

UNED

MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
QUÍMICA

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA



Trabajo de Fin de Máster

**Tipos de catalizadores y procesos catalíticos en la  
conversión de ácido levulínico a productos con  
aplicación industrial**

Federico Habela Sanz

Octubre 2016



UNED

# MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Trabajo de Fin de Máster

Título: Tipos de catalizadores y procesos catalíticos en la conversión de ácido levulínico a productos con aplicación industrial.

Autor: Federico Habela Sanz

Director: Dr. Vicente López Fernández

Tutora: Dra. Rosa María Martín Aranda

**Departamento de Química Inorgánica Y Química Técnica**

**Facultad de Ciencias**

**UNED**

## Índice general

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
2.	ANTECEDENTES.....	1
2.1.	Crisis medioambiental.....	1
2.2.	Agotamiento de los combustibles fósiles.....	3
2.3.	Biomasa como sustituto del petróleo.....	6
2.4.	Biomasa lignocelulósica .....	9
3.	QUÍMICA VERDE COMO PARTE DE LA SOLUCIÓN .....	12
4.	ÁCIDO LEVULÍNICO COMO COMPUESTO PLATAFORMA.....	17
4.1.	Concepto de plataformas químicas .....	17
4.2.	Obtención del ácido levulínico.....	20
4.3.	Ejemplos de producción industrial de ácido levulínico .....	21
4.4.	Aplicaciones industriales del LA.....	23
5.	CATÁLISIS Y CATALIZADORES.....	25
5.1.	Conceptos introductorios.....	25
5.2.	Importancia de la catálisis.....	27
5.3.	Elección del catalizador adecuado .....	27
5.3.1.	Catalizadores heterogéneos.....	29
5.3.2.	Síntesis de catalizadores heterogéneos.....	30
5.3.3.	Caracterización de catalizadores heterogéneos.....	31
5.3.4.	Catalizadores soportados.....	32
5.3.5.	Zeolitas.....	32
6.	PROCESOS CATALÍTICOS A PRODUCTOS CON APLICACIÓN INDUSTRIAL .....	34
6.1.	Revisión crítica de la literatura existente .....	34
6.2.	Mecanismos de reacción de los procesos estudiados.....	37
6.3.	Especial interés de la gamma-valerolactona .....	40
7.	CONCLUSIONES.....	41
8.	BIBLIOGRAFÍA .....	44

## Índice de figuras

Figura 1: Evolución de las emisiones de dióxido de carbono frente a la población mundial. ....	2
Figura 2. Cantidad de petróleo disponible en los últimos años.....	4
Figura 3. Tasa de retorno energético (EROEI) de diferentes tipos de combustibles .....	5
Figura 4. Cadena de valor de los distintos aprovechamientos biomásicos.....	7
Figura 5. Comparación de petróleo y biomasa en la obtención de hidrocarburos.....	8
Figura 6. El concepto de biorrefinería: producción de compuestos químicos de alto valor añadido, energía y otros compuestos a partir de biomasa.....	9
Figura 7. Composición de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina.....	10
Figura 8. Estrategias para la producción de combustibles a partir de biomasa lignocelulósica. ....	12
Figura 9. Ejemplos de reacciones químicas con distinta economía atómica. ....	16
Figura 10. Conversión de biomasa lignocelulósica en ácido levulínico.....	21
Figura 11. Proceso Biofine para la conversión de la lignocelulosa en ácido levulínico.....	22
Figura 12. Esquema del proceso WALEVA desarrollado por Técnicas Reunidas .....	23
Figura 13. Rutas de valorización del ácido levulínico.....	24
Figura 14. Pasos elementales de la reacción catalítica heterogénea. ....	30
Figura 15. Concentración de Al y proporción sílica/alúmina en distintas zeolitas. ....	33
Figura 16. Zeolitas con distintas estructuras de poros. ....	34
Figura 17: Condensación catalítica de LA a DPA .....	37
Figura 18. Hidrogenación de LA para dar GVL .....	38
Figura 19. Obtención de MTHF a partir de LA.....	38
Figura 20. Mecanismo de reacción para la obtención de ésteres de valerato .....	38
Figura 21. Esterificación de LA con butanol .....	39
Figura 22. Posible mecanismo de reacción de la aminación reductiva del LA.....	39
Figura 23. Hidrodesoxigenación de LA.....	39
Figura 24. Oxidación de LA a ácido succínico con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	40
Figura 25. Rutas potenciales para la conversión de LA y GVL en la construcción de bloques, disolventes y monómeros de polímeros sintéticos.....	41

## Índice de tablas

Tabla 1: Factor <i>E</i> que presentan diferentes industrias .....	17
Tabla 2: Principales productos de valor añadido de la biomasa.....	19
Tabla 3: Técnicas disponibles para la caracterización de catalizadores heterogéneos. ....	32
Tabla 4: Tipos de catalizadores soportados más comunes .....	33
Tabla 5: Resumen de los distintos procesos de conversión de ácido levulínico .....	36

## Abreviaturas y siglas

2G	Biocombustibles de segunda generación.
ACV	Análisis de Ciclo de Vida de un producto.
BRICS	Grupo de economías nacionales emergentes compuesto por Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica.
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos).
EROEI	Energy Returned on Energy Invested (tasa de retorno energético).
FAMES	Ésteres metílicos de ácidos grasos.
GVL	Gamma-valerolactona.
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Epectroscopy (espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción).
IEA	International Energy Agency (Agencia Internacional de la Energía).
IR	Espectroscopia por infrarrojos.
LA	Levulinic Acid (ácido levulínico).
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
SEM	Scanning Electron Microscope (microscopía electrónica de barrido).
TEM	Transmission Electron Microscopy (microscopía electrónica de transmisión).
TRE	Tasa de Retorno Energético.
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).

## **1. INTRODUCCIÓN**

En las últimas tres décadas se ha puesto de manifiesto cómo un consumo desaforado de materias primas y energía (y en general de productos manufacturados), los procesos químicos no respetuosos con el medio ambiente, la emisión descontrolada de efluentes contaminantes en procesos extractivos de la naturaleza (minería, obtención de principios activos naturales, recursos alimentarios desde animales o plantas, etc...) así como el empleo de ciertos procesos industriales no deseados, han tenido una responsabilidad directa en el incremento de la contaminación medioambiental [1].

El elevado crecimiento demográfico a nivel mundial, el aumento progresivo en años de vida media en el primer mundo y el rápido y voraz crecimiento de las economías emergentes (BRICS) han conllevado a un excesivo uso de recursos fósiles para obtener combustibles y derivados químicos, lo que ha generado principalmente dos tipos de problemas: por un lado, los impactos ambientales asociados, y en especial sus efectos en el cambio climático y la consiguiente degradación de nuestro ecosistema, y por otro la limitación de las reservas existentes y su futuro agotamiento. Por tanto, la preocupación por la disminución de las reservas de combustibles fósiles, junto con los efectos del calentamiento global causado por el aumento de los niveles de gases de efecto invernadero, está empujando a la sociedad hacia la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables que puedan sustituir a las fuentes fósiles actuales [2].

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1. Crisis medioambiental**

A finales de los años sesenta y a principios de los setenta, se empieza a tener en cuenta la importancia del medio ambiente así como de los efectos negativos de la contaminación. Es en esta época cuando se celebra por primera vez el Día de la Tierra y se pone en marcha la Agencia de Protección de Ambiental de Estados Unidos (EPA), que será la que elaborará toda una legislación específica, como la Ley de Aguas Limpias (1972), la Ley de Especies en Peligro de Extinción (1973) o la Ley del Aire Limpio (1990).

También en esa época se le empieza a dar mayor importancia a la dirección que deberían tomar algunas actuaciones políticas y económicas para solucionar los problemas medioambientales que se van detectando, derivados en cierta medida del aumento exagerado de los niveles de consumo y “bienestar” de ciertos países.

No es de extrañar por tanto, que se diera una gran controversia en torno a la definición y límites de ciertos conceptos, tales como desarrollo, contaminación o medio ambiente entre los países desarrollados y aquellos en vías de desarrollo. De hecho, en 1972, año en que se celebra la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano en Estocolmo, se dieron dos posiciones enfrentadas; la de los países industrializados, que pretendían la reducción de la contaminación como medio para mejorar la calidad de vida; y por el otro la de varios países emergentes que querían anteponer el desarrollo frente a cualquier otro aspecto, incluso a costa de aumentar la contaminación [1].

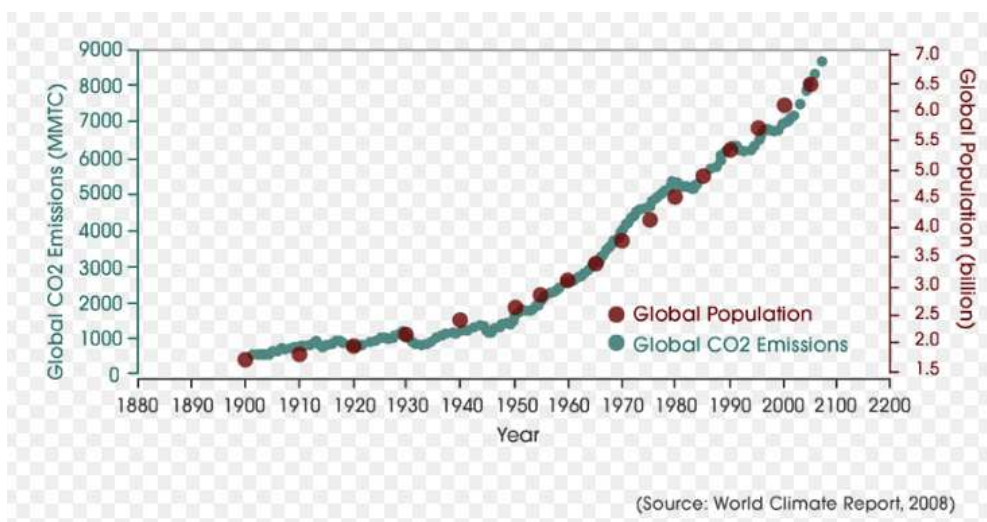


Figura 1: Evolución de las emisiones de dióxido de carbono frente a la población mundial [3].

En 1987, la Comisión Mundial para el Medio Ambiente y el Desarrollo de la ONU, elaboró un informe sobre la sostenibilidad, al que comúnmente se denominó Informe Brundtland. En él se planteaba la posibilidad de obtener un crecimiento económico basado en políticas de sostenibilidad y expansión a partir de recursos ambientales, y se definía a su vez el concepto de desarrollo sostenible, cuyo objetivo sería lograr un desarrollo equilibrado con crecimiento económico, equidad social y utilización racional



de los recursos naturales con el fin de satisfacer las necesidades de las presentes generaciones, sin comprometer la capacidad de futuras generaciones de satisfacer las suyas propias [1].

## **2.2. Agotamiento de los combustibles fósiles**

Si se tiene en consideración el agotamiento de nuestras reservas naturales de energía, es importante destacar que la gran mayoría de las cosas que nos rodean hoy en día (bienes y servicios, sistema agroalimentario, síntesis de fármacos, etc.), y por tanto una gran parte de nuestra Economía, dependen de los recursos energéticos fósiles - especialmente petróleo y gas- para su manufacturación y transporte. Ésta gran dependencia, así como su la disminución de las reservas actuales, hace que seamos tremendamente vulnerables, lo que implica un necesario replanteamiento a todos los niveles de nuestro modelo socio-económico [4].

El pico del petróleo o *Peak Oil* es el punto a partir del cual disminuye su producción (o mejor dicho extracción), y significa que a partir de ese momento la disponibilidad se reduce de manera gradual y continua. Puede decirse que es el punto en el cual quedan disponibles la mitad de las reservas a nivel mundial, aproximadamente [5].

Tanto la Agencia Internacional de la Energía (AIE) como varias de las principales publicaciones científicas actuales anunciaron que el pico de producción del petróleo convencional tendría lugar en torno al año 2006 [6, 7].

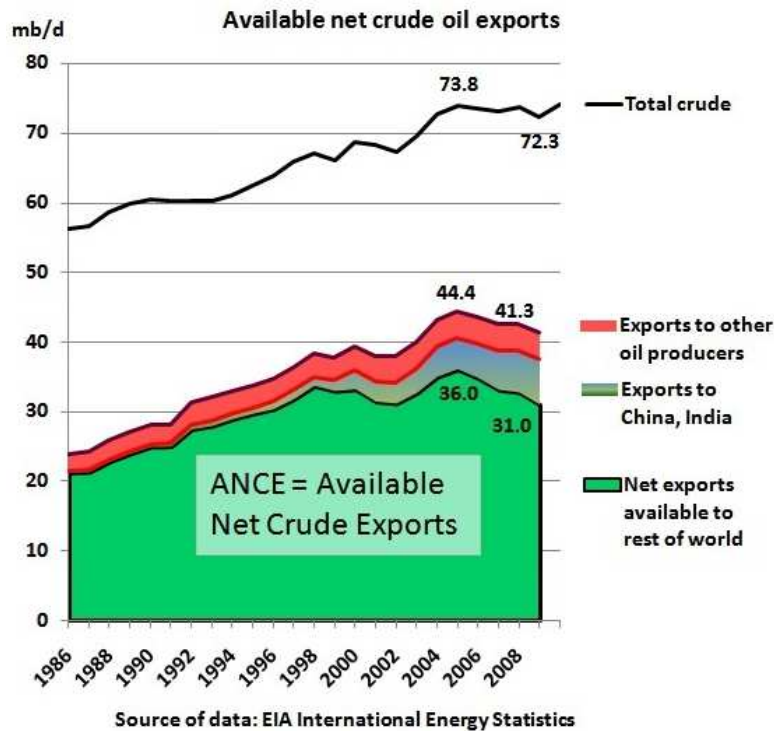


Figura 2. Cantidad de petróleo disponible en los últimos años.

