



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Proceso catalítico para la producción de aromáticos
renovables a partir de fuentes biogénicas.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Nacher Gomar, Aitana

Tutor/a: Domine, Marcelo Eduardo

Director/a Experimental: Idriceanu, Madalina Georgiana

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento al Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) por brindarme los medios, recursos e instalaciones necesarios para el desarrollo de este Trabajo de Fin de Máster; así como al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por la concesión de la beca JAE Intro ICU, que ha hecho posible esta experiencia.

Agradezco a mi tutor, el Dr. Marcelo Domine, por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, así como a mi tutora experimental, Madalina, por ayudarme y guiarme a lo largo de este proceso. Quisiera darles las gracias, también, a todos los compañeros de Química Fina por la acogida, la compañía y el soporte recibido en el laboratorio.

Agradecer, en especial, a mi padre y a mi hermana, cuyo apoyo incondicional ha sido fundamental en esta etapa. Gracias a Ismael por estar y confiar en mí siempre. Y, por último, quisiera dedicar este trabajo a mi madre, cuyo recuerdo y amor incondicional siguen siendo mi mayor fuente de inspiración.

RESUMEN

El presente Trabajo de Final de Máster, perteneciente al Máster Universitario en Química Sostenible, se ha realizado en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), dentro de la línea de investigación dedicada a la valorización de derivados de biomasa lignocelulósica en productos de interés industrial.

La creciente necesidad de reemplazar los recursos fósiles por fuentes renovables para la producción sostenible de energía, combustibles y productos químicos se ha visto motivada por la insostenibilidad de los primeros y el impulso global hacia la Química Verde. La biomasa lignocelulósica es una materia prima de origen biogénico que se considera una de las principales alternativas a los recursos fósiles para generar productos de alto valor añadido, como los compuestos aromáticos o BTXs (benceno, tolueno, xilenos), de gran interés por sus múltiples aplicaciones industriales (petroquímica, fabricación de polímeros, química fina, etc.). Por ello, se están realizando esfuerzos significativos para obtener estos compuestos de manera más sostenible y eficiente, avanzando así hacia la descarbonización de la economía.

Con este objetivo, y basado en resultados catalíticos previos obtenidos en el grupo de investigación, se han llevado a cabo reacciones estándar o modelo de aromatización de compuestos furánicos (2,5-DMF, 2-MF) con olefinas de cadena corta (etileno, ácido acrílico) utilizando catalizadores sólidos basados en óxidos metálicos mixtos de W y Nb de diferentes composiciones, con estructura tipo Bronce y propiedades texturales y ácidas mejoradas, desarrollados en el grupo de investigación del ITQ. Los resultados obtenidos se han comparado con aquellos alcanzados por un catalizador zeolítico comercial de referencia, específicamente la zeolita H-ZSM-5, un aluminosilicato microporoso con relación molar Si/Al = 14. El estudio de la actividad catalítica de estos materiales en dichas reacciones ha permitido optimizar las principales condiciones de reacción y maximizar las selectividades (>50%) y los rendimientos a los productos deseados. Además, se han realizado experimentos catalíticos con distintos sustratos furánicos y distintas olefinas de cadena corta (por ejemplo, ácido acrílico), con el propósito de extender el uso de estos catalizadores del tipo óxidos mixtos de WNb-O para la obtención de compuestos aromáticos renovables de interés industrial.

En resumen, el trabajo desarrollado en este proyecto se ha centrado en la síntesis sostenible y eficiente de compuestos aromáticos de alto valor añadido, como BTXs, a partir de reacciones de aromatización de compuestos furánicos derivados de biomasa lignocelulósica, evaluando la viabilidad del uso de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de W y Nb y optimizando las condiciones de operación para mejorar los rendimientos. Los resultados obtenidos son prometedores, aunque la producción de estos compuestos aromáticos a partir de bio-furanos está en sus comienzos y requerirá de más investigación para alcanzar su madurez y desarrollo industrial.

RESUM

El present Treball de Final de Màster, pertanyent al Màster Universitari en Química Sostenible, s'ha realitzat en l'Institut de Tecnologia Química (UPV-CSIC), dins de la línia d'investigació dedicada a la valorització de derivats de biomassa lignocel·lulòsica en productes d'interés industrial.

La creixent necessitat de reemplaçar els recursos fòssils per fonts renovables per a la producció sostenible d'energia, combustibles i productes químics s'ha vist motivada per la insostenibilitat dels primers i l'impuls global cap a la Química Verda. La biomassa lignocel·lulòsica és una matèria primera d'origen biogènic que es considera una de les principals alternatives als recursos fòssils per a generar productes d'alt valor afegit, com els compostos aromàtics o BTXs (benzé, tolué, xilens), de gran interès per les seues múltiples aplicacions industrials (petroquímica, fabricació de polímers, química fina, etc.). Per això, s'estan fent esforços significatius per a obtenir estos compostos de manera més sostenible i eficient, avançant així cap a la descarbonització de l'economia.

Amb aquest objectiu, i basat en resultats catalítics previs obtinguts en el grup d'investigació, s'han dut a terme reaccions estàndard o model d'aromatització de compostos furànics (2,5-DMF, 2-MF) amb olefines de cadena curta (etilé, àcid acrílic) utilitzant catalitzadors sòlids basats en òxids metàl·lics mixtos de W i Nb de diferents composicions, amb estructura tipus Bronze i propietats texturals i àcides millorades, desenvolupats en el grup d'investigació de l'ITQ. Els resultats obtinguts s'han comparat amb aquells aconseguits per un catalitzador zeolític comercial de referència, específicament la zeolita H-ZSM-5, un aluminosilicat microporós amb relació molar Si/Al = 14. L'estudi de l'activitat catalítica d'estos materials en aquestes reaccions ha permés optimitzar les principals condicions de reacció i maximitzar les selectivitats (>50%) i els rendiments als productes desitjats. A més, s'han realitzat experiments catalítics amb diferents substrats furànics i diferents olefines de cadena curta (per exemple, àcid acrílic), amb el propòsit d'estendre l'ús d'estos catalitzadors del tipus òxids mixtos de WNb-O per a l'obtenció de compostos aromàtics renovables d'interés industrial.

En resum, el treball desenvolupat en aquest projecte s'ha centrat en la síntesi sostenible i eficient de compostos aromàtics d'alt valor afegit, com BTXs, a partir de reaccions d'aromatització de compostos furànics derivats de biomassa lignocel·lulòsica, avaluant la viabilitat de l'ús de catalitzadors basats en òxids metàl·lics mixtos de W i Nb i optimitzant les condicions d'operació per a millorar els rendiments. Els resultats obtinguts són prometedors, encara que la producció d'estos compostos aromàtics a partir de bio-furans està en els seus començaments i requerirà de més investigació per a aconseguir la seua maduresa i desenvolupament industrial.

ABSTRACT

This Master's Thesis, belonging to the Master's Degree in Sustainable Chemistry, has been carried out at the Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), within the research line dedicated to the valorisation of lignocellulosic biomass derivatives in products of industrial interest.

