es decir, en los gastos se incluyen el coste de los reactivos y material de laboratorio empleado para la ejecución del proyecto. Cabe destacar que si un reactivo no se ha consumido completamente para este trabajo este será reutilizado para otro proyecto.

Tabla 10: Desglose de gastos.

Gastos			
Concepto	Coste unitario (€)	Nº de unidades	Coste total (€)
HMF	209 (5 gr.)	1	209
FDCA	265 (5 g)	1	265
Botella de Oxígeno	130	1	130
Botella de Hidrógeno	230	1	230
Botella de Nitrogeno	100	1	100
Zeolita ZSM-5-CBV2314	10	1	10
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O.	48,60 (100 g)	1	48,60
RuCl ₃	257 (5 g)	1	257
ZrO ₂	107 (100 g)	1	107
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	130 (50 g)	1	103
Coste total (€)			1459,6

Por último, las amortizaciones representan aquellos equipos y/o maquinaria que se utilizan para la realización del proyecto durante cierto tiempo, pero cuyo uso no está restringido únicamente a dicho proyecto, sino que se utilizan en otros, ya sea de forma simultánea o no. El coste total de las amortizaciones representa la relación entre el coste de adquisición del equipo entre su vida útil, multiplicado por el tiempo de utilización en el proyecto.

Tabla 11. Desglose de la partida de amortizaciones.

Amortizaciones				
Trabajador	Coste de adquisición (€)	Vida útil (años)	Tiempo de uso (meses)	Coste total (€)
Reactor Batch	3500	5	1,5	87,5
Rotavapor	8250	6	0,1	11,45
Cromatógrafo de gases	35000	10	1,5	437,5
HPLC Agilent	20.000	4	1,5	625,00
Horno horizontal	7500	4	0,1	15,62
Ordenador de laboratorio	600	5	1,5	15,00
Ordenador personal	600	8	6	37,50
Coste total (€)				1229,57

En resumen, se concluye que el coste total del proyecto es de 24589,17 €, siendo el desglose de horas lo que supone el mayor coste del proyecto.

9 CRONOGRAMA

El proyecto realizado se puede diferenciar en dos partes. Por un lado, la primera parte estaría compuesta por la búsqueda de bibliografía y a su vez la redacción de este proyecto. Por otro lado, la segunda parte del proyecto está definida por la realización de ensayos en el laboratorio. Por ello, en este apartado del proyecto se van a describir brevemente las tareas realizadas, especificando su duración, carga de trabajo y los recursos técnicos empleados.

Tarea 1: Estudio bibliográfico. El estudio bibliográfico consiste en realizar búsquedas bibliográficas. Para este proyecto se han realizado búsquedas sobre los sistemas de reacción, condiciones de operación, catalizadores a emplear, etc.

Duración: 10 días.

Carga de trabajo: Ingeniería junior 80 horas.

Recursos técnicos: Ordenador, revistas técnicas, biblioteca técnica.

Tarea 2. Equipamiento. Aprendizaje de los equipos a emplear en el proyecto, incluyendo su puesta a punto y calibrado.

Duración: 10 días.

Carga de trabajo: Ingeniería junior 30 horas, Ingeniera senior 20 horas.

Recursos técnicos: Reactor batch, Cromatógrafo HPLC, rotavapor y honro horizontal.

Tarea 3. Preparación de catalizadores. Preparación de los distintos catalizadores que se emplearan para este proyecto.

Duración: 15 días.

Carga de trabajo: Ingeniería junior 30 horas, Ingeniera senior 30 horas.

Recursos técnicos: Rotavapor, horno horizontal y material de laboratorio.

Tarea 4. Reacción de oxidación. En esta tarea se realiza la reacción de oxidación del HMF con los distintos catalizadores preparados previamente y se preparan los viales correspondientes para su análisis en el cromatógrafo HPLC. A su vez, una vez finalizado el análisis en el cromatógrafo se realiza la recopilación de datos.

Duración: 60 días

Carga de trabajo: Ingeniero junior 400 horas

Recursos técnicos: Reactor batch, cromatógrafo HPLC, material de laboratorio y ordenador.

Tarea 5. Realización de cálculos. Una vez, recopilados los datos obtenidos es necesario tratar estos datos y realizar los cálculos de conversión y rendimiento.

Duración: 15 días

Carga de trabajo: Ingeniero junior 80 horas.