Por otro lado, el hecho de haber llegado a este punto, implica que ya hemos extraído la primera mitad de las reservas estimadas a nivel global, estando además ésta compuesta por petróleo de buena calidad y fácil extracción (petróleo convencional), frente a las otras reservas compuestas por arenas bituminosas, gas de esquisto y otros. Los yacimientos más grandes, de mejor calidad y de más fácil acceso están siendo agotados, por lo que cada vez se explotan yacimientos más pequeños, a más profundidad o que necesitan un proceso de refinado mayor, en definitiva con mayor dificultad técnica conllevando riesgos medioambientales intrínsecos a la extracción de estos recursos (vertidos, daños medioambientales a la fauna colindante, etc.). En definitiva, cada vez se impone una mayor demanda energética para su extracción y aprovechamiento, y ello conlleva a que su Tasa de Retorno Energético (TRE), la energía neta obtenida, sea cada vez menor [8].

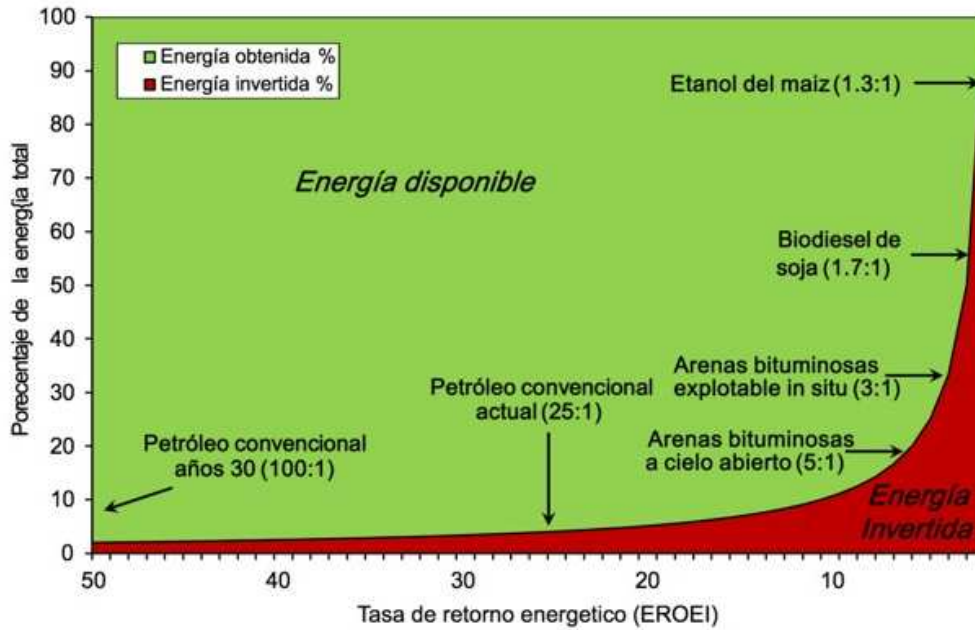


Figura 3. Tasa de retorno energético (EROEI) de diferentes tipos de combustibles [5].

A su vez, el consumo energético per cápita medio mundial es de 2500 W de potencia media equivalente. Una persona genera 100 W/día, es decir 25 veces menos. Por ello podemos decir que gracias al petróleo disponemos de 25 “esclavos energéticos virtuales” de media por persona cada segundo del año. En países como Estados Unidos este número supera los 100 [4].

Sin embargo, cuando analizamos la extracción o la exportación de petróleo, la situación es todavía peor de lo que parece para muchos países como España, dependiente en gran medida del actual petróleo abundante e importador neto de petróleo. Habría que replantear la concienciación energética en sectores como el transporte, la agricultura, la industria química y la calefacción doméstica [9].

Por otro lado, se asume que en aquellos escenarios de fuerte reducción de emisiones, las nuevas energías renovables (principalmente biomasa, eólica, solar e hidroeléctrica) serán capaces, desde el punto de vista de eficiencia, de suplir el hipotético hueco dejado por las fósiles. Al referirnos a ellas únicamente como fuente de energía primaria para la producción de electricidad, nos encontramos con varios problemas que presentan, tales como su baja densidad energética, su limitación en la capacidad de potencia instalada

por factores físicos y ambientales, su intermitencia en la generación, la necesidad de hacer una fuerte inversión inicial pública, etc. [10].

Asimismo, y considerando que nuestros métodos actuales de explotación de la energía renovable la convierten en meras extensiones de los combustibles fósiles (*fossil fuel extenders*), tales fuentes de energía serán sólo viables mientras se disponga de energías fósiles para su construcción, mantenimiento, operación y eventual desmantelamiento [8].

Por tanto, parece inevitable que en primer lugar una parte de la solución pase por disminuir nuestro nivel de consumo energético actual, al no ser éste posible en un escenario futuro con menor cantidad disponible de combustibles fósiles, y considerando que las energías renovables sólo pueden cubrir una pequeña parte de nuestra demanda.

### **2.3. Biomasa como sustituto del petróleo**

Hoy en día obtenemos en torno a 70.000 productos directos a partir del petróleo, lo cual nos da una idea de la importancia que tiene en nuestra economía. Aproximadamente, el 90% del petróleo se utiliza como materia prima para producir energía (destinada al transporte en su mayoría) y el resto para otros fines [1].

Por ello, y a la hora de buscar sustitutos al petróleo en la biomasa, es importante hacer hincapié en las dos necesidades existentes que hay que satisfacer; biomasa con fines energéticos y biomasa como base para la fabricación de *commodities* industriales.

Según lo comentado con anterioridad, las energías renovables (eólica, solar e hidroeléctrica, principalmente) tendrán en el futuro un papel primordial en la generación de electricidad, aunque por ahora es limitado para cubrir toda la demanda existente. No obstante, la biomasa es la única fuente de carbono renovable a partir de la cual podremos directamente obtener combustible y productos químicos [11].

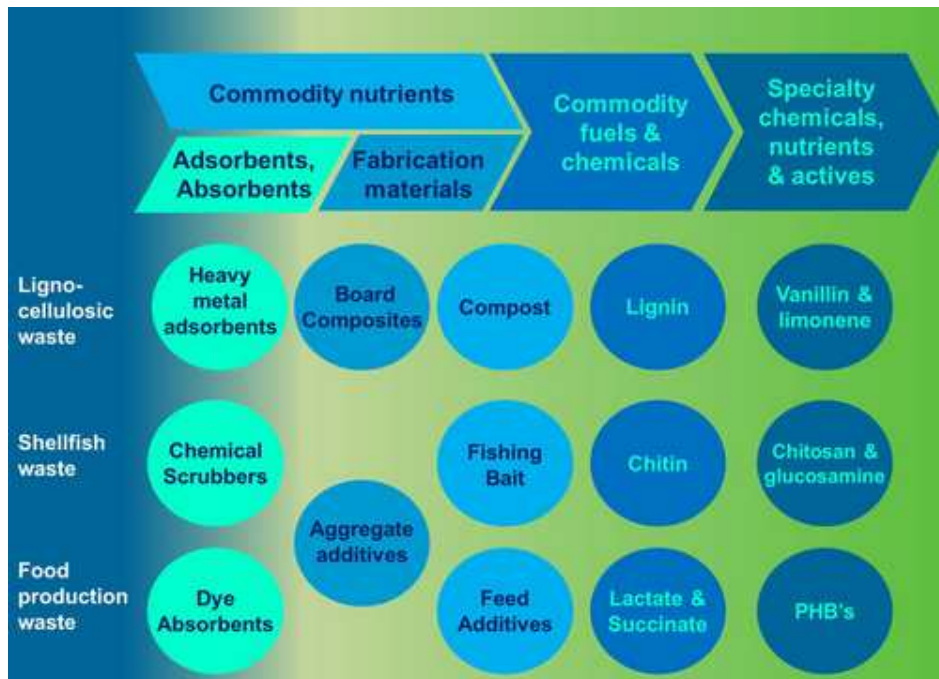


Figura 4. Cadena de valor de los distintos aprovechamientos biomásicos.

Si en primer lugar se considerase la biomasa para la producción de biocombustibles, es importante destacar que al comienzo del desarrollo de esta tecnología, los principales biocombustibles que se llevaron a cabo eran alcoholes (sobre todo bioetanol) y ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga (FAMES). Generalmente también se hace referencia a ellos como "biodiésel", que se utilizan normalmente mezclados en la gasolina y el diésel fósil, respectivamente (*fuel blenders*).

Como contrapunto, al evaluar mediante un análisis de ciclo de vida (ACV) todas las etapas de su producción, se cuestiona la sostenibilidad de muchos biocombustibles de primera generación, tales como el etanol de maíz. Sus principales problemas son la competencia de tierras con los cultivos para consumo humano y su gran uso de recursos hídricos.

Por otro lado, y además de los biocombustibles, la producción de compuestos químicos a partir de la biomasa es otro de los desafíos de la química para el siglo XXI. La biomasa es, en este sentido, una fuente rica en compuestos que poseen múltiples funcionalidades, que además permite desarrollar procesos más eficientes y a la vez benignos con el medio ambiente. La principal ventaja de la utilización de la biomasa

como materia prima, en comparación al petróleo, radica en la presencia de altos contenidos en heteroátomos (O, N e incluso S) que posibilita un sinfín de múltiples transformaciones a compuestos oxigenados y/o nitrogenados, sin la necesidad de cambios significativos de entalpía en los sistemas, permitiendo por tanto un importante ahorro energético y consumo de reactivos. Por tanto, presenta un gran potencial para ser transformada en una gran variedad de compuestos químicos derivados de alto valor añadido y energía [12].

Asimismo, la biomasa posee un ciclo cerrado en comparación con los combustibles fósiles, y las emisiones generadas en su procesamiento vuelven a ser capturadas por las plantas en el proceso fotosintético.

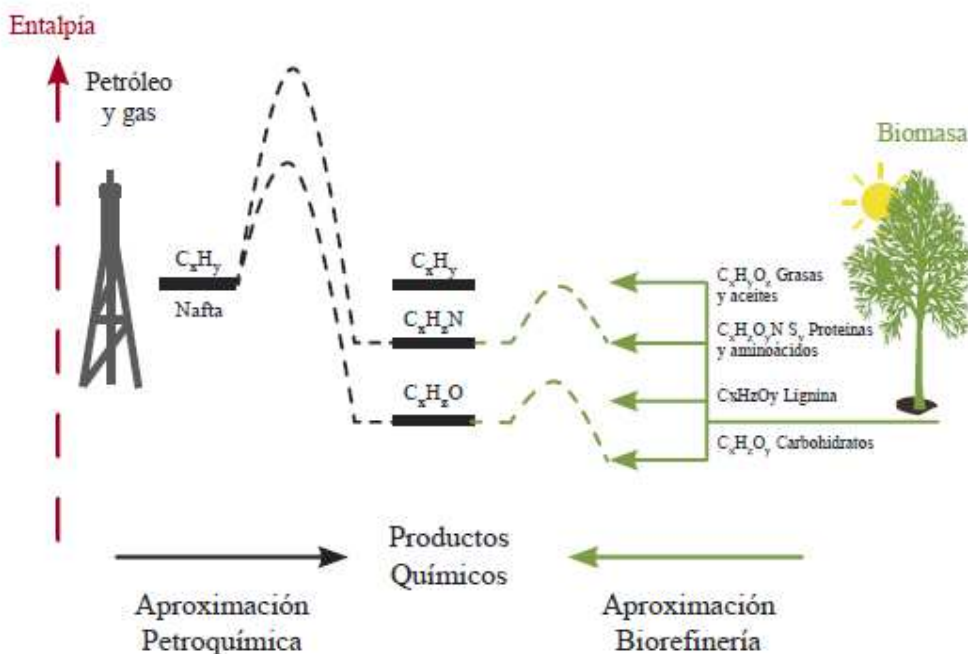


Figura 5. Comparación de petróleo y biomasa en la obtención de hidrocarburos.

Por otra parte, y con el fin de hacer los aprovechamientos biomásicos más sostenibles, es importante hacer referencia al concepto de biorrefinería, acuñado recientemente. Éste, considera de manera integral los diferentes tipos de biomasa y/o residuos lignocelulósicos que pueden ser transformados en productos de alto valor añadido (biocombustibles, compuestos químicos, bioplásticos, calor, electricidad, gas, etc.) de forma similar a las refinerías de petróleo actuales. La biomasa podría ser transformada

en diferentes componentes que serían posteriormente convertidos y/o comercializados al igual que los productos obtenidos del petróleo. Sin embargo, es importante destacar que la definición de biorrefinería no limita el método de transformación de la biomasa a un solo tipo de proceso, sino que la biorrefinería ideal llevaría integrados diversos procesos químicos y biológicos de bio-conversión, así como otras tecnologías para el adecuado aprovechamiento térmico de la materia prima en sus diferentes fracciones: hemicelulosa, celulosa y lignina.

A su vez, éstas tecnologías termo-químicas (ej. catálisis heterogénea, microondas, etc.) deben, por tanto, poseer un bajo impacto ambiental con el objeto de conseguir unos procesos y una producción verdaderamente sostenibles [12].

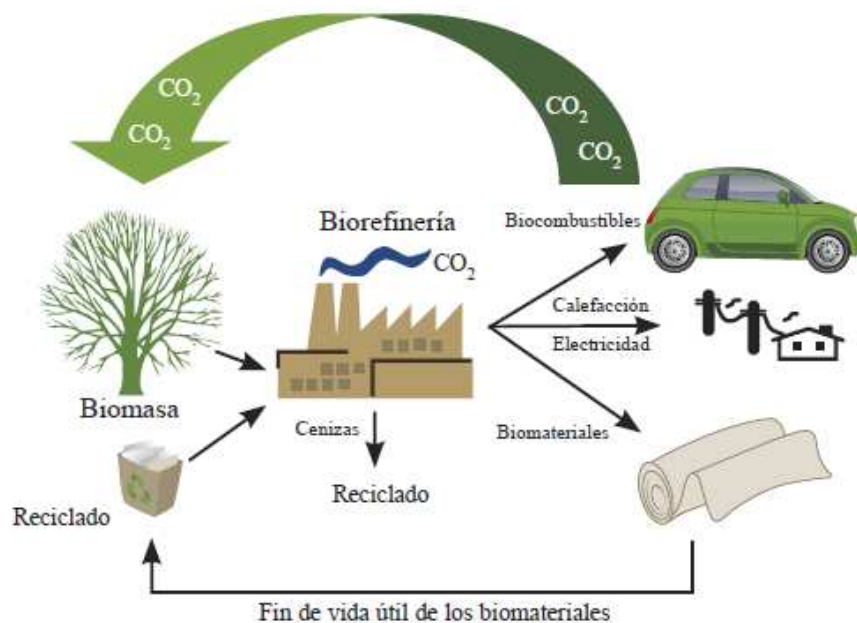


Figura 6. El concepto de biorrefinería: producción de compuestos químicos de alto valor añadido, energía y otros compuestos a partir de biomasa [12].