The growing need to replace fossil resources with renewable sources for the sustainable production of energy, fuels and chemical products has been motivated by the unsustainability of the former and the global drive towards Green Chemistry. Lignocellulosic biomass is a biogenic raw material that is considered one of the main alternatives to fossil resources for generating high added value products, such as aromatic compounds or BTXs (benzene, toluene, xylenes), of great interest due to their multiple industrial applications (petrochemicals, polymer manufacture, fine chemicals, etc.). Significant efforts are therefore being made to obtain these compounds in a more sustainable and efficient manner, thus moving towards the decarbonisation of the economy.

With this aim, and based on previous catalytic results obtained in the research group, standard or model aromatization reactions of furanic compounds (2,5-DMF, 2-MF) with short-chain olefins (ethylene, acrylic acid) by using solid catalysts developed at the ITQ's research group based on metallic mixed oxides of W and Nb with different compositions, having Bronze-type structure and enhanced textural and acid properties, have been carried out. The attained results have been compared with those achieved using a commercial zeolite acid catalyst of reference, specifically zeolite H-ZSM-5, a microporous aluminosilicate with molar ratio $\text{Si/Al} = 14$. The catalytic activity study of these materials in these reactions has allowed optimising the main reaction conditions and maximising the selectivity (>50%) and yields to the desired products. Besides, catalytic experiments with different furanic substrates and different short chain olefins (for example, acrylic acid) have been carried out with the aim of extending the use of these WNb-O mixed oxide type-catalysts to obtain renewable aromatic compounds of industrial interest.

In summary, the work carried out in this project has focused on the sustainable and efficient synthesis of high added value aromatic compounds, such as BTXs, from aromatisation reactions of furanic compounds derived from lignocellulosic biomass, evaluating the feasibility of using catalysts based on mixed metal oxides of W and Nb and optimising the operating conditions to improve yields. The attained results are promising, although, the production of these aromatic compounds from bio-furans is in its infancy and it will require further research to reach maturity and industrial development.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. QUÍMICA VERDE	1
1.2. ENERGÍA Y SOSTENIBILIDAD	3
1.3. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO MATERIA PRIMA	3
1.4. FURANOS DERIVADOS DE LA BIOMASA. SÍNTESIS DE 2,5-DIMETILFURANO	7
1.5. PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS. SÍNTESIS DE <i>P</i> -XILENO.....	10
1.6. ZEOLITAS.....	14
1.7. ÓXIDOS METÁLICOS CON ESTRUCTURA TIPO BRONCE	17
2. OBJETIVOS	20
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	21
3.1. MATERIALES.....	21
3.2. CATALIZADORES	21
3.2.1. Zeolita H-ZSM-5.....	21
3.2.2. Óxidos de wolframio con estructura tipo bronce	22
3.2.3. Síntesis de los catalizadores del tipo WNb-O	23
3.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS	24
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	24
3.3.2. Espectroscopia de Rayos X	25
3.3.3. Análisis Termogravimétrico	26
3.3.4. Análisis Elemental.....	26
3.3.5. Espectrometría de emisión atómica - Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP, Inductively Coupled Plasma).....	27
3.3.6. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) de Piridina Adsorbida.....	27
3.3.7. Adsorción de N ₂	28
3.4. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS.....	29
3.4.1. Otros experimentos	31
3.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	32
3.5.1. Metodología analítica de la fase líquida.....	32
3.5.2. Metodología analítica de la fase gaseosa	36
3.5.3. Metodología analítica de la fase sólida	37
3.5.4. Cálculos de conversión (<i>X</i>), selectividad (<i>S</i>), rendimiento (<i>R</i>) y balances de carbono (<i>BC</i>).....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	39

4.1.1.	Zeolita H-ZSM-5.....	39
4.1.2.	Óxidos metálicos de WNb-O con estructura tipo bronce.....	39
4.2.	ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA AROMATIZACIÓN DE COMPUESTOS FURÁNICOS.....	41
4.2.1.	Reacción de aromatización del 2,5-dimetilfurano con etileno con un catalizador sólido ácido de referencia (zeolita H-ZSM-5).....	41
4.2.2.	Resultados con óxidos metálicos de W-Nb.....	43
4.2.3.	Reacción de aromatización de 2,5-dimetilfurano con ácido acrílico. Estudio de condiciones de reacción.....	46
4.2.4.	Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función del tiempo de reacción.....	50
4.2.5.	Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función de la temperatura.....	52
4.2.6.	Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función de la presión.....	54
4.2.7.	Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA variando la cantidad inicial de ácido acrílico empleada.....	57
4.2.8.	Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función del catalizador.....	60
4.2.9.	Reacción de aromatización de 2-metilfurano con ácido acrílico.....	63
5.	CONCLUSIONES.....	67
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	69
7.	ANEXOS.....	74
7.1.	ÍNDICE DE FIGURAS.....	74
7.2.	ÍNDICE DE TABLAS.....	78

1. INTRODUCCIÓN

1.1. QUÍMICA VERDE

A principios de los años 90, Paul T. Anastas y John C. Warner definieron la Química Verde como “la utilización de un conjunto de principios que reducen o eliminan el uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, la fabricación y la aplicación de productos químicos”.¹

En los años siguientes, el concepto de Química Verde se extendió a nivel mundial, siendo adoptado por organizaciones importantes como la *European Environmental Agency* (EEA) y la *Environmental Protection Agency* (EPA). Entre los primeros programas significativos relacionados con la Química Verde se encuentran los premios *Presidential Green Chemistry Challenge* (1995)², la creación del *Green Chemistry Institute* (1997)³ y la publicación del primer volumen de la revista *Green Chemistry* de la *Royal Society of Chemistry* (1999).⁴

El enfoque tradicional del peligro se centra en reducir el riesgo minimizando la exposición. Por ejemplo, utilizando equipos de protección individual o ventilación espacial si el producto químico es volátil. La Química Verde se centra en reducir el riesgo reduciendo el peligro: si no hay peligro, la exposición es irrelevante. El peligro debe reconocerse como un defecto en el proceso de diseño.

El concepto de química verde está gobernado por 12 principios formulados por Anastas y Warner en 1998, con el objetivo de proporcionar una guía para la investigación y práctica química que minimice el impacto ambiental y mejore la eficiencia de los recursos.⁵ Estos principios son:

1. Prevención: Es mejor prevenir los residuos que tratarlos o limpiarlos una vez producidos.
2. Economía atómica: Las síntesis deben diseñarse, siempre que sea posible, de forma que se maximice la incorporación de todos los materiales utilizados en el proceso a sus productos finales.
3. Síntesis químicas menos peligrosas: Siempre que sea posible, los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias que posean escasa o nula toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Diseño de sustancias y productos químicos más seguros: Los productos químicos deben diseñarse de forma que cumplan la función deseada con una toxicidad mínima.
5. Disolventes y auxiliares más seguros: El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes separadores, etc.) debe hacerse innecesario siempre que sea posible, e inocuo cuando se utilicen.
6. Eficiencia energética: Los requisitos energéticos de los procesos químicos deben reconocerse por sus repercusiones medioambientales y económicas y deben reducirse al mínimo. Si es posible, los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura y presión ambiente.