Recursos técnicos: Ordenador.

Tarea 6: Redacción de TFM. Una vez finalizada la parte experimental del proyecto, da comienzo la redacción del trabajo de fin de máster, el cual debe incluir la memoria, la metodología, ña discusión de resultados y las conclusiones obtenidas durante el trabajo, entre otros apartados. El director del proyecto es el encargado de supervisar y discutir los datos de este informe.

Duración: 194 días

Carga de trabajo: Ingeniero junior 300 horas

Recursos técnicos: Ordenador.

Una vez se han descrito las tareas realizadas, se ha realizado un diagrama de Gantt del proyecto. Este diagrama representa las tareas realizadas en el proyecto junto con su duración y su interdependencia con una tarea y otra. El diagrama de Gantt realizado se puede ver representado en la Figura 24:

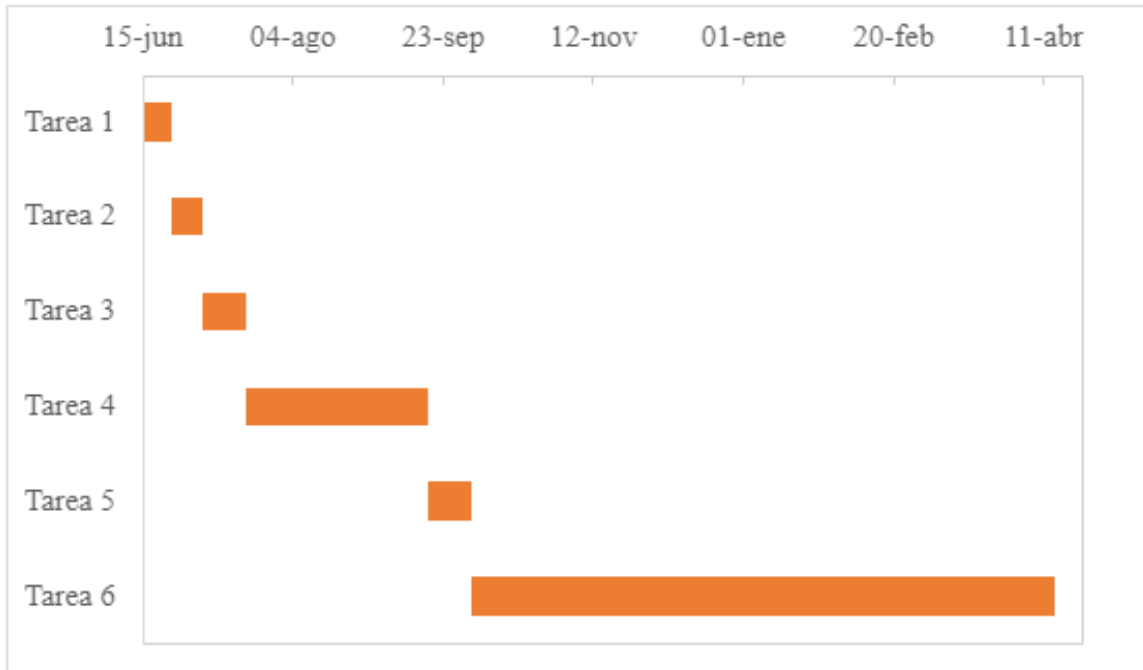


Figura 24: Diagrama de Gantt.

Como se puede observar en la figura 24 el proyecto comenzó el 15 de junio de 2022 y finaliza el 15 de abril de 2023. Cabe destacar que durante el mes de agosto el centro de investigación estuvo cerrado y durante ese tiempo no se pudo avanzar con el proyecto. Por lo tanto, a duración total del proyecto ha sido de aproximadamente 920 horas.

10 CONCLUSIONES

Para finalizar este trabajo de investigación, en este apartado se van a exponer las diferentes conclusiones extraídas tras haber estudiado los resultados obtenidos en las reacciones de oxidación del HMF.

El principal objetivo de este Trabajo de Fin de Máster ha sido realizar la reacción de oxidación del HMF para producir FDCA, ya que con este trabajo se pretende estudiar el comportamiento de los catalizadores empleados, y así, contribuir en la búsqueda de catalizadores y condiciones de procesamiento eficientes en medios acuosos para la producción de FDCA.