#### **2.4. Biomasa lignocelulósica**

Además de lo considerado en el apartado anterior, se está induciendo el interés en todo el mundo en la segunda generación de biocombustibles (2G). Éstos se producen a partir de materias primas lignocelulósicas no comestibles y constituyen una gran fuente renovable de biomasa, proporcionando así el potencial de reducir el calentamiento global.

La lignocelulosa es el componente mayoritario de los vegetales y su función es la de proporcionar la estructura rígida a la vez que flexible y su protección frente agentes externos. Se encuentra presente tanto en las raíces como en los tallos o troncos y hojas pero en diferente proporción. Está constituida por celulosa (polisacárido cristalino de glucosa), hemicelulosa (polisacárido complejo amorfo compuesto mayoritariamente de xilosa) y lignina (anillos aromáticos bencílicos unidos por enlaces cetónicos) [13].

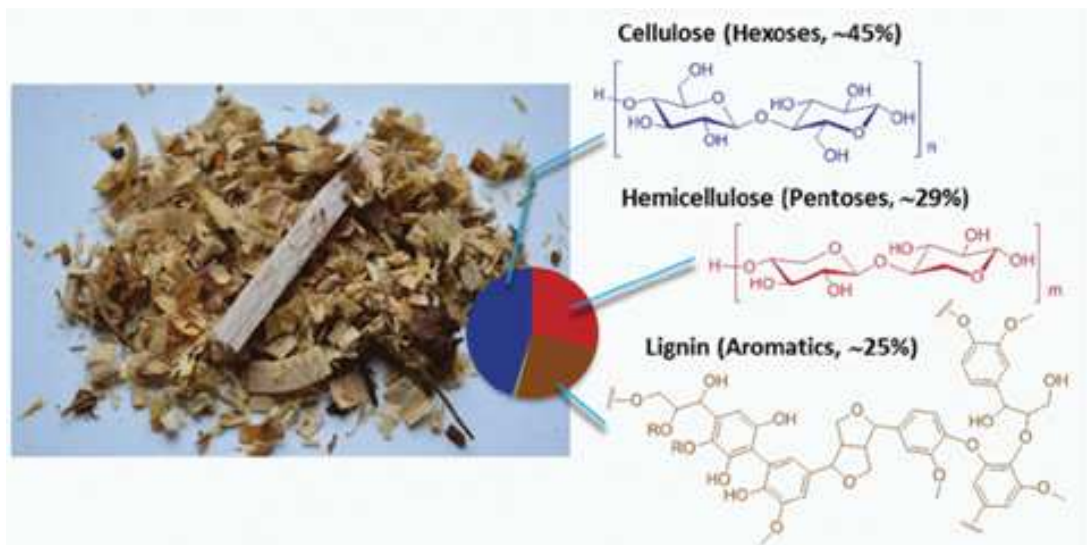


Figura 7. Composición de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina [14].

A su vez, la celulosa (38-50%) consiste en un polisacárido de monómeros de D-glucopiranososa. La celulosa es un material cristalino con una conformación plana extendida de doble hélice. Los puentes de hidrógeno ayudan a mantener y reforzar la conformación en cadena. El grado de polimerización de la celulosa depende del tipo de celulosa pero en general es aproximadamente de 10.000 a 15.000 monómeros de glucopiranososa.

La hemicelulosa, que representa aproximadamente el 20-40% en peso de la lignocelulosa, es un polisacárido de diferentes pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (galactosa, glucosa y manosa) que se encuentran altamente sustituidas con ácido acético. El componente más abundante de la hemicelulosa es el xilano (polímero de



xilosas). La hemicelulosa es amorfa por su naturaleza ramificada por lo que, comparada con la celulosa, resulta relativamente fácil su sacarificación.

Por otro lado, entre el 10-25% en peso de la lignocelulosa está constituido por lignina, que es un polímero formado a base de monómeros fenilpropiónicos (alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico), muy ramificado y sustituido que se encuentra en las paredes celulares vegetales. La lignina se asocia normalmente con la celulosa y la hemicelulosa para formar la lignocelulosa. Dependiendo del tipo de monómeros estructurales se obtienen diferentes tipos de lignina. La lignina se encuentra recubriendo todo el conjunto anterior, y es muy inerte químicamente, por lo que otorga al material una alta resistencia a los ataques químicos y/o biológicos [13].

En la actualidad, uno de los principales retos en la utilización de la biomasa lignocelulósica es el pretratamiento previo y la hidrólisis posterior para la producción de azúcares, de forma que sea viable económicamente la fabricación de productos químicos valiosos y renovables. La celulosa es en gran parte inaccesible a la hidrólisis de la biomasa no tratada, por ello, un paso crucial en muchos procesos de transformación de la biomasa lignocelulósica es la etapa de pre-tratamiento, que permite romper la barrera que supone el recubrimiento de lignina alrededor de la celulosa y la hemicelulosa y facilita la digestibilidad o procesado posterior de los compuestos celulósicos.

Durante varias décadas se han empleado diferentes alternativas para desarrollar pre-tratamientos de bajo coste que eliminen eficientemente el sello protector de lignina y generen corrientes de azúcares derivados de la celulosa y hemicelulosa (a ser posibles separados). Estos métodos incluyen procesos biológicos, mecánicos o físicos y químicos, o una combinación de los mismos [15].

La producción de combustibles a partir de la biomasa lignocelulósica requiere la eliminación de algún átomo de oxígeno, ya sea como  $\text{CO}_2$  o como  $\text{H}_2\text{O}$ , para poder obtener así un combustible líquido de alta densidad. La biomasa comúnmente tiene entre un 40-45% de oxígeno, y puesto que su eliminación conlleva a un mayor poder calorífico, cuanto más oxígeno eliminemos mayor será éste, aunque siempre debe de haber algo para favorecer sus características de combustión [11].

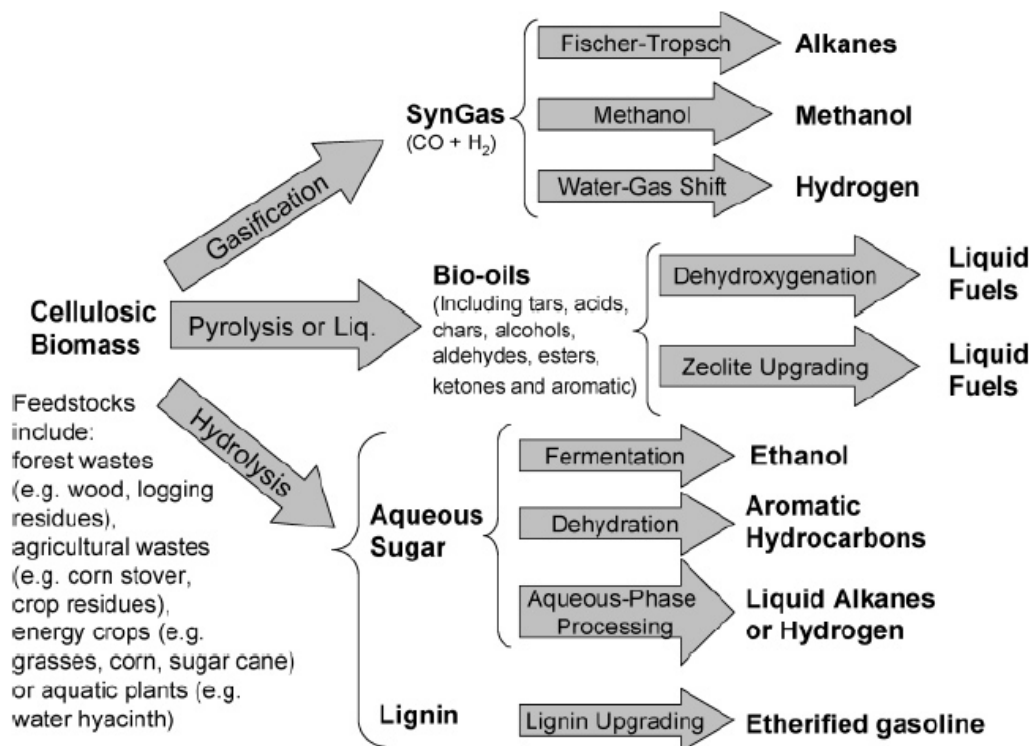


Figura 8. Estrategias para la producción de combustibles a partir de biomasa lignocelulósica [11].

Por otro lado, a la hora de hacer referencia a la biomasa para producción de productos químicos, la clave radica en que la biomasa lignocelulósica suele contener más de un 50% en peso de azúcares, que se pueden reconvertir en moléculas-plataforma muy valiosas, como el ácido levulínico (LA) y la gamma-valerolactona (GVL), entre otras.

Finalmente, cabe destacar que los biocombustibles y algunos bio-productos todavía no han alcanzado su competitividad máxima dentro del marco económico actual. Además, en un futuro a medio-largo plazo, parece inevitable que, debido a la disminución de las reservas de combustibles fósiles y a los nuevos procesos que se vayan desarrollando, estas nuevas tecnologías se hagan cada vez más rentables, habiendo alcanzado también una mayor madurez tecnológica.

### 3. QUÍMICA VERDE COMO PARTE DE LA SOLUCIÓN

Como se hizo referencia en el apartado anterior, parece necesario en primer lugar replantearnos nuestros niveles actuales de dependencia energética, y particularmente

de los combustibles fósiles. Pero, ¿se puede hacer algo más al respecto, y concretamente a través de alguna solución basada en la Química?

Para tratar de paliar estos problemas surgió una nueva filosofía, la Química Sostenible o Química Verde. El término química verde se refiere al diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan la producción y el uso de sustancias no deseadas (subproductos) o peligrosas para el medio ambiente y la salud humana.

Aunque el origen de la química verde podría compararse con el concepto de desarrollo sostenible propuesto en el informe Brundtland anteriormente citado, las primeras pautas que indican las modificaciones a seguir en los procesos ya conocidos o en el desarrollo de nuevos procesos químicos surgen más tarde. Es de hecho en la década de los noventa, cuando se da un cambio de estrategia en la EPA, estableciéndose como prioridad la reducción de las fuentes contaminantes para solucionar problemas ambientales. Se pasó de controlar las emisiones (prioridad en los años setenta) a prevenir la generación de emisiones en origen. De esta manera se pretendía ir modificando, paulatinamente, todos aquellos procesos o productos que presentaran incompatibilidades con la preservación del medioambiente, para eliminar así los procesos de contaminación [1].

También en la misma década, se puso en marcha un programa de becas para proyectos de investigación llamado “Rutas alternativas sintéticas para la prevención de la contaminación”, que priorizaba la prevención de la contaminación en el diseño y síntesis de productos químicos. Posteriormente, el programa se amplió para incluir temas tales como el empleo de disolventes benignos y síntesis de sustancias químicas más seguras, y pasó a llamarse química verde [1].

Es importante aclarar que la química verde no está incluida en la química ambiental, aunque en numerosas ocasiones se citen indistintamente. La primera, trata de prevenir la generación de emisiones en origen, mientras que la segunda tiene como objetivo controlar las emisiones contaminantes previamente generadas.

Así pues, la disminución de la concentración de contaminantes puede ser el resultado de:

- Su remoción del medio ambiente cuando ya se encuentran diseminados (remediación).

- La puesta en marcha de medidas que impidan su diseminación cuando los contaminantes ya han sido generados (prevención).
- Evitar la generación de contaminantes (finalidad ésta de la química verde).

Es decir, la química verde intenta evitar la formación de residuos contaminantes desde el origen de los procesos químicos, y además teniendo en cuenta otros factores como la eficiencia energética de los mismos, el empleo de materias primas renovables, empleo de solventes benignos con el medioambiente, etc. [16].

Por tanto, se puede decir que la química verde no es una nueva especialidad de la química, sino más bien una nueva “filosofía” o forma de entender y aplicar la química. P. Anastas y J.C. Warner la definieron, a finales de los noventa, como “la forma de promover el desarrollo y uso de tecnologías químicas innovadoras que reduzcan o eliminen el uso o generación de sustancias dañinas en el diseño, manufactura y uso de productos químicos”. A su vez, Anastas y Warner propusieron doce principios básicos para intentar explicar el concepto de química verde [17]:

- 1. Prevención:** Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
- 2. Economía atómica:** los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando así la formación de subproductos.
- 3. Metodologías que generen productos con toxicidad reducida:** Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- 4. Generar productos eficaces pero no tóxicos:** Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
- 5. Reducir el uso de sustancias auxiliares:** se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

**6. Disminuir el consumo energético:** los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose tanto como se pueda. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.

**7. Utilización de materias primas renovables:** la materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

**8. Evitar las etapas sintéticas innecesarias:** se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

**9. Potenciación de la catálisis:** se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) y que sean reutilizables en mayor o menor medida, en lugar de reactivos estequiométricos.

**10. Generar productos biodegradables:** los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos degradados inocuos.

**11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real:** las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.

**12. Minimizar el potencial de accidentes químicos:** se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Además, en términos cuantitativos, deberíamos ser capaces de responder a la siguiente pregunta: ¿cómo sabemos si un proceso es verde, y en tal caso en qué magnitud? Para ello se definieron los siguientes conceptos:

- **Factor E:** introducido inicialmente por Roger Sheldon de la Universidad de Delft, en Holanda, se define como el cociente entre las cantidades de residuo y de producto útil generadas en un proceso. Este factor varía enormemente de un tipo

de industria a otra, alcanzándose valores elevados, de hasta 100, en algunas ocasiones. En tales casos, el factor  $E$  indica que hay una industria química de baja producción que genera productos de alto valor añadido pero con una elevada cantidad de residuos [16].

Tabla 1: factor  $E$  que presentan diferentes industrias.