7. Uso de materias primas renovables: Una materia prima debe ser renovable en lugar de agotarse siempre que sea técnica y económicamente practicable o factible.
8. Reducción de derivados químicos: Siempre que sea posible, deben evitarse los grupos de bloqueo, la protección/desprotección y la modificación temporal de los procesos físicos/químicos.
9. Catálisis: Los reactivos catalíticos (lo más selectivos posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para la degradación: Los productos químicos deben diseñarse de forma que, al final de su función, se descompongan en productos de degradación inocuos o inofensivos y no persistan en el medio ambiente.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación: Es necesario seguir desarrollando metodologías analíticas que permitan la supervisión y el control en tiempo real y durante el proceso antes de la formación de sustancias peligrosas.
12. Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes: Las sustancias y la forma de una sustancia utilizada en un proceso químico deben elegirse para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluidas las emisiones de sustancias químicas, las explosiones y los incendios.

Los principios de la química verde se pueden condensar con el acrónimo “*PRODUCTIVELY*”:⁶

“*Prevent wastes*” – Prevención de residuos

“*Renewable materials*” – Materiales renovables

“*Omit derivatization steps*” – Omisión de pasos de derivatización

“*Degradable chemical products*” – Productos químicos degradables

“*Use safe synthetic methods*” – Uso de métodos sintéticos seguros

“*Catalytic reagents*” – Reactivos catalíticos

“*Temperature and pressure ambient*” – Temperatura y presión ambiente

“*In-process monitoring*” – Control en tiempo real

“*Very few auxiliary substances*” – Muy pocas sustancias auxiliares

“*E-factor, maximize feed in product*” – Factor E, maximización del alimento en el producto

“*Low toxicity of chemical products*” – Baja toxicidad de los productos químicos

“*Yes, it's safe*” – Sí, es seguro

El presente Trabajo Final de Máster persigue, especialmente, tres de estos principios, que, a su vez, están particularmente vinculados a investigaciones actuales para el avance de la industria química. Estos son: el uso de materias primas renovables, la reducción de subproductos mejorando la selectividad del proceso y, sobre todo, el uso de la catálisis.

1.2. ENERGÍA Y SOSTENIBILIDAD

La demanda mundial de energía aumenta considerablemente a medida que la sociedad moderna experimenta un rápido crecimiento demográfico y económico. El consumo mundial de energía alcanzó los $418 \cdot 10^{18}$ J (o 418 exajulios, EJ) en 2019, y se prevé que siga aumentando hasta los 516 EJ en 2040, lo que supondría un incremento del 23%. Actualmente, los combustibles fósiles son la fuente principal de energía, representando más del 80% de su procedencia: el carbón, el petróleo y el gas natural suponen el 26,8%, 30,9% y 23,2% respectivamente.⁷ Dada la actual relación entre reservas y producción, se prevé que el petróleo y el gas natural se agoten en unos 50 años, mientras que las reservas de carbón durarán otros 100.⁸

La dependencia de las fuentes de energía convencionales no solo preocupa por la limitación de las reservas, sino que además también provoca importantes emisiones de CO₂. En 2019, el uso y la combustión de petróleo, carbón, y gas natural emitió 33 Gt de CO₂. Aunque hubo una disminución del 5,8% desde la Segunda Guerra Mundial en las emisiones de dióxido de carbono debido a la pandemia de COVID-19, las emisiones repuntaron un 4,8% en 2021 con la recuperación del transporte mundial y la economía. La Agencia Internacional de la Energía (EIA) prevé que, con las políticas actuales, la huella de carbono se mantendrá en 33 Gt en 2040.⁷ Para alcanzar el objetivo de cero emisiones netas de CO₂ en 2050, tal y como se recoge en el Acuerdo de París y en el Objetivo de Desarrollo Sostenible 13 (ODS 13: “Acción por el clima: Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos.”), es esencial investigar y desarrollar urgentemente fuentes de energía sostenibles.⁹

A su vez, la industria química también depende en gran medida de los combustibles fósiles. En Europa, el 90% del carbono utilizado para la síntesis química procede de combustibles fósiles. A escala mundial, se calcula que el 12% del petróleo crudo se utiliza para la producción química.¹⁰ En la industria petroquímica, productos químicos básicos como los hidrocarburos ligeros y el metanol sirven de precursores esenciales para productos de valor añadido como disolventes, fertilizantes, fibras, plásticos y cauchos. El consumo de fertilizantes y plásticos en los países desarrollados es 10 y 20 veces mayor, respectivamente, que en los países en desarrollo.¹¹

La creciente presión sobre el suministro de combustibles fósiles convencionales para la producción química está impulsando la búsqueda de alternativas sostenibles en la industria química. Entre ellas se pueden mencionar la valorización de recursos biogénicos (como la biomasa lignocelulósica) para producir energía, combustibles y sustancias químicas, el desarrollo de tecnologías de captura y almacenamiento de carbono, la exploración de fuentes de carbono no convencionales como el gas de esquisto y el esquisto bituminoso, y la conversión de residuos (orgánicos, municipales, plásticos, etc.) en productos químicos, entre otros.⁷

1.3. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO MATERIA PRIMA

Según la Directiva 2009/72/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de julio de 2009, sobre normas comunes para el mercado interior de la electricidad, se entiende *biomasa* por “la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos 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 agricultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos los residuos industriales y municipales de origen biológico”.¹²

Aunque la biomasa se conoce como el primer combustible de la humanidad y la principal fuente de energía hasta mediados del siglo XIX, hoy en día, vuelve a ser objeto de atención como única fuente de carbono orgánico a gran escala para producir combustibles orgánicos y productos químicos.¹³ Actualmente, representa el 9,4% del suministro mundial de energía y el 10% de las materias primas químicas.⁷

Entre los distintos tipos de biomasa, la lignocelulósica es especialmente prometedora por su bajo coste, su abundancia, y su disponibilidad. Aunque el uso de biomasa lignocelulósica genera dióxido de carbono, la huella de carbono se equilibra con el CO₂ absorbido durante el crecimiento de la planta a través de la fotosíntesis. Dado que la economía del hidrógeno aún no está plenamente desarrollada y que las actividades humanas siguen dependiendo del ciclo del carbono, la biomasa lignocelulósica destaca como una opción crucial en este período de transición energética y de cara a los próximos 15-20 años.¹³

La biomasa lignocelulósica se compone principalmente de tres polímeros naturales: celulosa (40-60%), hemicelulosa (20-40%) y lignina (10-25%) (Figura 1). También contiene pequeñas cantidades de extractivos, pectinas y minerales.¹⁴