Los resultados de actividad y rendimiento mejoran con la presencia de una base en el medio de reacción, al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción mejoraron los rendimientos a FDCA y la conversión a HMF.

Por una parte, ha quedado demostrado que las condiciones de operación empleadas se pueden mejorar para obtener mayores conversiones de HMF, ya que, observando los datos obtenidos se puede llegar a la conclusión de que la velocidad de reacción no es muy rápida. Esta baja velocidad de reacción es debido a la constante cinética de la reacción, por ello, un aumento en de temperatura en las condiciones de operación debería ser suficiente para mejorar la conversión y probablemente el rendimiento a FDCA, ya que, la constante cinética varía según la temperatura de reacción y puede favorecer la reacción de reacciones secundarias que disminuyan la selectividad a FDCA.

Por otra parte, se ha podido observar cómo los catalizadores empleados los de Ru y Cu-Ru son los más prometedores para realizar la reacción de oxidación del HMF. La incorporación del Cobre incrementa tanto la conversión como el rendimiento en comparación con el catalizador monometalico de Ru, por lo que la presencia del Cu en el catalizador bimetálico mejora la selectividad del FDCA a bajas temperaturas y sin ninguna base. En cambio, los catalizadores de zeolita empleados no presentan unos resultados tan prometedores como los catalizadores metálicos, si bien es cierto que la incorporación del Manganeso si favorece el rendimiento del FDCA, lo cual abre un nuevo camino en la investigación para la producción del FDCA.

Por otro lado, cabe destacar a formación de compuestos intermedios, es interesante para el análisis del mecanismo de reacción, la formación de estos es indiscutible debido al rendimiento mostrado por los catalizadores. Por ello, la formación de estos compuestos abre una nueva línea de investigación orientada en la identificación de estos compuestos.

Junto con los resultados de conversión y rendimiento obtenidos cabe destacar dos cosas. En primer lugar, los catalizadores bimetálicos parecen presentar una mejor actividad a la hora de realizar la reacción de oxidación. En segundo lugar, cabe destacar el papel del manganeso en el catalizador de zeolita, ya que el uso de este metal no noble no favorece la conversión del HMF, pero en cambio si presenta una mayor actividad en la formación del FDCA.

Respecto al análisis del uso de una base, observando los resultados obtenidos, se ha llegado a la conclusión que emplear una base como el Bicarbonato de Potasio para realizar la reacción de oxidación del HMF favorece tanto a la conversión del reactivo como la formación del producto (FDCA).

Si bien parece que las condiciones estudiadas no son las más idóneas, sí que se obtuvieron valores de conversión y selectividad a FDCA significativos cuando se empleó una base. Esto abre un nuevo campo de investigación, ya que se podría optimizar los diferentes parámetros de actividad como son el uso de diferentes sales, el uso de soportes más básicos, optimizar la presión y temperatura, etc.

11 BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNFCCC. *¿Qué es el Protocolo Kyoto?*. Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. https://unfccc.int/es/kyoto_protocol
- [2] Miteco. *El Protocolo de Kioto*. Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/naciones-unidas/protocolo-kioto.aspx>
- [3] UNFCCC. *El Acuerdo de París*. Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. <https://unfccc.int/es/acerca-de-las-ndc/el-acuerdo-de-paris>
- [4] Naciones Unidas. *El Acuerdo de París*. Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. <https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>
- [5] Bp España, 2021. *bp Statical Review of World Energy 2021*. Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. https://www.bp.com/es_es/spain/home/noticias/notas-de-prensa/bp-Statistical-Review-of-World-Energy-2021.html
- [6] de Lucas, A.I., del Peso, Carlos., Rodriguez, E., Prieto, Pedro., 2012. Biomasa, biocombustibles y sostenibilidad, ed. Centro Tecnológico Agrario y Agroalimentario. ITAGRA.CT.
- [7] Eficiencia Energética, 2022. *¿Qué es la biomasa?*. Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. <https://e-ficiencia.com/que-es-la-biomasa/#tipos-de-biomasa>
- [8] Afanasjeva, N., Castillo, L.C., Sinisterra, J.C., 2017. Biomasa Lignocelulosica. Parte I: Transfromación de biomasa, article J. Sci. Technol. Appl. 3, 27-43.
- [9] Anwar, Z., Muhammad, G., Muhammad, I., 2014. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review article. Journal of Radiation Research and Applied Sciences. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
- [10] Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z., 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review article. Progress in Energy and Combustion Science 62, 33-86. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- [11] Química.es. Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. <https://www.quimica.es/enciclopedia/>
- [12] Bioplat., SusChem-España., 2017. Manual sobre las Biorrefinerías de España.
- [13] Cavani, F., Albonetti, S., Basile, F., Gandini, A., 2016. Chemicals and fuels from bio-based building blocks, Wiley-VCH, Germany
- [14] Wozniak, B., Tin, S., de Vries, J.G., 2019. Bio-based building blocks from 5-hydroxymethylfurfural via 1-hydroxyhexane-2,5-dione as intermediate article, Chem. Sci. 10, 6024-6034.