	Productos (tn/año)	Factor E
Industria Petroquímica	$10^8$	0,1
Síntesis de productos químicos	$10^4 - 10^6$	1-5
Química Fina	$10^2 - 10^4$	5-50
Industria Farmacéutica	$10^1 - 10^3$	25-100

- Economía atómica: se considera que, en una situación ideal, todos los átomos que entran a formar parte de una reacción deben aparecer en el producto. Dicho de otro modo, todo lo que se mete en el reactor debe incorporarse al producto o como co-producto, de modo que no se genere ningún subproducto [16]. Se puede la distinta economía atómica que presentan la reacción de Diels-Alder (100%) frente a la reacción de Wittig (18%).

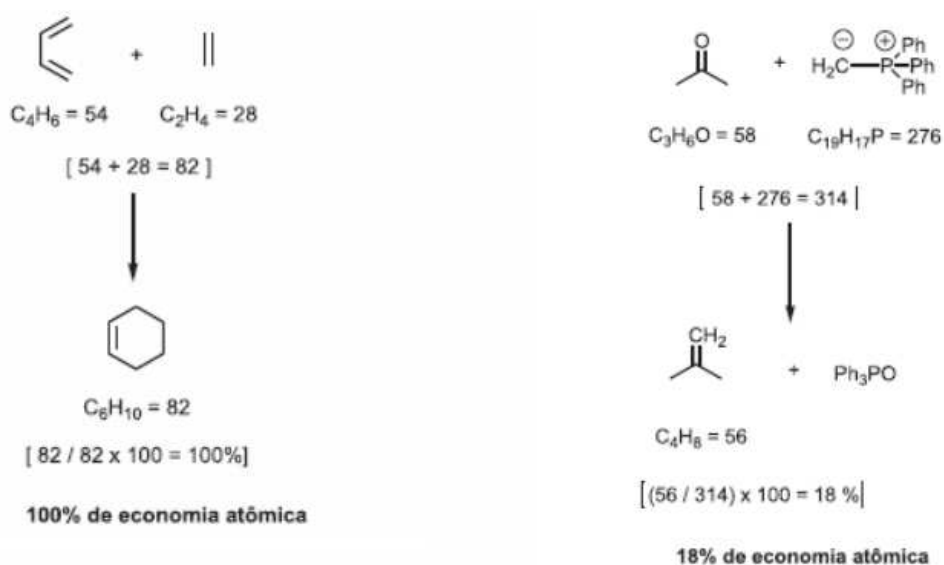


Figura 9. Ejemplos de reacciones químicas con distinta economía atómica.

#### **4. ÁCIDO LEVULÍNICO COMO COMPUESTO PLATAFORMA**

Como se comentaba con anterioridad, los biocombustibles 2G se producen a partir de materias primas lignocelulósicas no comestibles, que constituyen una gran fuente renovable de biomasa. Al no competir directamente con cultivos destinados al consumo humano, se evita el principal obstáculo que presentan sus antecesores.

Ahora bien, considerando el concepto de química verde, el punto interesante de la materia prima lignocelulósica reside en que puede obtenerse de los restos o subproductos del aprovechamiento de los cultivos, industria alimentaria (sean estos destinados a consumo humano, o no), tales como restos de poda, paja de trigo o arroz, cáscara de almendra, huesos de aceitunas, etc. De esta forma se aumenta el factor *E* del proceso agrícola integral, mientras que en el caso particular del proceso químico se hace especial incidencia en los principios de la química verde.

##### **4.1. Concepto de plataformas químicas**

En 2004, un informe del Departamento de Energía de Estados Unidos, “Top Value-Added Chemicals from Biomass”, identificó 12 compuestos químicos que pueden ser obtenidos por métodos químicos y/o biológicos. Éstos son los considerados *building blocks* o compuestos plataforma, a partir de los cuales se pueden obtener múltiples productos químicos con aplicación industrial.

Tabla 2: Principales productos de valor añadido de la biomasa.

PLATAFORMA QUÍMICA	ÁTOMOS DE CARBONO	TECNOLOGÍA BIOMASA-PLATAFORMA	TECNOLOGÍA PLATAFORMA-PRODUCTO
<b>1,4 diácidos: succínico, fumárico y málico</b>	4	Comercial	En desarrollo
<b>Ácido 3-hidroxi-propiónico</b>	3	En desarrollo	En desarrollo
<b>Ácido levulínico</b>	5	Comercial	En desarrollo
<b>Ácido glutámico</b>	5	Comercial	Investigación detallada
<b>Sorbitol</b>	6	Comercial	Investigación detallada
<b>Xylitol / arabinol</b>	5	Comercial	Investigación detallada
<b>Ácido 2,5-furano dicarboxílico</b>	6	Investigación preliminar	Investigación preliminar
<b>Ácido aspártico</b>	4	Investigación detallada	Investigación preliminar
<b>Ácido glutárico</b>	6	Investigación preliminar	Investigación preliminar
<b>Ácido itacónico</b>	5	Comercial	Investigación preliminar
<b>3-hidroxi-butiro lactona</b>	4	Comercial	Investigación preliminar
<b>Glicerol</b>	3	Comercial	Investigación preliminar

La tabla 2 muestra el estado de desarrollo comercial tanto de la obtención de estos *building blocks* a partir de la biomasa, como el estado de las investigaciones existentes de la obtención de productos con aplicación industrial a partir de éstos.



Estos compuestos se caracterizan por poseer múltiples grupos funcionales (por ejemplo grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo, dobles enlaces, etc.) que les confieren una gran versatilidad para ser sometidos a diferentes transformaciones químicas para la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido. A partir de estos 12 compuestos químicos plataforma, existen tecnologías maduras, y otras emergentes, para convertirlos en distintos productos químicos [12].

A la hora de evaluar el potencial de cada uno de ellos para actuar como plataforma química habrá que considerar factores tales como el mercado existente, la viabilidad técnica y sus riesgos asociados, la ventaja que supone frente a competidores y casos reales de éxito.

Generalmente, para poder alcanzar el desarrollo comercial, los nuevos productos deben pasar los siguientes pasos.

- Investigación preliminar. Este paso involucra un estudio preliminar técnico y de mercado del proyecto propuesto.
- Investigación detallada. Se debe de desarrollar un trabajo completo de laboratorio, evaluando la dificultad de cada una de las fases que componen el proyecto. Asimismo debe de desarrollarse un modelo de negocio que muestre el mercado potencial para el producto así como la ruta a seguir para su comercialización.
- Desarrollo. Deberá de incluir la demostración de las unidades de operación del prototipo, la demostración o simulación con las condiciones reales de proceso y el desarrollo de la ingeniería con los datos necesarios en caso de producirse el salto de escala.
- Pruebas y validación. Demostración del proceso a escala piloto para comprobar el funcionamiento de las etapas del proceso y la calidad del producto obtenido. La información obtenida debe de ser suficiente para poder tomar una decisión de inversión en una planta de escala comercial.
- Comercial. Producción a escala industrial y lanzar producto al mercado.

Como se dijo con anterioridad en el apartado 2.4, el uso de biomasa lignocelulósica para ser tomada como base en la obtención de productos derivados resulta ser la mejor opción desde el punto de visto de la sostenibilidad del proceso completo.

Por otro lado, y como se explicará con más detalle a continuación, el proceso de obtención del LA a partir de la biomasa lignocelulósica parece ser el más interesante, puesto que aparte del producto principal (LA), se obtienen furfural y ácido acético en otras etapas del mismo, ajuntándose a la perfección al concepto de biorrefinería integral y a la filosofía de la química verde.

#### **4.2. Obtención del ácido levulínico**

El ácido levulínico (también conocido como ácido 4-oxopentanoico o ácido  $\gamma$ -cetovalérico) es un compuesto orgánico con fórmula química  $C_5H_8O_3$ .

Presenta estructura sólida cristalina, es soluble en agua y en disolventes orgánicos polares. Al contener un grupo cetona y un grupo carboxilo, posibilita múltiples opciones posibles de reacción.

Se han estudiado distintos métodos para su obtención, tales como la hidrólisis de ésteres de acetilsuccinato, la hidrólisis ácida de alcohol furfurílico o la oxidación de cetonas. Sin embargo, dichos métodos requieren materias primas con precios elevados y dan lugar a cantidades relativamente altas de subproductos.

A la hora de obtener LA a partir de biomasa celulósica, hay que tener en cuenta que ésta presenta una mayor ordenación de su estructura cristalina que la hemicelulosa, por lo tanto se requieren condiciones de alta acidez, calor y temperatura. Así pues, el método más común para la obtención de LA es la hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica, que provoca la conversión de los polisacáridos en azúcares C5 y C6.

El producto de la deshidratación de los azúcares C6 es el hidroximetilfurfural (HMF), un compuesto furánico que puede ser transformado fácilmente, mediante hidratación, en ácido levulínico y ácido fórmico en cantidades equimolares.

Por otro lado, la deshidratación de los azúcares C5 (fracción hemicelulósica) permite obtener furfural, que a su vez puede ser utilizado directamente como producto o convertido en ácido levulínico.

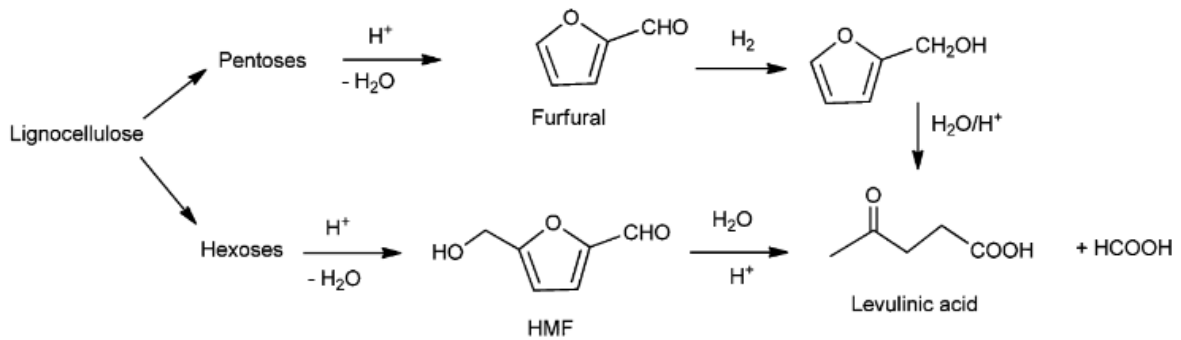


Figura 10. Conversión de biomasa lignocelulósica en ácido levulínico [11].

A su vez, la lignina junto con algo de celulosas y hemicelulosas degradadas y algunos inertes, salen del proceso como un sólido (*biochar*) rico en carbono que puede valorarse energéticamente.

### **4.3. Ejemplos de producción industrial de ácido levulínico**

El LA todavía no se ha producido a gran escala y por lo tanto tiene la condición de producto químico con un mercado caro y relativamente pequeño. Sin embargo, sí que se han desarrollado o se están desarrollando procesos a escala piloto empleando la tecnología más común; la hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica.

Las siguientes empresas han desarrollado su tecnología basándose en este modelo: Biofine, DSM, GFBiochemical, Segetis (adquirida por la anterior) y la española Técnicas Reunidas, mediante el proceso LIFE+WALEVA-“*From Whatever Residue into Levulinic Acid – an innovative way to turn waste into resource*”, el cual estará en funcionamiento en diciembre de 2016.

Tanto en el proceso Biofine como en el que está en desarrollo por parte de Técnicas Reunidas, son ejemplos donde la lignocelulosa se somete a un pretratamiento y

posteriormente se procesa directamente, convirtiendo la celulosa y la hemicelulosa en ácido levulínico, ácido fórmico y furfural (Figura 12).

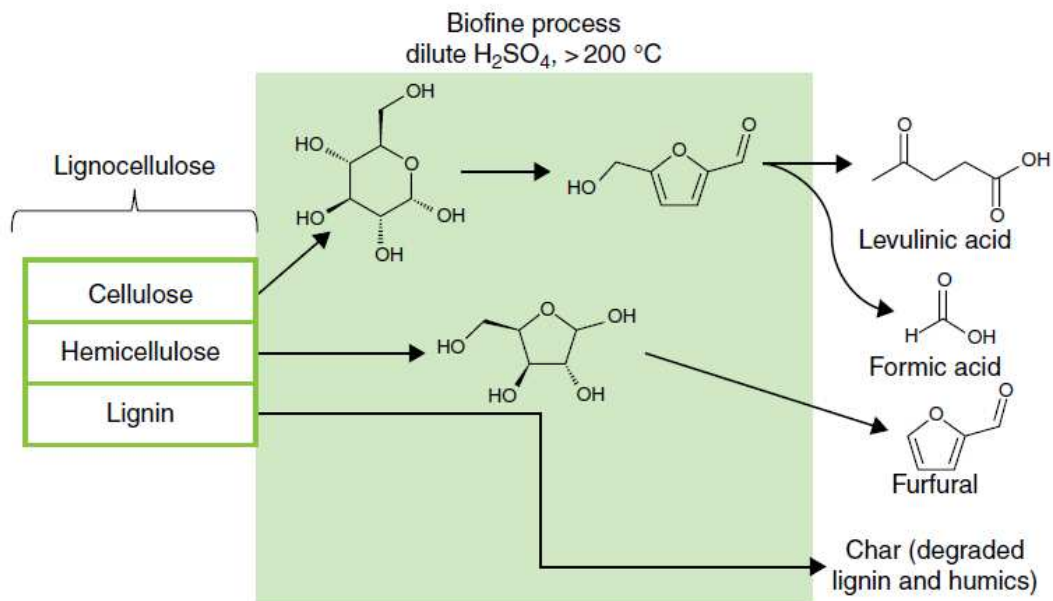


Figura 11. Proceso Biofine para la conversión de la lignocelulosa en ácido levulínico.

En ambos procesos se emplea el ácido sulfúrico como catalizador ácido de una reacción de dos etapas, con temperaturas que varían entre  $120$  y  $220\text{ }^\circ C$ , y con tiempos de reacción cambiantes en función de la naturaleza de la biomasa alimentada. Bajo estas condiciones, la celulosa se convierte en HMF y éste a su vez se convierte en ácido levulínico, con un rendimiento aproximado del 70% en LA. Asimismo se obtienen ácido fórmico, ácido acético y furfural como subproductos. El furfural producido es el resultado de la deshidratación de las unidades de xilosa de la hemicelulosa. La lignina degradada residual junto con el material húmico se deja como un *biochar* sólido que se quema para la recuperación de energía. El ácido levulínico, ácido fórmico y furfural son todas moléculas plataforma útiles, con una amplia gama de derivados químicos y materiales posibles a partir de cada uno.