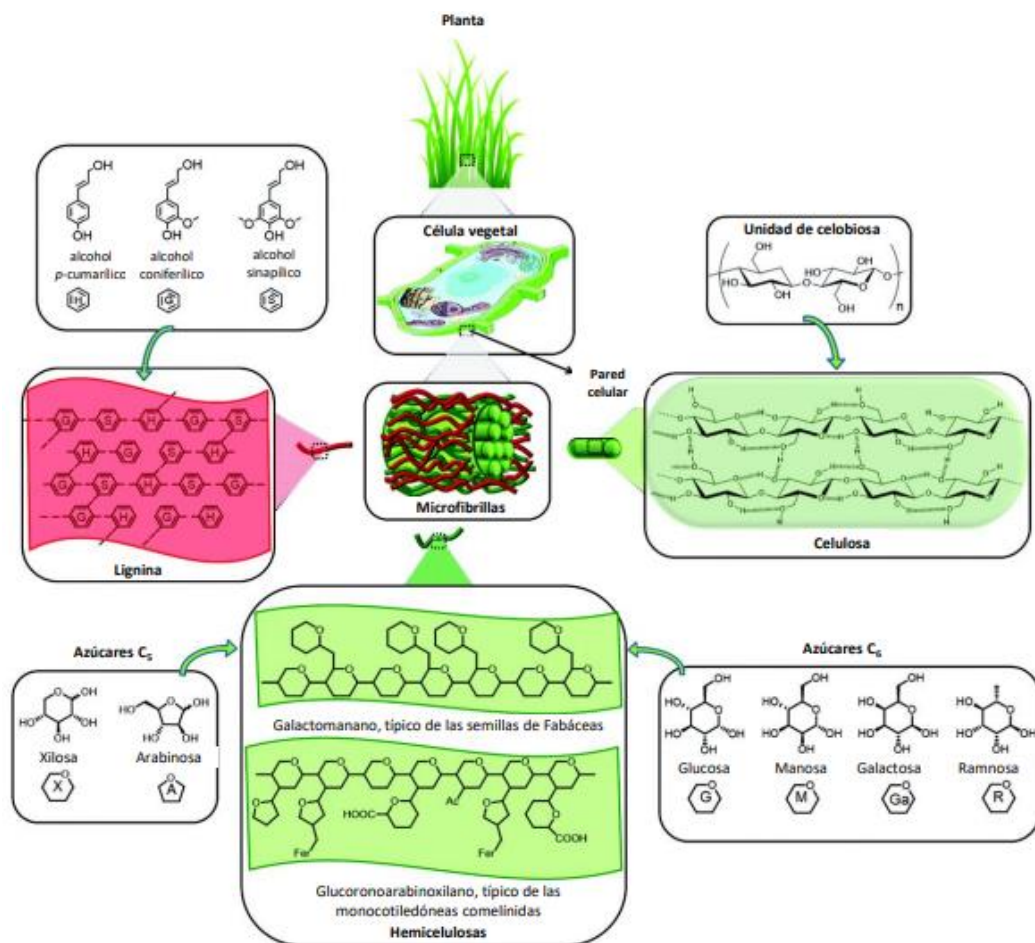


Figura 1. Componentes principales y estructura de la biomasa lignocelulósica.¹⁵

El principal componente de la biomasa lignocelulósica es la celulosa, el polímero natural más abundante en la Tierra y está compuesta por unidades de glucosa unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos. El grado de polimerización de la celulosa puede alcanzar entre 5000-15000 unidades de β -D-Glucosa en forma piranósica. Su estructura es lineal, con grupos hidroxilo distribuidos uniformemente a ambos lados de las cadenas poliméricas, lo que le permite alinearse paralelamente en estructuras cristalinas a nanoescala conocidas como fibrillas elementales, que, a su vez, se agregan para formar estructuras mayores. Estas estructuras jerárquicas confieren a la celulosa una resistencia mecánica y una estabilidad química excepcionales.

A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es un polímero ramificado que se compone de varios heteropolímeros como xilano, galactomanano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano. Estos, a su vez, se componen por diferentes unidades de monosacáridos de 5 y 6 carbonos: pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa) y azúcares acetilados. Debido a su estructura irregular, la hemicelulosa sólo forma regiones amorfas y tiene un grado de polimerización de entre 150 y 200, mucho menor que el de la celulosa. Este menor peso molecular y su estructura amorfa hacen que la hemicelulosa sea relativamente más fácil de hidrolizar que la celulosa.

Finalmente, la lignina es un polímero aromático reticulado formado por tres unidades fenólicas principales: p-hidroxifenilo, guayacil y siringilo. Confiere hidrofobicidad a la biomasa lignocelulósica. La lignina se une a la celulosa y la hemicelulosa mediante enlaces éter, y específicamente a la hemicelulosa mediante enlaces éster, creando una estructura rígida que protege a los polisacáridos de los ataques bacterianos, así como de la hidrólisis química o enzimática. La resistencia natural de las paredes celulares vegetales a la degradación biológica y química se conoce como "recalcitrancia de la biomasa", lo que, a su vez, plantea un reto para la valorización de los materiales lignocelulósicos.¹⁵

A pesar de su potencial, la biomasa lignocelulósica está infrautilizada. Tradicionalmente, los residuos agrícolas se han eliminado mediante la quema al aire libre o en vertederos, causando problemas medioambientales como la contaminación atmosférica y la degradación del suelo. Para generar energía, residuos como el serrín, la cáscara de arroz y el bagazo de caña de azúcar pueden comprimirse en pellets de combustible sólido, aunque la biomasa virgen tiene valores caloríficos inferiores a los de los combustibles fósiles.¹⁶ La biomasa lignocelulósica se puede convertir en biocombustibles (bioetanol, biodiésel y gas de síntesis), para aumentar la densidad energética de la biomasa. Además, pueden sintetizarse más de 200 compuestos de valor añadido a partir de biomasa lignocelulósica, incluida la producción a escala industrial de productos químicos de plataforma como butanol, ácido láctico, glicerol, sorbitol, propanediol, ácido succínico y ácido itacónico. Empresas químicas líderes como DuPont, BASF, SABIC y Dow Chemical están realizando importantes esfuerzos para ampliar la gama de bioproductos derivados de la biomasa lignocelulósica.¹⁷

Es importante señalar que la biomasa lignocelulósica tiene una composición muy diferente a la del petróleo crudo, lo que la hace incompatible con la infraestructura actual de las refinerías de petróleo. Su alto contenido en oxígeno reduce la densidad energética, por lo que es necesario desoxigenarla para producir combustible. Sin embargo, los abundantes grupos

funcionales de la biomasa lignocelulósica, como los grupos hidroxilo, éter y éster, ofrecen oportunidades para producir de forma sostenible una amplia gama de compuestos que contienen oxígeno.¹⁸

Como se ha comentado en el párrafo anterior, la composición de la biomasa lignocelulósica la hace incompatible con la infraestructura actual de las refinerías de petróleo convencionales, por lo que es necesario introducir el concepto de *biorrefinería*. Se trata de una instalación en la que, a través de diversos procesos de transformación de la biomasa (materia prima), se produce bioenergía, como calor, electricidad y biocombustibles, y una amplia variedad de bioproductos, como productos químicos, materiales, alimentos y piensos. Para obtener esta variedad de productos, es necesario integrar diferentes procesos (físicos, químicos, termoquímicos, biológicos) y tecnologías. La biorrefinería debe incluir de manera implícita un enfoque claro en el uso eficiente de los recursos, garantizando la sostenibilidad del proceso global.