- [15] Hwang, K.R., Jeon, W., Lee, S.Y., Kim, M.S., Parl, Y.K., 2020. Sustainable bioplastics: Recent progress in the production of bio-building blocks for the bio-based next-generation polymer PEF article. *Chemical Engineering Journal* 390.
- [16] Xia, H., Su, S., Hu, H., An, J., Li, C., 2018. Efficient conversion of 5-hydroxymethylfurfural to high-value chemicals by chemo- and bio-catalysis article. *RSC Adv.* 8, 30875-30886.
- [17] Sheldon, R.A. 2014. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the article. *Green Chem.*, 16, 950–963.
- [18] Lanzafame, P., Centi, G., and Perathoner, S. 2014. Catalysis for biomass and CO₂ use through solar energy: opening new scenarios for a sustainable and low-carbon chemical production article. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7562–7580.
- [19] Hwang, K.R., Jeon, W., Lee, S.Y., Kim, M.S., Parl, Y.K., 2020. Sustainable bioplastics: Recent progress in the production of bio-building blocks for the bio-based next-generation polymer PEF article. *Chemical Engineering Journal* 390.
- [20] Althoff, J., Biesheuvel, K., De Kok, A., Pelt, H., Ruitenbeek, M., Spork, G., Tange, J., and Wevers, R. 2013. Economic feasibility of the sugar beet-to-ethylene value chain article. *Chem. Sus. Chem.* 6, 1625–1630.
- [21] Fukumoto, M. and Kimura, A. 2013. Process for the manufacture of ethylene by dehydration of ethanol. EP Patent 2594546A1, Solvay SA.
- [22] Patrick Gracey, B. and Partington, S.R. 2009. Process for preparing ethene. WO Patent 2009050433A1, BP plc.
- [23] Phung, T.K. and Busca, G. 2015. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths article. *Chem. Eng. J.*, 272, 92–101.
- [24] Gawade, A.B., Nakhate, A.V., Yadav, G.D., 2018. Selective synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid by oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over MnFe₂O₄ catalyst article. *Catal. Today.* 309,119–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.061>.
- [25] Delparis, A., Uslu, A., Cao, Y., de Groot, T., van der Schaaf, J., Noël, T., Neira d'Angelo, M.F., 2022. Boosting the valorization of biomass and green electrons to chemical building blocks: A study on the kinetics and mass transfer during the electrochemical conversion of HMF to FDCA in a microreactor article. *Chemical Engineering Journal* 438, 135393
- [26] BioRefineriasBlog, 2017. Biorrefinerías de FDCA (ácido 2,5-furanodicarboxílico). Visitado por última vez el 5 de junio de 2023. <https://biorrefineria.blogspot.com/2017/06/biorrefinerias-de-fdca-acido-2-5-furanodicarboxilico-PEF.html>
- [27] de Jong, E., Dam, M.A., Sipos, L., Gruter, G.-J.M., 2012. Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters. ACS Symposium series 1105, 1-13. DOI: <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1105.ch001>

- [28] Yue, H., Zhao, Y., Ma, X., Gong, J., 2012. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. Chem. Soc. Rev. 41, 4218–4244. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS15359A>.
- [29] Kamm, B., Gruber, P.R., Kamm M., 2006. Biorefineries. Industrial Process and Products.
- [30] IEA Bioenergy, 2009. Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass. Wiley-VCH, Germany
- [31] Pichler, C.M., Al-Shaal, M.G., Gu, D., Joshi, H., Ciptonugroho, W., Schüth, F., 2018. Ruthenium Supported on High-Surface-Area Zirconia as an Efficient Catalyst for the Base-Free Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. ChemSusChem, 11, 2083–2090.