Figura 12. Esquema del proceso WALEVA desarrollado por Técnicas Reunidas

Así pues, mediante estos nuevos procesos se puede añadir una nueva cadena de valor, ofreciendo un producto útil y demandado por la industria como es el LA.

#### 4.4. Aplicaciones industriales del LA

Como ya se citó anteriormente, el LA es uno de los 12 principales compuestos plataformas en la actualidad, pudiendo obtener a partir de él potenciales productos como el ácido  $\beta$ -acetilacrílico, el 1,4-pentanodiol, angelilactonas,  $\gamma$ -valerolactona y 2-metil-tetrahidrofurano (THF), entre otros, como se indica en la figura 13 [20].

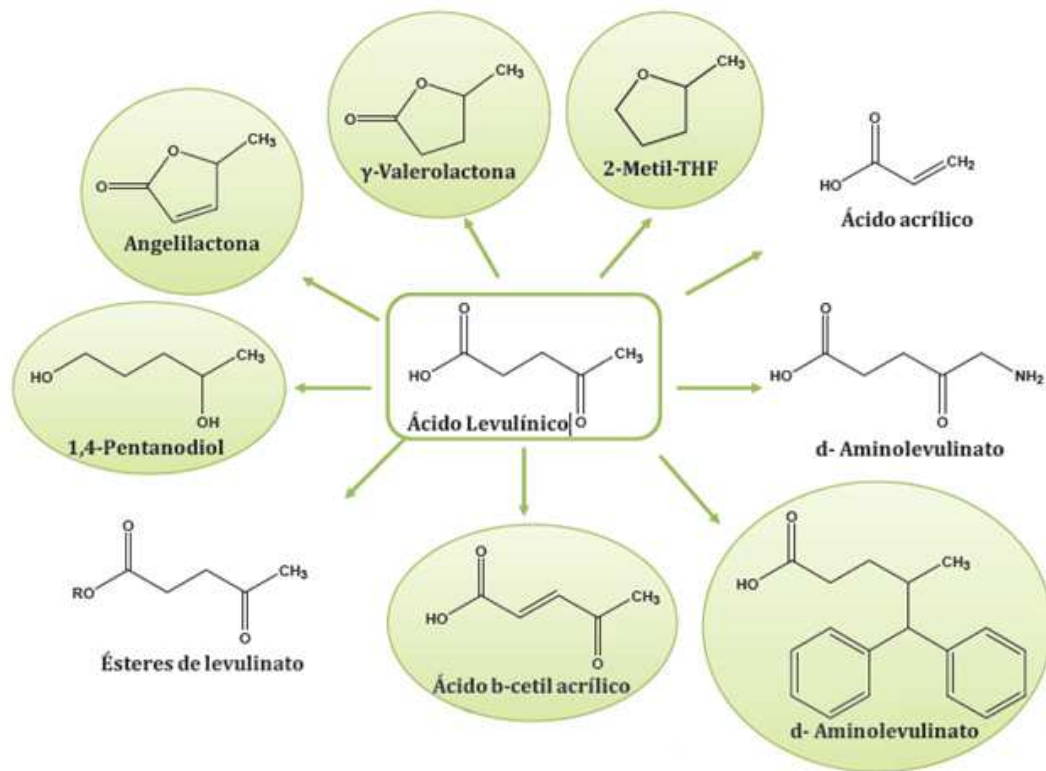


Figura 13. Rutas de valorización del ácido levulínico.

El ácido levulínico es una plataforma muy versátil para la obtención de productos químicos y materiales derivados directamente de biomasa. Se usa como precursor para:

- Aditivos de combustibles. Los ésteres de levulinato son aditivos empleados en diésel y gasolina. Por ejemplo, puede reemplazar los actuales potenciadores del índice de cetano y a productos empleados como lubricantes. El 2-metiltetrahidrofurano (MeTHF), derivado del ácido levulínico, puede ser mezclado hasta con un 50% de gasolina para mejorar el rendimiento del vehículo y reducir así las emisiones de gases contaminantes.
- Polímeros y plastificantes. Los ésteres de cetales derivados del ácido levulínico pueden reemplazar a la mayor parte de los plastificantes basados en ftalatos. El metilbutanodiol (MeBDO) tiene potencial para ser empleado como monómero en la fabricación de poliuretanos. La  $\gamma$ -valerolactona (GVL) puede utilizarse como monómero en la síntesis de poliésteres así como precursor de los isómeros de la pirrolidona.

- Disolventes. Los ésteres del ácido levulínico, la GVL y el MeTHF son disolventes óptimos en muchas aplicaciones. La GVL puede reemplazar al acetato de etilo, y el MeTHF puede ser utilizado como sustituto del tetrahidrofurano (THF) en la química fina y en la industria farmacéutica.

- Resinas y recubrimientos. El ácido levulínico se puede adicionar a resinas de poliéster y polioles de poliéster, incrementando así la resistencia al rayado de los recubrimientos obtenidos.

- Productos farmacéuticos. El ácido levulínico se usa en medicamentos antiinflamatorios, en antialérgicos, así como en suplementos minerales.

- Productos agroquímicos. El ácido deltaaminolevulínico (DALA) se usa como herbicida en pastos y cultivos.

- Industria alimentaria. Los ésteres del ácido levulínico se suelen emplear como aditivos alimenticios como potenciadores de sabor.

- Cuidado personal. El ácido levulínico y sus derivados se usan en cosméticos naturales, en perfumes y reguladores del pH para la piel [21].

## **5. CATÁLISIS Y CATALIZADORES.**

Antes de realizar una descripción detallada de los procesos catalíticos encontrados en la bibliografía, se ha considerado necesario realizar una breve introducción a la catálisis y los catalizadores más comúnmente empleados en este tipo de procesos.

### **5.1. Conceptos introductorios**

Un catalizador es una sustancia química, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma. El catalizador se combina con uno de los reactivos formando un compuesto intermedio que reacciona con el otro más fácilmente. Sin embargo, el catalizador no influye en el equilibrio de la reacción, porque la descomposición de los productos en los reactivos es acelerada en un grado similar. Desglosando la reacción global de un proceso dado, puede verse que en ocasiones está

formada por reacciones intermedias, las cuales llevan asociadas unas energías de activación. El catalizador permite llegar a los mismos productos pero por otro camino, es decir, a través de otras reacciones intermedias, las cuales además presentan un “sumatorio” de energías de activación menor a la reacción sin catalizar. En el caso particular de la catálisis heterogénea; la disminución de esta energía de activación y por tanto el aumento de la velocidad de reacción, se produce a través de la formación de un complejo superficial sustrato-catalizador. A su vez, y al modificarse las especies originales por efecto de la adsorción, la energía de activación también cambia.

Los procesos catalíticos pueden dividirse según la siguiente clasificación:

- Catálisis ácida y básica: tiene gran importancia en la química orgánica y de síntesis. Presenta numerosas aplicaciones industriales, tales como hidrólisis, esterificación, saponificación, condensaciones, etc.
- Catálisis enzimática: se realiza mediante sistemas biológicos específicos. Los catalizadores con mayor importancia son las enzimas; biomoléculas encargadas de regular la velocidad de un gran número de reacciones en los seres vivos.
- Electrocatalisis: catálisis por transferencia de electrones o átomos de cadena.
- Fotocatalisis: está inducida por la luz o por un fotocatalizador.
- Catálisis redox: proceso de reducción u oxidación catalítica.

A su vez, los catalizadores se pueden clasificar dependiendo de si se encuentran o no en el mismo estado de agregación que el medio de reacción:

- Catálisis homogénea: todos los reactivos involucrados en el proceso, incluyendo el catalizador, están en la misma fase.
- Catálisis heterogénea: es aquella en la que el catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes y por lo tanto, se puede separar fácilmente por filtración al final de la reacción.



## **5.2. Importancia de la catálisis**

La importancia de la catálisis en nuestra vida cotidiana es enorme y se puede medir por el número, la relevancia de los procesos químicos catalizados y el rédito económico que supone. En este sentido, el 90 % de los productos químicos industriales producidos en la actualidad (producción de ácido sulfúrico, amoníaco, plásticos, combustibles, etc...) involucran un catalizador como parte esencial del proceso [1].

Se estima que la ciencia de la catálisis mueve anualmente un mercado de productos valorado en 900 mil millones de dólares, mientras que la demanda en catalizadores roza los 30 mil millones de dólares. Un caso especialmente representativo es el de la industria petroquímica, que desde el comienzo de su desarrollo a mediados del siglo pasado, ha experimentado un auge sin precedentes que ha transcurrido en paralelo al desarrollo de la ciencia de la catálisis heterogénea. De igual forma, la catálisis juega un papel crucial en el control de la contaminación en el sector de la automoción así como en los procesos biológicos; si se tiene en cuenta que las enzimas son catalizadores biológicos involucrados en procesos de gran importancia en los seres vivos [23].

La utilización de catalizadores para acelerar reacciones químicas representa una tecnología de gran interés científico y económico, no sólo si se considera el ahorro energético y temporal que introduce, sino también porque permite reducir de manera significativa la generación de subproductos indeseados de reacción y, en consecuencia, el impacto medioambiental de las actividades industriales realizadas [22].

## **5.3. Elección del catalizador adecuado**

El diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un importante auge en las últimas décadas. Esto se debe a la concienciación de la sociedad en temas medioambientales, a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez benignas con el medioambiente, y a la necesidad de la mejora de procesos químicos, tanto del punto de vista económico como desde el punto de vista de la actividad y selectividad de los catalizadores.

El diseño y selección de catalizadores a escala industrial involucra la evaluación del desempeño del catalizador bajo condiciones de reacción y de alimentación reales durante largos períodos de reacción y varios ciclos reactivos. En este proceso, la selectividad, actividad, estabilidad (térmica y mecánica) y el coste del catalizador son cuidadosamente evaluados hasta alcanzar la formulación del catalizador y las condiciones óptimas de operación del proceso. Este punto es tan crítico, que en numerosas ocasiones en él reside la viabilidad técnica o no de un proceso dado [22].

Por otro lado, el tipo de catalizador que se utilice en los procesos de transformación de biomasa (y de LA en este caso particular) en productos con aplicación industrial tiene un efecto crucial, no sólo en la reacción en sí misma, sino también en la sostenibilidad del proceso si nos regimos por los fundamentos de la química verde. De esta forma, dichos materiales se sintetizan cada vez con más frecuencia utilizando métodos de preparación menos agresivos, entre los que se incluyen el uso de disolventes benignos (agua, etanol, CO<sub>2</sub> supercrítico), las microondas, los ultrasonidos, etc., siguiendo así los principios de la química sostenible.

Recientemente, las compañías de manufacturación de catalizadores, productos químicos y de combustibles han realizado un esfuerzo importante para incluir el impacto medioambiental en la selección de los catalizadores, solventes y aditivos modificadores de reacción. Esta tendencia viene motivada principalmente por unas regulaciones medioambientales más estrictas y por la creciente dependencia de materias primas importadas que son primordiales para la síntesis de los catalizadores (ej. Ce, Cs, La, Nb).

Muchos de estos catalizadores de diseño han sido descritos en las últimas décadas y empleados en diversas aplicaciones, formando en la actualidad algunos de ellos parte de procesos industriales para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y/o biocombustibles [12].

Por tanto, el diseño ideal de catalizadores se basará en un proceso holístico capaz de modificar la superficie del material, la configuración química, electrónica y geométrica adecuada que maximice los rendimientos y estabilidad del catalizador, pero también empleando materiales inocuos para la Naturaleza [24].

### **5.3.1. Catalizadores heterogéneos**

Hoy en día en muchos de los procesos industriales se utilizan como catalizadores disoluciones de ácidos inorgánicos en agua. Sin embargo, el empleo de estos ácidos inorgánicos líquidos, tales como HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provoca problemas ambientales en su eliminación, contención y manipulación, además de no poder ser regenerados en numerosas ocasiones debido a su naturaleza tóxica y corrosiva.

Así pues, es preferible el uso de procesos catalíticos heterogéneos a los homogéneos, para evitar tener que emplear procesos posteriores de separación y purificación del catalizador, que suponen un gasto añadido, además de generar problemas de corrosión en los equipos industriales [13].

En consecuencia, la utilización de catalizadores heterogéneos activos, selectivos, estables, recuperables y reciclables, representa una solución de futuro para la obtención de productos químicos, petroquímicos y de química fina de una manera rentable y sostenible.

En la catálisis heterogénea la velocidad de reacción es función de la superficie del catalizador, y no de su masa, por tanto interesa que el catalizador tenga una gran relación superficie/volumen, por lo que se emplean comúnmente materiales porosos.

La acción catalítica se inicia por reacción entre el catalizador y uno o más reactivos, formando el complejo sustrato-catalizador. Dicha acción es superficial, siendo la adsorción el fenómeno que rige la misma. Cabe destacar que la adsorción no tiene lugar en toda la superficie del catalizador, sino únicamente en los centros activos.

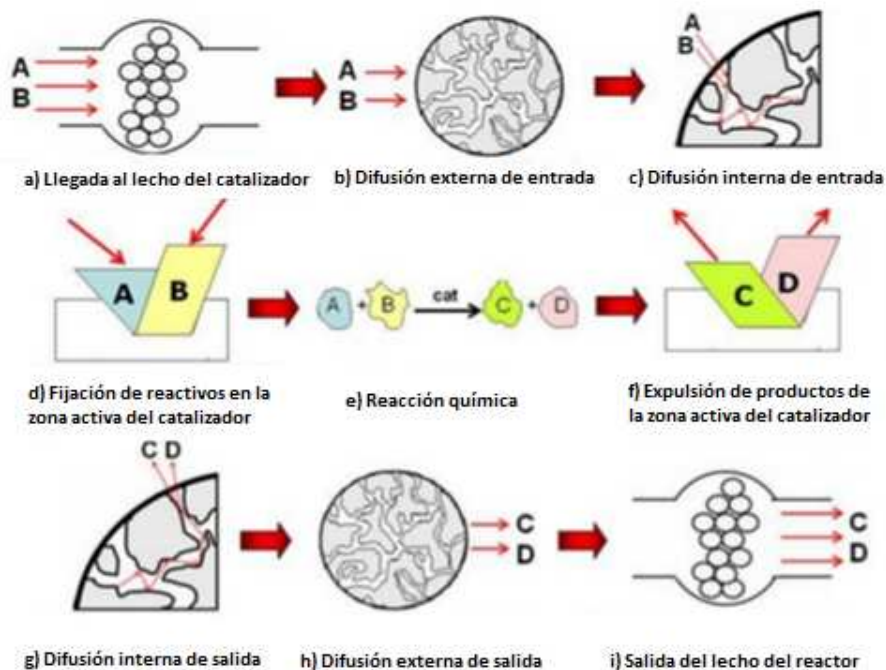


Figura 14. Pasos elementales de la reacción catalítica heterogénea.