Los productos intermedios generados durante los procesos primarios de una biorrefinería se conocen como moléculas “plataforma” y sirven como materiales de partida para la síntesis, transformación o refinado de nuevos productos de mayor valor añadido. En la Figura 2 se muestra una selección de productos tipo obtenidos en biorrefinerías.

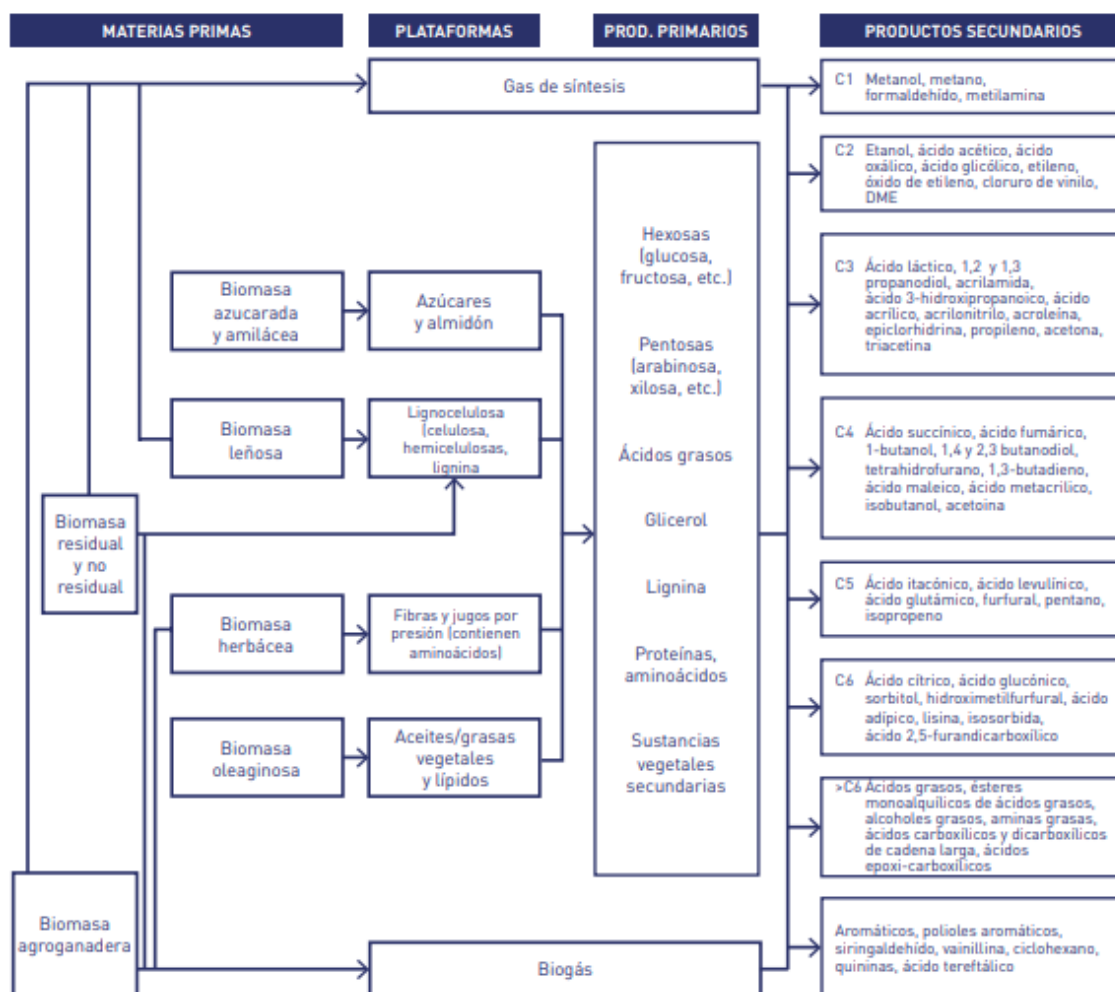


Figura 2. Esquema general y selección de productos tipo obtenidos en biorrefinerías.¹⁹

1.4.FURANOS DERIVADOS DE LA BIOMASA. SÍNTESIS DE 2,5-DIMETILFURANO

En las últimas dos décadas, se han realizado investigaciones significativas en el desarrollo de procesos de biorrefinería para producir energía renovable y combustibles a partir de biomasa. No obstante, debido a los desafíos operativos y de escalado, a los bajos márgenes de rentabilidad y al alto volumen de producción requerido para la viabilidad económica, ha sido necesario un esfuerzo considerable para lograr la comercialización. Sin embargo, y aunque se ha prestado menos atención a las nuevas tecnologías necesarias para la producción de productos químicos (y materiales) a partir de biomasa, esta presenta ventajas sobre la producción de biocombustibles, como el mayor valor añadido de los productos químicos, lo que permite la rentabilidad incluso a escalas de producción moderadas o pequeñas.

Como se ha comentado en el apartado anterior, mediante un tratamiento primario de la biomasa lignocelulósica que incluye procesos biológicos, como la fermentación, o termoquímicos y catalíticos, se pueden obtener de manera relativamente sencilla diversos compuestos orgánicos, tales como azúcares, polioles, furánicos y varios ácidos (ácido levulínico, ácido succínico, etc.). Estas moléculas derivadas de la biomasa pueden utilizarse como nuevos materiales de partida e intermedios (*Platform Chemicals*, Figura 3) para la síntesis de numerosos productos químicos, como componentes y aditivos para combustibles líquidos automotrices, solventes y componentes de pinturas, y nuevas estructuras de monómeros para la industria de polímeros, entre otros.