En la adsorción reside también la mayor especificidad de este tipo de catalizadores. Dado que antes de que se produzca la reacción química se requiere la adsorción previa de los reactivos, intervienen en este punto factores geométricos que harán que ciertas moléculas puedan pasar por los poros del catalizador y otras no. Este es el motivo de la mayor especificidad de la catálisis heterogénea frente a la homogénea.

### 5.3.2. Síntesis de catalizadores heterogéneos.

La preparación de materiales sólidos (generalmente inorgánicos) es un tema amplio y complejo, objeto de estudio en investigaciones catalíticas y que siempre ha planteado nuevos retos en el diseño de equipos capaces de reproducir automáticamente procedimientos convencionales de síntesis. El hecho de tener que manipular sustancias sólidas durante las etapas experimentales del proceso de síntesis, generalmente en forma de polvo, ha obligado a introducir diversas modificaciones en los equipos, con tal de poder llevar a cabo operaciones de pesado de sólidos, lavado, agitación, filtración, tratamientos térmicos, etc. Pese a que gran parte de esta tecnología se encuentra todavía en fase de maduración, existe en la literatura un elevado número de ejemplos donde se han aplicado con éxito equipos de alto rendimiento para sintetizar catalizadores sólidos. En concreto, la deposición de fases activas sobre soportes

orgánicos o inorgánicos por técnicas de impregnación, co-precipitación e intercambio iónico, así como la preparación de tamices moleculares por medio de distintos procedimientos [22].

### 5.3.3. Caracterización de catalizadores heterogéneos

Siguiendo con el apartado anterior, para poder hacer una correcta elección del catalizador que mejor se ajusta a unas necesidades concretas, es necesario conocer previamente sus propiedades. Esto puede hacerse mediante la caracterización del catalizador, lo cual además está interrelacionado con la síntesis del mismo.

Mediante el control de los métodos más adecuados de síntesis y sabiendo cómo influyen estos en las propiedades físico-químicas del material (porosidad, tamaño de poro, distribución del tamaño de poro, área superficial BET, etc.) podremos diseñar catalizadores a medida y con las propiedades deseadas, para lo cual también se hace necesario poder analizar los cambios producidos en su estructura.

Así pues, en un catalizador es de vital importancia determinar sus propiedades, lo cual puede hacerse mediante los métodos incluidos en la siguiente tabla.

Tabla 3: técnicas disponibles para la caracterización de catalizadores heterogéneos.

PROPIEDAD A DETERMINAR	MÉTODOS DISPONIBLES
Propiedades mecánicas	Análisis térmicos y termogravimétricos
Estructura superficial	Difracción de Rayos-X, difracción electrónica y microscopia (SEM, TEM), métodos espectroscópicos ópticos, de IR y electrónicos (Raman, UV-visible, Mösbauer, RMN, ICP-AES, XPS, etc.)
Porosidad, tamaño de poro y distribución de poro	Adsorción física de gases (N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> ) y porosimetría de mercurio

#### 5.3.4. Catalizadores soportados

Otro tipo de catalizador comúnmente empleado en los procesos de transformación catalítica de LA a productos con aplicación industrial, según la literatura consultada, son los catalizadores soportados.

Un catalizador soportado es un sistema que reúne las propiedades de selectividad de un catalizador homogéneo y las de insolubilidad de uno heterogéneo, permitiendo por tanto la separación de los productos de reacción. Suelen estar conformados por 3 componentes; una fase activa, un promotor y un portador o soporte.

Se incluyen en la siguiente tabla los tipos de catalizadores soportados más usuales:

Tabla 4: tipos de catalizadores soportados más comunes.

COMPONENTE	TIPO DE MATERIAL	EJEMPLOS
Fase activa	Metales	Nobles (Pt, Pd); básicos (Fe, Ni)
	Óxidos metálicos	De metales de transición ( $\text{MoO}_2$ , $\text{CuO}$ )
	Sulfuros metálicos	De metales de transición ( $\text{MoS}_2$ , $\text{Ni}_3\text{S}_2$ )
Promotor textural	Óxidos metálicos	De transición y del grupo IIIA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{BaO}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ )
Promotor químico	Óxidos metálicos	De alcalinos o alcalinotérreos ( $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ )
Soporte	Óxidos metálicos o carbones estables y de elevada superficie específica	Óxidos metálicos del grupo IIIA, de alcalinotérreos y de metales de transición ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{MgO}$ ), zeolitas (aluminosilicatos) y carbón activo.

#### 5.3.5. Zeolitas

Considerando las interesantes propiedades que presentan las zeolitas, suelen emplearse con mucha frecuencia en los procesos de conversión catalítica.

Las zeolitas son compuestos sólidos con una estructura porosa definida. Son aluminosilicatos, siendo precisamente la proporción sílica/alúmina uno de los criterios empleados para distinguir los distintos tipos existentes, como puede verse en la siguiente figura:

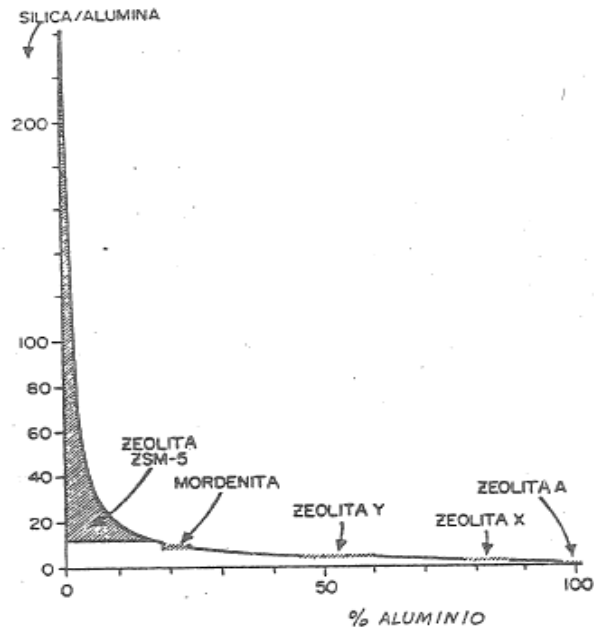


Figura 15. Concentración de Al y proporción sílica/alúmina en distintas zeolitas.

Es importante destacar que las zeolitas de alto contenido en alúmina son catiónicas y presentan carácter hidrófilo, mientras que las de alto contenido en sílice son no-catiónicas, de carácter hidrófobo y son las que tienen mayor importancia desde el punto de vista catalítico.

Además de en los procesos de transformación de derivados biomásicos, su uso es muy conocido en numerosas reacciones típicas de la catálisis ácida, sobre todo del ámbito de la petroquímica y el refino, tales como; polimerización; craqueo; isomerización de olefinas, parafinas e hidrocarburos aromáticos; alquilación de compuestos aromáticos y parafinas, etc. [25].

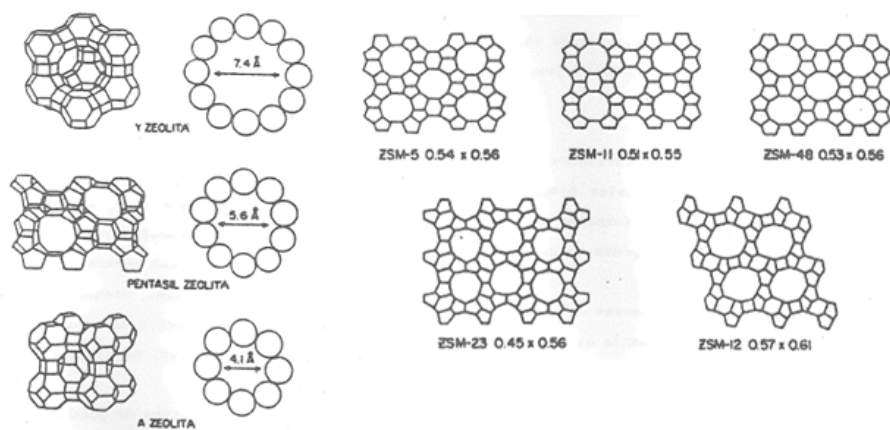


Figura 16. Zeolitas con distintas estructuras de poros.

## 6. PROCESOS CATALÍTICOS A PRODUCTOS CON APLICACIÓN INDUSTRIAL

### 6.1. Revisión crítica de la literatura existente

Tras haber realizado primeramente una pequeña introducción sobre el ácido levulínico y sus derivados con aplicación industrial en el apartado 4.4, y posteriormente una reseña general sobre la catálisis en el capítulo 5, se ha procedido posteriormente a realizar una búsqueda de las publicaciones existentes sobre procesos de conversión catalítica del LA. Se han encontrado en la bibliografía numerosos artículos sobre la materia, lo cual ha sido de utilidad para hacerse una idea del estado actual de la técnica.

Es importante destacar que, en numerosas publicaciones, además del estudio de la reacción catalítica en sí (óptimas condiciones de operación, estudio cinético, etc.), se incluyen tanto los métodos de síntesis y caracterización de los catalizadores empleados, como un breve estudio sobre la viabilidad económica del proceso. En este trabajo no se ha hecho referencia a ello, al quedar fuera del alcance del mismo.

Por tanto, en la tabla 5 se muestra un resumen de los procesos catalíticos para la conversión del LA hallados en la bibliografía, indicándose el tipo de reacción llevada a cabo, los reactivos y catalizadores utilizados, así como las condiciones de operación.



Tabla 5: resumen de los distintos procesos de conversión de ácido levulínico.

Reactivo 2 <sup>a</sup>	Reacción	Producto	T <sup>b</sup>	t	Conversión / Rendimiento (%) <sup>c</sup>	Catalizador	Reutilización	Anexo
Etanol	Esterificación	Etil levulinato	349–357 K	4 a 6h	82	Zeolita ZSM-5 cargada con ácido dietilentriaminopentacético (DTPA)	Estable hasta 4 ciclos (fresco y tres reusos)	26
Fenol	Condensación	Ácido difenólico (DPA)	120 °C	8h	80.3	Heteropoliácido (HPA) de estructura tipo Keggin (H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) soportado en sílica	Alta	27
n-butanol	Esterificación	n-butil-levulinato	373 K	5h	80% (2)	zeolita H-ZSM-5 modificada (micro/meso-HZ-5)	Reusable hasta 6 ciclos	28
Etanol	Esterificación	n-butil-levulinato	70°C	8h	89%	Membrana catalítica: SO <sub>4</sub> 2-/ZrO <sub>2</sub>	5 ciclos	29
1-butanol	Esterificación	Butil levulinato	120°C	2h	65%	WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	-	30
Etanol	Esterificación	Ésteres de valerato	240°C	2h	90% (2)	Ni/HZSM-5	Alto tiempo de vida útil	31
H <sub>2</sub>	Hidrogenación	GVL	90-180°C	2h	75% (2)	Heterogéneo (Ru/C)	-	32
H <sub>2</sub>	Hidrogenación	GVL	70%	2h	85%	Ru/polieter sulfona	5 ciclos	33
H <sub>2</sub> (obtenido del FA)	Hidrogenación	GVL	150°C	5h	97% (2)	Au/ZrO <sub>2</sub>	5 ciclos	34
H <sub>2</sub>	Hidrogenación	GVL	150°C	2h	93%	Ni/MgO	Muy baja	35
H <sub>2</sub>	Hidrogenación	GVL	70°C (a 50 bar)	1h	95% (2)	Ru/TiO <sub>2</sub>	-	36
H <sub>2</sub>	Hidrogenación	GVL	393 K	2h	99% (2)	Ni-Sn/AlOH	6 ciclos	37
-	Hidrogenación + deshidratación	MTHF	403K	24h	86% (2)	Pt-Mo/H-β-zeolita	2 ciclos	38
n-hexilamina/H <sub>2</sub>	Aminación reductiva	N-metil-2-pirrolidona	100 °C (a 3 bar)	20h	86% (2)	Pt-MoOX/TiO <sub>2</sub>	4 ciclos	39
H <sub>2</sub> /dioxano	Hidrodesoxigenación	Ácido pentanoico	473 K (40 bar)	10h	91% (2)	Ru/H-ZSM5	3 ciclos	40
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oxidación	Ácido succínico	90°C	2h	63% (2)	Ácido trifluoroacético (TFA)	Recuperable por destilación	41

<sup>a</sup> Al indicarse en la tabla el “reactivo 2” que interviene en la reacción, se da por supuesto que el “reactivo 1” es el LA.

<sup>b</sup> Salvo que se indique lo contrario, la reacción de conversión del LA se ha llevado a cabo en condiciones de presión autógena, es decir, la propia generada por la reacción.

<sup>c</sup> En los casos en los que indica un (2) en la columna de la conversión, quiere decir que el dato proporcionado es el rendimiento de la reacción referido al producto, y no a la conversión del LA como en los otros casos.

Tras la revisión crítica de los artículos citados, puede determinarse que:

- La conversión catalítica del LA en productos de aplicación industrial es un tema en auge, visto el gran número de grupos de investigación y de países tan dispares que están ahora mismo inmersos en su estudio.
- Los catalizadores heterogéneos y soportados son los más empleados frente a los homogéneos, posiblemente debido a sus mejores propiedades (reutilización, separación, selectividad, etc.), como ya se indicó en el capítulo 5. Ésto además permite que en la mayoría de los casos la economía atómica del proceso sea muy alta.
- La síntesis y caracterización de los catalizadores es una cuestión que a día de hoy parece estar controlada dada la gran variedad de técnicas de disponibles. Aun así, se observa un gran interés por sintetizar catalizadores de diseño que impliquen técnicas que estén en consonancia con la química verde.
- Los rendimientos obtenidos, en general, son aceptables al situarse la mayoría en torno al 80%. El grado de agitación y el tamaño de partícula del catalizador tienen un papel decisivo en los rendimientos de la reacción, por lo que se han realizado distintos casos de estudio y en muchos de ellos se han optimizado.
- No en todos los casos coinciden las condiciones óptimas de operación para la conversión máxima de LA con las condiciones de operación óptimas para una mejor reutilización del catalizador, es decir, utilizando condiciones más suaves o favorables en la reacción, el catalizador puede utilizarse en un mayor número de ciclos.

- Con el fin de evaluar la sostenibilidad del proceso global, y sobre todo en caso de querer pasar a la escala industrial, será importante considerar el origen renovable o no del otro reactivo que interviene en la reacción (reactivo 2), así como el coste del catalizador debido a la presencia en su composición de elementos exóticos (Au, Pt, Pd, etc.).
- La mayor problemática observada en varias publicaciones reside en la reutilización del catalizador para su posterior reintroducción en el ciclo catalítico. Se han observado (ya sea tras el primer ciclo o tras varios) desde pérdidas de actividad, a deterioro de su estructura, a empeoramiento de sus propiedades mecánicas o envenenamientos con otras sustancias. Posiblemente, éste sea un punto crítico en la viabilidad económica del salto de escala de algunos de los procesos.
- El proceso que más repercusión parece tener es la hidrogenación de LA para obtener GVL, con lo cual se hace especial mención a ésta en un apartado posterior.

## 6.2. Mecanismos de reacción de los procesos estudiados

Se muestran a continuación los mecanismos de reacción de los procesos más relevantes.

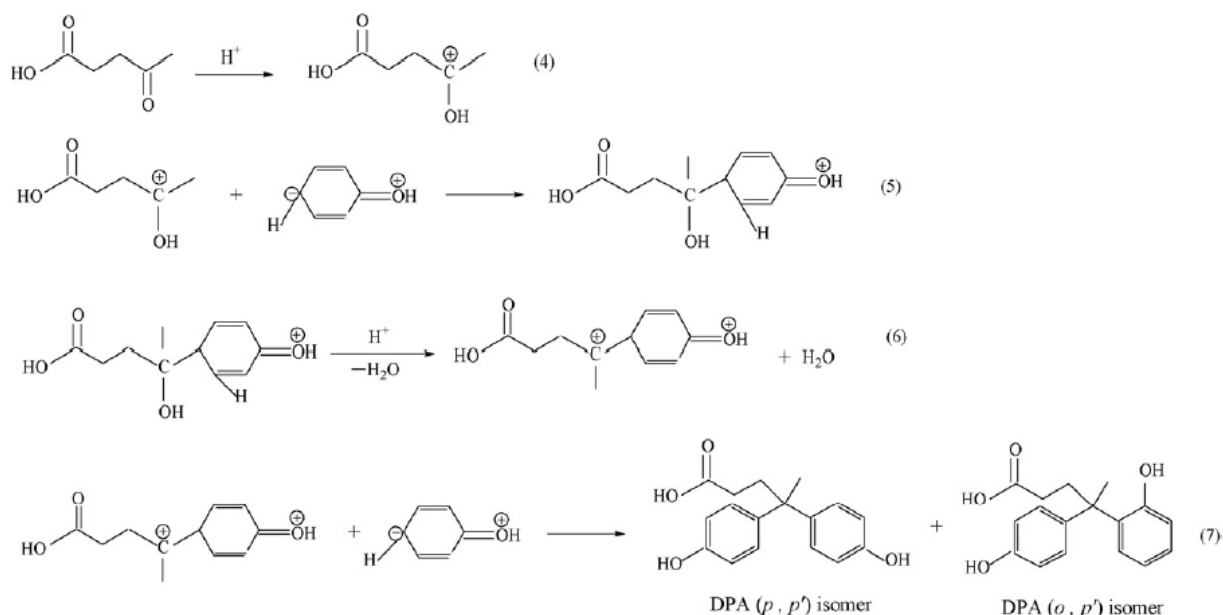


Figura 17: Condensación catalítica de LA a DPA [27].

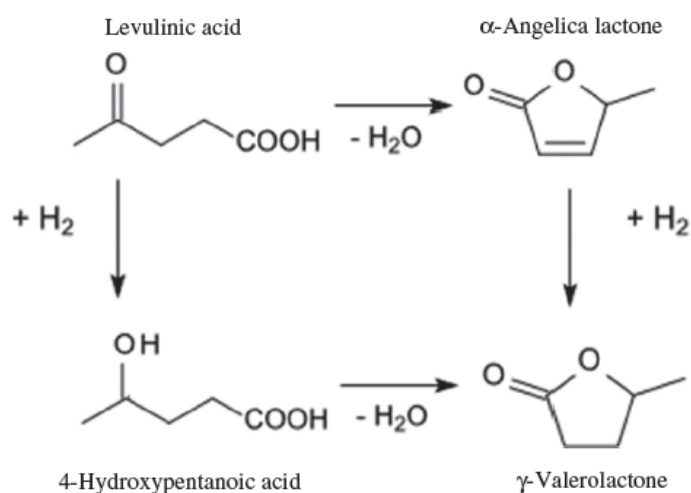


Figura 18. Hidrogenación de LA para dar GVL [32].

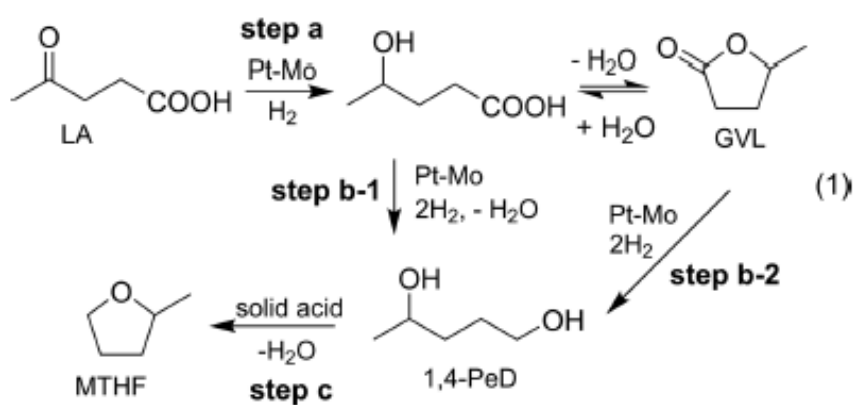


Figura 19. Obtención de MTHF a partir de LA [38].

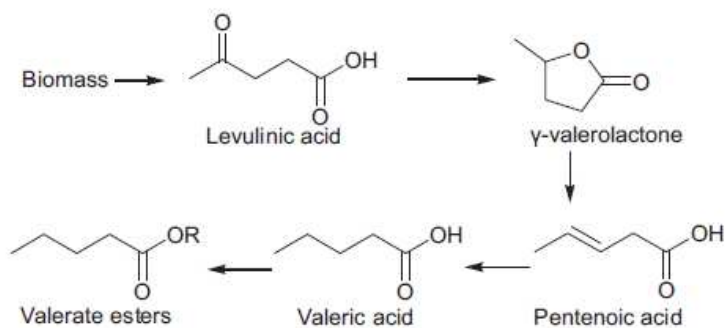


Figura 20. Mecanismo de reacción para la obtención de ésteres de valerato [31].

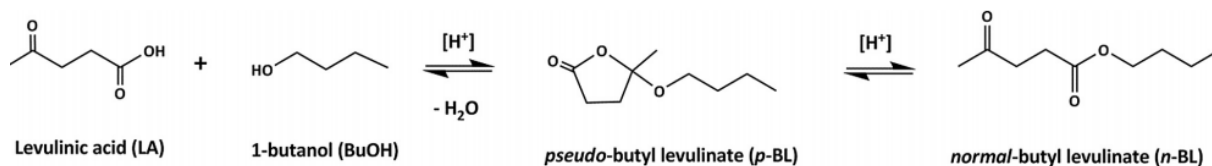


Figura 21. Esterificación de LA con butanol [30].

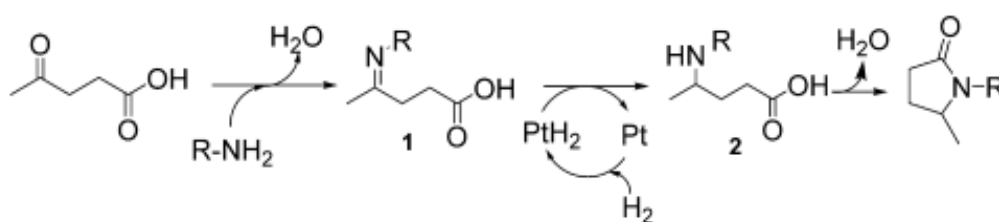


Figura 22. Posible mecanismo de reacción de la aminación reductiva del LA [39].

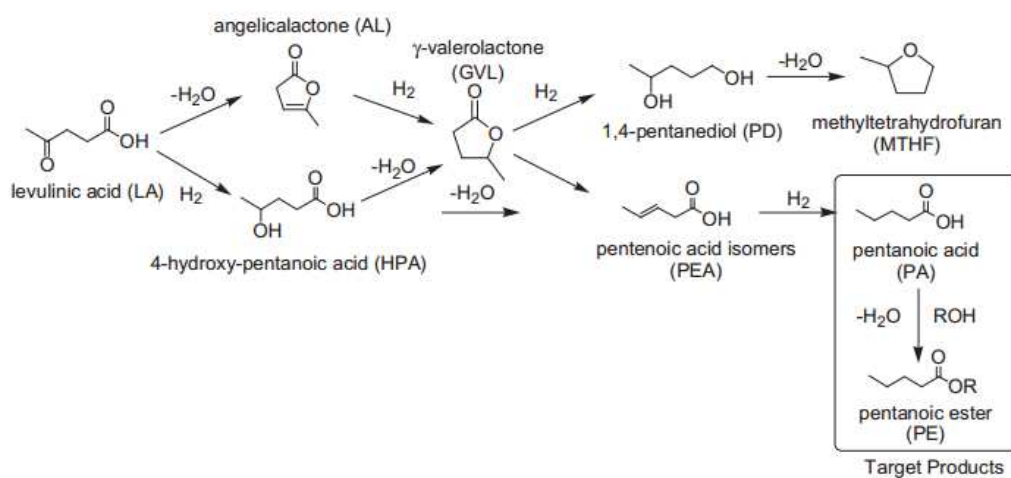


Figura 23. Hidrodesoxigenación de LA [40].

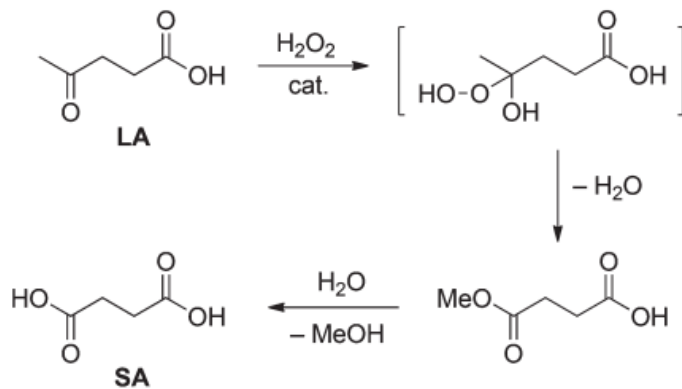


Figura 24. Oxidación de LA a ácido succínico con  $\text{H}_2\text{O}_2$  [41].

### 6.3. Especial interés de la gamma-valerolactona

Dentro de las lactonas, las estructuras más estables son los miembros con 5 anillos ( $\gamma$ -lactonas) y los de 6 anillos ( $\delta$ -lactonas), debido a la menor tensión en los ángulos del compuesto. Las  $\gamma$ -lactonas son muy estables en presencia de ácidos diluidos a temperatura ambiente, y éstos de inmediato sufren una esterificación espontánea y ciclización sobre la lactona.

La gamma-valerolactona (5 -metiloxolan-2-ona) es un éster cíclico olor dulce que se produce naturalmente en frutas y durante mucho tiempo ha sido utilizado como un aditivo alimentario. Es líquido en un amplio rango de temperaturas ( $-30^\circ\text{C}$  -  $208^\circ\text{C}$ ), que no hidroliza y forma peróxidos, por lo que es fácil y seguro de almacenar y transportar. Además, no forma azeótropo con el agua, por lo que puede eliminarse fácilmente mediante evaporación.

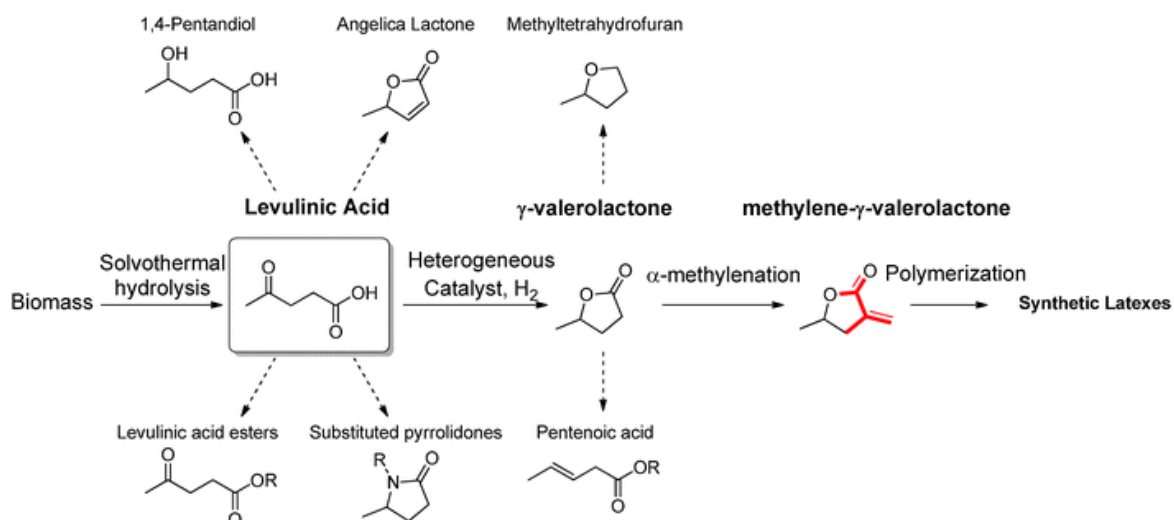


Figura 25. Rutas potenciales para la conversión de LA y GVL en la construcción de bloques, disolventes y monómeros de polímeros sintéticos [14].