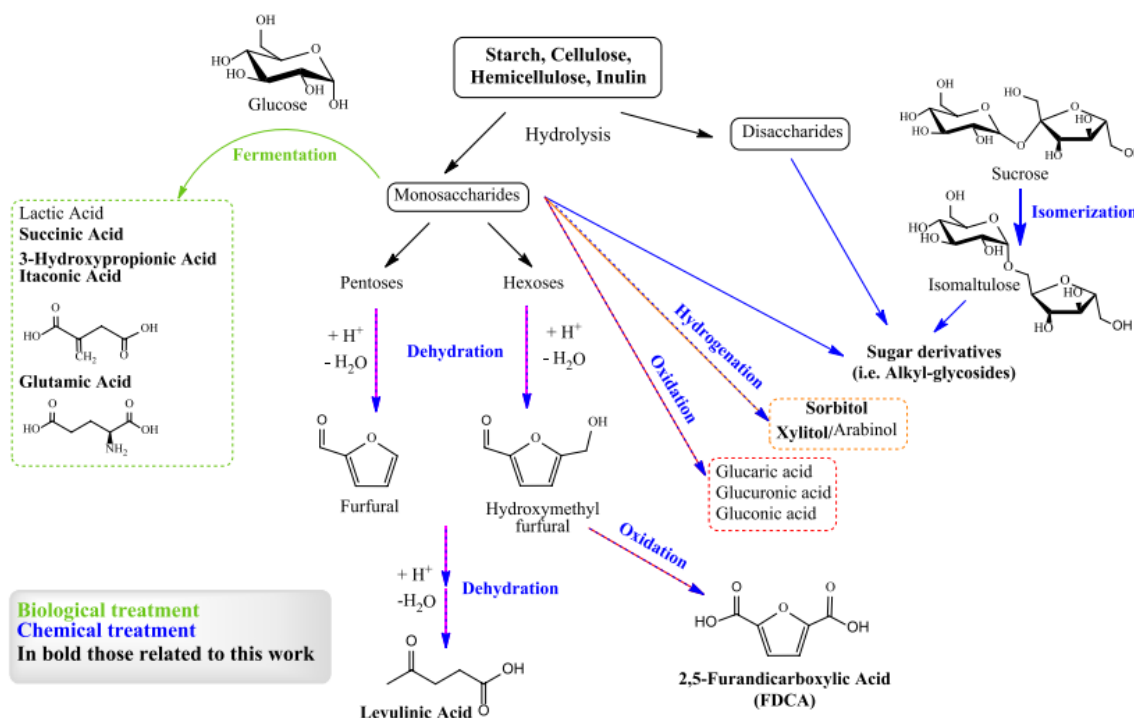


Figura 3. Moléculas Plataforma más prometedoras derivadas de la celulosa/hemicelulosa.²⁰

En el caso de biomasa de tipo lignocelulósico con alto contenido de celulosa/hemicelulosa, el primer fraccionamiento separa la lignina de la porción rica en azúcares (como el almidón, celulosa, hemicelulosa, inulina, etc.). Hasta ahora, la celulosa ha

sido la fracción más utilizada en la biorrefinería para la generación de bioproductos, como el bioetanol, materiales basados en celulosa (tales como fibras, microfibras y nanofibras de celulosa obtenidas de celulosa amorfa y cristalina) y productos químicos. En este último caso, se puede obtener una amplia gama de productos diferentes a partir de la glucosa derivada de la despolimerización de la celulosa y su posterior procesamiento a través de dos rutas diferentes: procesos fermentativos y procesos químicos.²⁰

Teóricamente, la hidrólisis de la celulosa puede producir glucosa con un rendimiento del 100%, mientras que la hemicelulosa se descompone principalmente en xilosa y otros azúcares C₅ en menores proporciones. Bajo condiciones ácidas, la xilosa se deshidrata fácilmente para formar furfural (FF), un producto comercial que se produce globalmente a un ritmo aproximado de 370.000 toneladas/año. Por otro lado, la glucosa puede convertirse en fructosa a través de una isomerización aldehído-cetona catalizada tanto por ácidos²¹ como por bases^{22,23}. Tanto la glucosa como la fructosa pueden deshidratarse mediante catálisis ácida para generar 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), considerado “el gigante dormido” de la química sostenible.

Tanto el FF como el 5-HMF son importantes moléculas plataforma, ya que pueden convertirse en una gran variedad de productos químicos y componentes de combustibles de alto valor añadido (Figura 4). Por ejemplo, mediante la hidrogenación del 5-HMF se puede sintetizar 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), un compuesto heterocíclico de fórmula C₆H₈O que pertenece a la categoría de productos de química fina, y sus aplicaciones más importantes incluyen la fabricación de espumas de poliuretano y poliésteres.

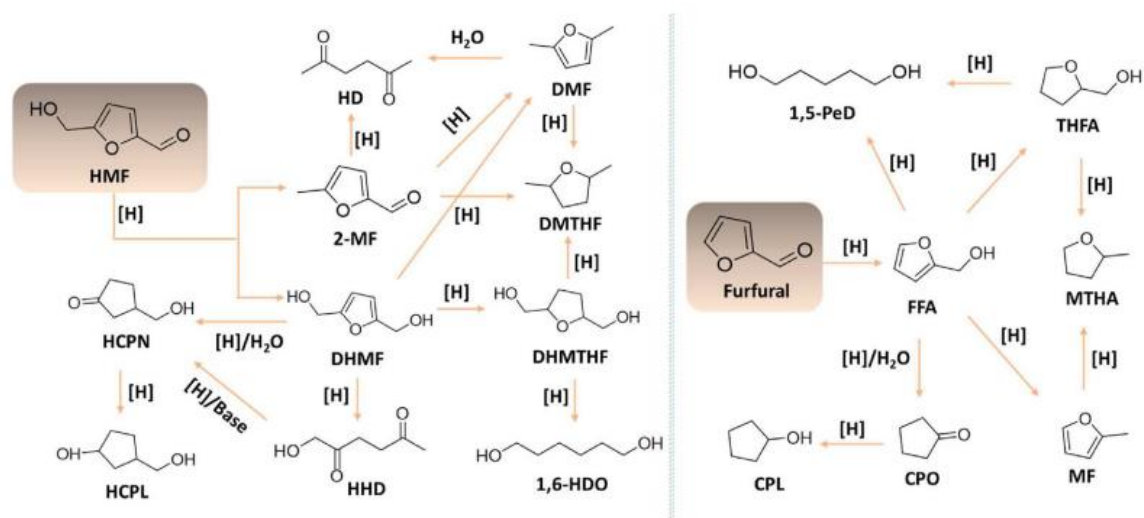


Figura 4. Rutas típicas de hidrogenación de 5-HMF y FF.²⁴

El 2,5-DMF es uno de los reactivos principales del presente TFM y se obtiene por deshidratación de glucosa o fructosa para obtener 5-HMF, seguido de posterior hidrogenación selectiva de este para obtener el derivado furánico, con eliminación selectiva de cinco átomos de oxígeno a partir de las moléculas de hexosas. Gracias a que presenta la menor solubilidad en agua y el índice de octano (RON) más alto entre todos los compuestos C₆ mono-oxigenados, se presenta como un prometedor biocombustible líquido para su uso en el transporte. Además,

tiene un 40% más de densidad energética que el bioetanol, aproximadamente 30 kJ/cm³, y un punto de ebullición 20°C mayor.²⁵

Existen diversas rutas para la producción de 2,5-DMF, pero todas implican una primera etapa de hidrólisis ácida para obtener el compuesto precursor, 5-HMF, tal y como se muestra en la Figura 5.