Especialmente en los últimos años, la GVL se ha convertido en el foco de interés para los químicos orgánicos como una molécula plataforma versátil y sostenible, y para el uso como disolvente verde. La GVL ha sido ampliamente considerada también como un potencial biocombustible. Por el contrario, y hasta donde se sabe, no hay demasiados estudios publicados sobre la aplicación de GVL como combustible de automoción. Se ha encontrado alguna referencia en la que se emplean mezclas de 90% (v/v) convencional de gasolina con un 10% GVL, y con 10% de etanol se ha demostrado tener prácticamente los mismos números de octano y propiedades físicas similares a los combustibles convencionales [42].

## 7. CONCLUSIONES

A la vista de los distintos asuntos tratados a lo largo de este trabajo, parece que un cambio de paradigma es ya necesario para seguir disfrutando de un nivel de vida con unas comodidades aceptables y suficientes, y que éstas puedan extrapolarse a la mayor cantidad de población mundial, tanto como sea posible. De esta forma se evitarán también desigualdades a nivel mundial, numerosos conflictos geopolíticos y un cambio climático asfixiante. Gran parte de la solución radicará en cambios sociales, puesto que influyen distintos factores como son los antropológicos, políticos y éticos. Pero en este

trabajo, se aborda este reto desde un punto de vista tecnológico como una de las numerosas vías que la Ciencia, a través de la Química Verde nos propone.

Así pues, la sociedad actual se enfrenta a una serie de retos sociales que precisan para su resolución de una clara apuesta por la investigación y la innovación. Las soluciones sostenibles aplicables a gran parte de los retos pasan en numerosas ocasiones por desarrollos en el campo de la química. No se puede dejar de lado el hecho de que la industria química es una constante fuente de innovación y que actúa como nucleación en el desarrollo económico en otros sectores de actividad de la economía.

Con el objetivo de dar respuesta a las necesidades actuales y de futuro de la sociedad, la química verde permite el desarrollo de materiales, procesos y reacciones avanzadas que permiten una producción más sostenible y eficiente en recursos y energía. Por ello, tenemos todo un reto tecnológico en el horizonte, para llegar a esos productos, en la medida de lo posible, mediante otras rutas no convencionales [23].

Por un lado, el uso de procesos catalíticos para la producción a escala industrial de productos químicos y combustibles derivados de la biomasa ha sido demostrado con éxito en el pasado. En particular, en la producción de bioetanol, biodiesel o biogás, los cuales son ejemplos perfectos de que a través de investigación básica, aplicada y la optimización de procesos se pueden lograr mejoras sustanciales en los rendimientos de los distintos procesos.

Por otro lado, el uso de recursos alternativos es uno de los ejes motores del nuevo paradigma que pretende ser la química sostenible. En este sentido, son estratégicos tanto los métodos que involucran fuentes renovables de carbón a partir de residuos agrícolas, como los métodos basados en el reciclaje de residuos, por ejemplo en la industria de transformación de materiales. Asimismo el empleo de nuevas materias primas no críticas es esencial.

En el caso concreto del desarrollo del ácido levulínico como un *commodity* industrial, se ha comprobado que está en fase de desarrollo a nivel mundial, tendiendo constancia de unos cuantos casos reales de éxito. Cierto es que los actuales procesos de producción de LA a partir de celulosa tienen unos rendimientos que se sitúan en torno al 70%. Mejorar estos rendimientos y las etapas posteriores de purificación de este monómero



es crítico para reducir los costes de producción y hacer así del LA y de sus derivados productos más competentes en el mercado.

En definitiva, el proceso de obtención de productos de importancia industrial a partir de ácido levulínico, considerando que éste únicamente puede obtenerse de la biomasa, cumple a la perfección con los principios de la química verde, que se podrían resumir, además de los 12 citados en el capítulo 3, en el denominado “principio de las cuatro erres”: *reducir, reutilizar, reciclar y rediseñar*.

Éstos, aplicados a la industria química, quedarían de la siguiente forma:

- Reducir el consumo: de energía y materias primas, limitar las etapas en un proceso, la generación de residuos, etc.
- Reutilizar las materias primas: emplear como materias primas los subproductos generados en otros procesos.
- Reciclar: dar un nuevo uso a materiales desechados, reciclándolos previamente mediante tecnologías respetuosas con el medioambiente.
- Rediseñar: nuevos procesos que hagan la obtención de productos más fácil, rentable y menos dañina con la naturaleza.

De esta manera, el caso particular del proceso catalítico de transformación del LA está en consonancia con los principios de la química verde. Al mismo tiempo, el proceso agrícola global tendría un factor  $E$  muy bajo y una gran economía atómica, al utilizarse los restos de las podas, las pajas de distintos cultivos y otras materias lignocelulósicas como material de partida para la obtención del LA.

En definitiva, para cumplir con los criterios de sostenibilidad que demanda hoy en día la sociedad y la propia industria, es necesario trabajar con procesos eco-eficientes, es decir, “produciendo más con menos”, de manera que se fomente una mejor gestión de los recursos y energía, y al mismo tiempo minimizando los impactos medioambientales.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] López Nieto, J.M.; ¿Qué sabemos de la química verde? 1ª ed.; Publicaciones del CSIC, 2011.
- [2] UNED - Desmontando la energía, capítulos 1 a 3 [online] <https://canal.uned.es/mmobj/index/id/27222> (acceso mayo 2016)
- [3] Ballantyne, A.P.; Alden, C.B.; Miller, J.B.; Tans, P.P.; White, J.W.C. Increase in observed net carbon dioxide uptake by land and oceans during the last 50 years, *Nature*, 2012, 488, 70-72.
- [4] Bardi, U.; Los límites del crecimiento retomados. Catarata, 2014.
- [5] II Congreso Internacional “Más allá del pico del petróleo: el futuro de la energía”- UNED Barbastro.  
[http://www.congresopicodepetroleo.unedbarbastro.es/Default.aspx?id\\_servicio=3](http://www.congresopicodepetroleo.unedbarbastro.es/Default.aspx?id_servicio=3)  
(acceso Junio 2016)
- [6] International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2010.  
<http://www.worldenergyoutlook.org/media/weo2010.pdf> (acceso Julio 2016).
- [7] Murray, J.; King, D. Oil’s tipping point has passed. *Nature*, 2012, 481, 433-435.
- [8] Jakobsson, K.; Bentley, R.; Söderbergh, B.; Aleklett, K. The end of cheap oil: Bottom-up economic and geologic modeling of aggregate oil production curves. 2012. *Energy Policy*, 41, 860–870.
- [9] Capellán-Pérez, I.; Mediavilla, M.; de Castro, C.; Carpintero, O.; Miguel, L. J. Fossil Fuel Depletion and Socio-Economic Scenarios: An Integrated Approach. *Energy*, 2014.
- [10] Grupo ETC. <http://www.etcgroup.org/es/content/los-verdaderos-colores-de-la-econom%C3%ADa-verde> (acceso Junio 2016).
- [11] Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. 2006. Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC. *Chem. Rev.*, 2006, 106 (9), 4044–4098.
- [12] Luque, R.; Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa. *Anales de Química*, 2010, 106, 296–303.

- [13] Sádaba Zubiri, I. Catalizadores para biorrefinería: obtención de furfural y su transformación a productos de condensación aldólica. Tesis doctoral [Online], Universidad Autónoma, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), 2012.  
<http://digital.csic.es/bitstream/10261/44592/1/S%C3%A1daba%20Zubiri,%20I. Tesis 2012.pdf> (acceso Mayo 2016).
- [14] Esposito, D.; Antonietti, M. Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44, 5821-5835.
- [15] Campos Molina, M.J. Nuevos procesos catalíticos para la obtención de furfural. Tesis doctoral [Online], Universidad Autónoma, 2015.  
[https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/666376/campos\\_molina\\_maria\\_jose.pdf?sequence=1](https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/666376/campos_molina_maria_jose.pdf?sequence=1) (acceso Mayo 2016).
- [16] - Cabildo Miranda M.P.; Cornago Ramírez P.; Escolástico León C.; Esteban Santos S.; Farrán Morales A.; Pérez Torralba M.; Sanz del Castillo D. Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. *Química verde*, 2012. Editorial UNED.
- [17] Anastas, P. T.; Warner, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, 2000. Oxford University Press, Oxford, UK.
- [18] The Biofine Process: Production of Levulinic Acid, Furfural and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks, 2002. BioMetics Inc. Whaltahm, Massachusetts.
- [19] LIFE+WALEVA-“From Whatever Residue into Levulinic Acid – an innovative way to turn waste into resource”. <http://www.waleva.eu/> (acceso Agosto 2016).
- [20] United States Department of Agriculture, 2008. U.S. Biobased Products: Market Potential and Projections Through 2025.
- [21] Girisuta, B. Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass. Tesis doctoral. Universidad de Groningen, 2007.
- [22] Serna Merino, P.M. Catálisis combinatoria para procesos de química fina. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), 2008.
- [23] El futuro de la Química Sostenible – Hoja de ruta. Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible, SusChem-España.

[http://www.suschem-es.org/docum/pb/roadmap\\_suschem\\_mar13\\_es.pdf](http://www.suschem-es.org/docum/pb/roadmap_suschem_mar13_es.pdf) (acceso Mayo 2016).

[24] Catálisis heterogénea en procesos de conversión de biomasa. Abengoa Research. <http://www.abengoa.es/htmlsites/boletines/es/abril2013/tecnologia/> (acceso Junio 2016).

[25] Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases/> (acceso Junio 2016).

[26] Nandiwale, K.Y.; Sonar, S.; Niphadkar, P.S.; Bokade; V.V. Catalytic Upgrading of Renewable Levulinic Acid to Ethyl Levulinate Biodiesel Using Dodecatungstophosphoric Acid Supported on Desilicated H-zsm-5 as Catalyst. Applied Catalysis, Junio 2013.

[27] Guo, Y.; Li, K.; Clark, J.H. Mesoporous H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-silica composite: Efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid. Applied Catalysis B Environmental, Junio 2008.

[28] Nandiwale, K.Y.; Sonar, S.; Bokade; V.V. Esterification of Renewable Levulinic Acid to n-Butyl Levulinate over Modified H-ZSM-5. Catalysis and Inorganic Chemistry Division, CSIR – National Chemical Laboratory, Pune, India.

[29] Derya Unlu, D.; Ilgen, O.; Hilmioglu, N.D. Biodiesel additive ethyl levulinate synthesis by catalytic membrane: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> loaded hydroxyethyl cellulose. Int. J. Chem. React. Eng. 2014.

[30] Yao, Y.; Wang, Z.; Zhao, S.; Wang, D.; Wu, Z.; Zhang M. One pot synthesis of WO<sub>x</sub>/mesoporous-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the production of levulinic-acid esters. Journal of Catalysis, Agosto 2016.

[31] Sun, P.; Gao, G.; Zhao, Z.; Xia, C.; Li, F. Acidity-regulation for enhancing the stability of Ni/HZSM-5 catalyst for valeric biofuel production. Peng Sun, Guang Gao, Zelun Zhao, Chungu Xia, Fuwei Li-. Applied Catalysis B Environmental, Febrero 2016.

[32] Huang, B.T.; Leveneur, S.; Zamar, T.; Mikkola, J.P.; Taouk, B. Towards Production of  $\gamma$ -valerolactone via Hydrogenation of Aqueous Levulinic Acid. Int. J. Chem. React. Eng. 2014.

- [33] Yao, Y.; Wang, Z.; Zhao, S.; Wang, D.; Wu, Z.; Zhang, M. A stable and effective Ru/polyethersulfone catalyst for levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone in aqueous solution. *Catalysis Today*, 2014, 234, 245–250.
- [34] Son, Pa.; Nishimura, S.; Ebitani, K. Production of  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent. *RSC Advances*, Febrero 2014.
- [35] Lv, J.; Rong, Z.; Wang, Y.; Xiu, J.; Wang, Y.; Qu, J. Highly efficient conversion of biomass-derived levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone over Ni/MgO catalyst. *RSC Advances*, Agosto 2015.
- [36] Ruppert, A.M.; Grams, J.; Drzejczyk, M.; Matras-Michalska, J.; Keller, N.; Ostojka, K.; Sautet, P. Titania-Supported Catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation: Influence of Support and its Impact on  $\gamma$ -Valerolactone Yield. *ChemSusChem*, Enero 2015.
- [37] Rodiansano, R.; Astuti, M.D.; Hara, T.; Ichikuni, N.; Shimazu, S. Efficient hydrogenation of levulinic acid in water using supported Ni-Sn alloy on aluminium hydroxide catalysts. *Catalysis Science & Technology*, Diciembre 2015.
- [38] Mizugaki, T.; Togo, K.; Maeno, Z.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. One-Pot Transformation of Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran Catalyzed by Pt–Mo/H- $\beta$  in Water. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, 4, 682–685.
- [39] Sultana Touchy, A.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Kon, K.; Shimizu, K. Heterogeneous Pt Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones. *ACS Catalysis*, Abril 2014.
- [40] Luo, W.; Bruijninx, P.; Weckhuysen, B. Selective, one-pot catalytic conversion of levulinic acid to pentanoic acid over Ru/H-ZSM5. *Journal of Catalysis*, 2014, 320, 33–41.
- [41] Dutta, S.; Wu, L.; Mascal, M. Efficient, metal-free production of succinic acid by oxidation of biomass-derived levulinic acid with hydrogen peroxide. *Green Chem.*, 2015, 17, 2335.
- [42] Martin Alonso D.; Wettsteinb S. G.; Dumesic J.A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 2013, 15, 584-595