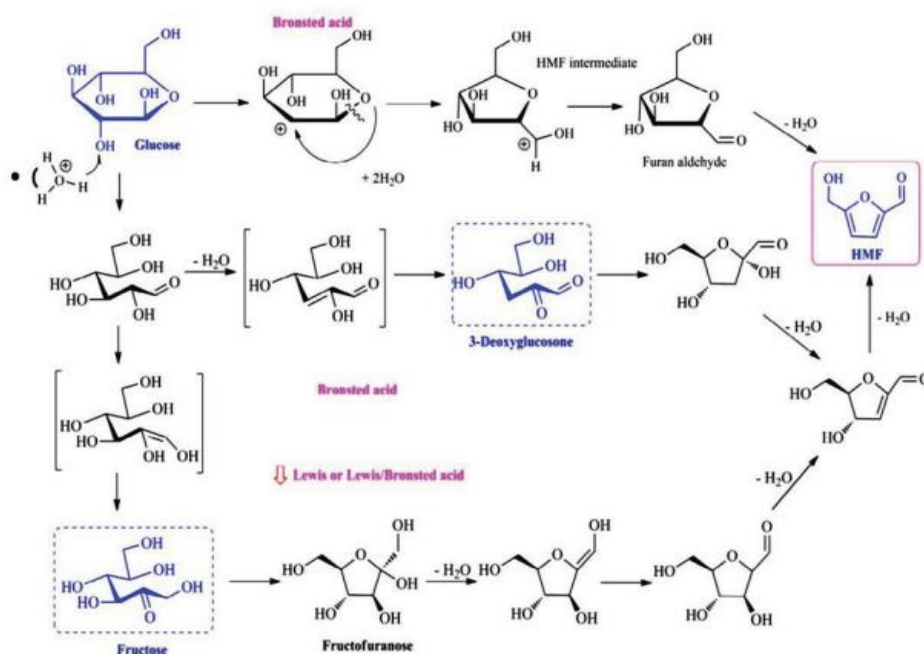


Figura 5. Conversión de D-glucosa a 5-HMF mediante ácidos de Lewis y Brønsted.²⁶

Entre estas rutas, podemos destacar las síntesis de 2,5-DMF en dos pasos a partir de D-fructosa, propuestas por Roman-Leshkov et al. y, posteriormente, por Binder y Raines. En la primera, el 5-HMF se obtiene al deshidratar la D-fructosa mediante catálisis ácida en un reactor bifásico. El segundo paso consiste en la extracción del 5-HMF en la fase orgánica y la posterior hidrogenación de los enlaces C-O sobre un catalizador de cobre-rutenio, obteniendo 2,5-DMF.²⁷ En la síntesis propuesta por Binder y Raines, la D-fructosa se hidroliza en presencia del ácido mineral H₂SO₄ como catalizador, originando 5-HMF. Este se separa mediante cromatografía de flujo, empleando una columna de resina de intercambio iónico y eluyendo con agua desionizada. Después, se recoge el 5-HMF en 1-butanol y se lleva a cabo una hidrogenación de los enlaces C-O sobre un catalizador de Cu-Ru/C.²⁸

Recientemente se han estudiado alternativas, como el empleo de líquidos iónicos para disolver la biomasa lignocelulósica y así facilitar su posterior transformación. En este caso, aunque se parte de una materia prima de bajo precio, el empleo de este tipo de disolventes implica un aumento drástico del precio del proceso.²⁹

1.5. PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS. SÍNTESIS DE *P*-XILENO

Los compuestos aromáticos monocíclicos, identificados globalmente como BTXs (benceno, tolueno, xilenos) tienen una gran importancia en la industria química y petroquímica. Son sustancias químicas muy versátiles, esenciales para la producción de una amplia gama de productos de consumo y materiales industriales. Actualmente, se obtienen del reformado catalítico de la fracción ligera del petróleo, como corrientes laterales de la producción de combustible. Su disponibilidad y costo afectan significativamente los mercados de plástico, fibras sintéticas, solventes, entre otros muchos productos.

Entre las aplicaciones más destacadas del benceno está la producción de estireno, un componente esencial del caucho sintético. Por otro lado, el tolueno se utiliza principalmente como componente de gasolina, disolvente y en la fabricación de explosivos como el TNT. Finalmente, los xilenos se emplean ampliamente para obtener ácidos dibásicos de los cuales se derivan valiosos ésteres. Entre estos ácidos destaca el ácido tert-ftálico, que se produce a partir del *p*-xileno, crucial para la producción de polímeros como el poli-etilen-tert-ftalato (PET), además de recubrimientos, colorantes, refuerzo de octanaje, etc.³⁰

La necesidad de reducir el impacto ambiental y satisfacer la creciente demanda de envases más sostenibles, además de encontrar una alternativa al petróleo como materia prima está provocando que, desde hace ya unos años, grandes empresas, como Nike, Danone y Coca-Cola hayan establecido objetivos de sostenibilidad, como la introducción, parcial o total, de PET de origen biogénico.

Este creciente interés en la síntesis de derivados furánicos a partir de fuentes biogénicas radica, mayormente, en su potencial en la producción de compuestos aromáticos. Así, se ha puesto un fuerte énfasis en explorar varias rutas de síntesis utilizando materias primas renovables. En la Figura 6 se muestran los diferentes métodos propuestos para la obtención de *p*-xileno, producto de interés en el presente TFM, según el reactivo de partida que se utilice: bioetanol, biomasa pirolizada, iso-butanol y análogos del 2,5-DMF derivados de la biomasa, entre otros.³¹

Debido a sus grandes rendimientos, su elevada selectividad hacia el isómero *p*-xileno y a su viabilidad económica, la ruta alternativa que parte del 2,5-DMF derivado de la biomasa ha captado la mayor atención. Este método de aromatización consiste en una reacción tándem basada en el mecanismo de ciclo-adición de Diels-Alder del etileno (C₂H₄) con el 2,5-DMF, que produce un producto intermedio o condensado seguido de una posterior deshidratación que conduce al producto final. Esta ruta es aplicable a otros compuestos furánicos derivados de biomasa lignocelulósica como el 2-metilfurano (2-MF) y el furano, generando tolueno y benceno, respectivamente. No obstante, el empleo de estos reactivos bajo las mismas condiciones alcanza selectividades menores hacia los productos aromáticos deseados.³²

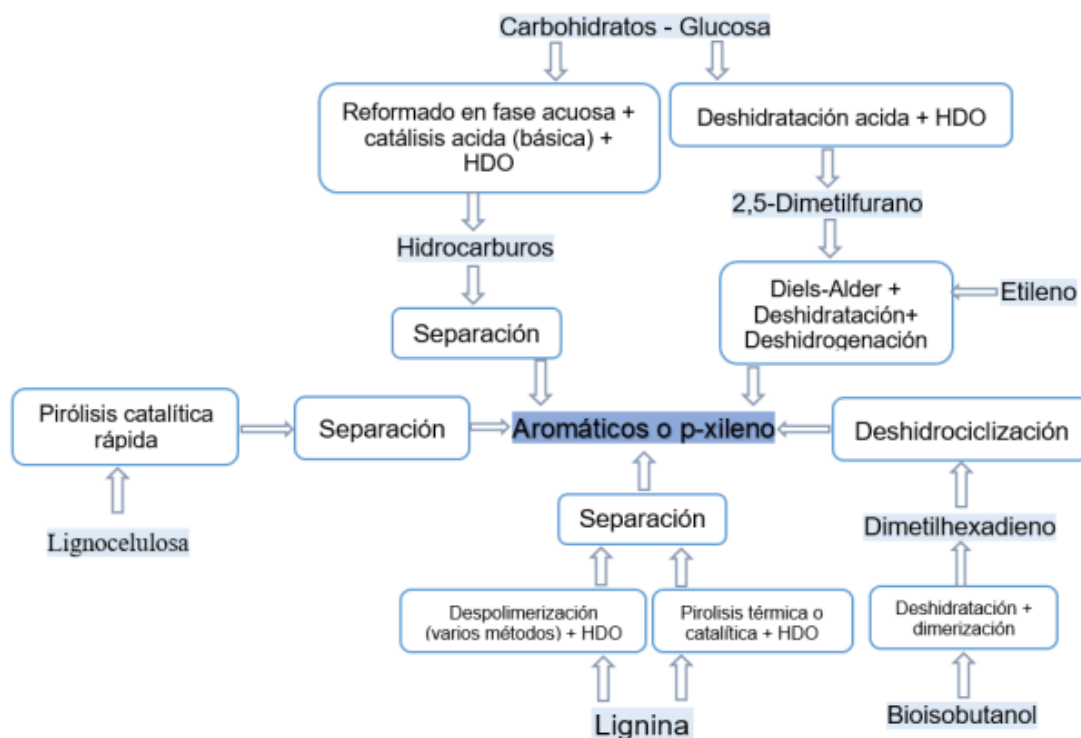


Figura 6. Principales rutas alternativas para la producción de bio-aromáticos.³⁰

La reacción de Diels-Alder es una reacción concertada entre un dieno conjugado y un alqueno (dienófilo) que forma nuevos enlaces carbono-carbono en forma de anillos insaturados de seis miembros, estereo- y regio-selectivamente. Se conoce como una “ciclo-adición” debido a que la implica la formación de un producto cíclico a través de un estado de transición también cíclico. Esta reacción tiene una gran importancia sintética y fue descubierta por dos químicos alemanes, Otto Diels y Kurt Alder, en 1928, quienes recibieron el Premio Nobel en 1950.³³

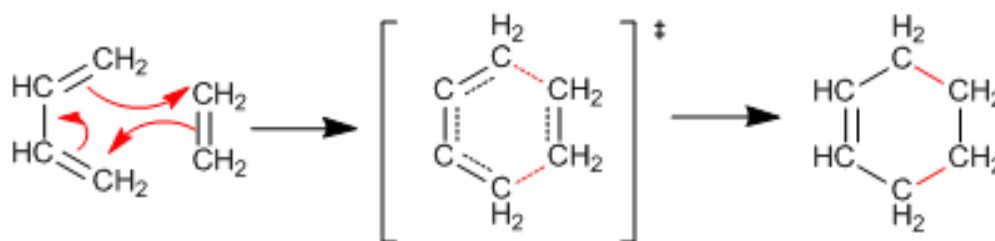


Figura 7. Mecanismo de la reacción de Diels-Alder.

La actividad y la estereoquímica de esta reacción se ven considerablemente influenciadas por dos factores: el medio de reacción y las características del dieno y dienófilo. En el caso de la síntesis de *p*-xileno a partir de 2,5-DMF, el dienófilo es el etileno, el cual presenta una dificultad intrínseca, ya que no posee un grupo aceptor de electrones que promueva la reacción reduciendo la brecha HOMO-LUMO de las moléculas involucradas.³⁴

El siguiente esquema de reacción (Figura 8) ejemplifica la síntesis de *p*-xileno a partir de 2,5-DMF y etileno, basado en las velocidades de reacción observadas y las barreras de energía calculadas.

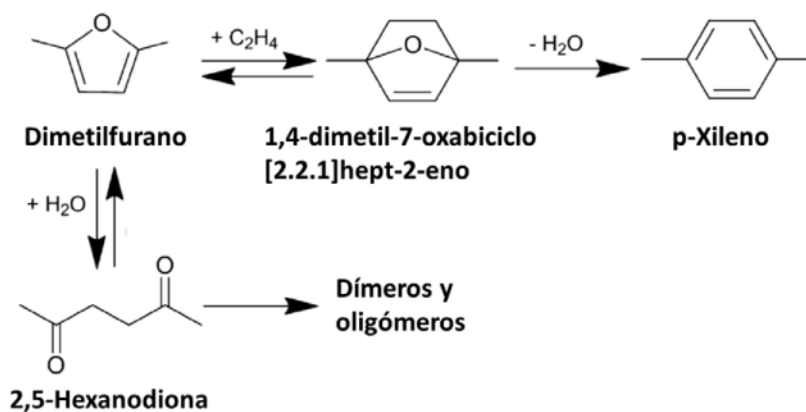


Figura 8. Detalles de la ruta sintética de *p*-xileno a partir de 2,5-DMF y etileno.³¹

Como ya se ha comentado, se trata de un mecanismo en dos etapas: la reacción entre el 2,5-DMF y el etileno, que dan lugar al ciclo-aducto 1,4-dimetil-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-eno, primero, y la deshidratación de dicho intermedio para formar *p*-xileno. La primera etapa puede ser catalizada por un ácido de Lewis, mientras que la segunda puede ser catalizada por sitios ácidos de Brönsted. Por otro lado, el agua que se genera en esta reacción puede provocar la hidrólisis del 2,5-DMF, que, en presencia de sitios ácidos de Brönsted, da lugar a la formación del subproducto principal 2,5-hexadiona. Esta reacción secundaria es inmensamente problemática porque, además de consumir el reactivo principal, promueve la condensación aldólica de la 2,5-hexadiona que, en medio ácido, causa depósitos de coque y disminución de los rendimientos finales a productos (pérdidas de carbón utilizable). Otro inconveniente de esta ruta es la formación de subproductos mediante la alquilación de compuestos aromáticos, como el 1-metil-4-propilbenceno, originado de la reacción entre *p*-xileno y etileno.

En la reacción de síntesis de *p*-xileno vía Diels-Alder, la etapa de deshidratación del ciclo-aducto intermedio es el factor limitante de la velocidad, la cual puede ser catalizada por sitios ácidos de tipo Lewis o Brönsted. No obstante, estos dos tipos de sitios ácidos presentan diferencias notables en su afinidad por las reacciones secundarias y en los mecanismos de reacción. Los sitios ácidos de Lewis son menos activos en la hidrólisis de 2,5-DMF y su posterior condensación en comparación con los sitios ácidos de Brönsted, por lo que la acidez de Lewis fomenta la ciclo-adición y orienta la reacción hacia el producto deseado, tal y como se ejemplifica en la Figura 9.³¹

Aunque los estudios computacionales sugieren que la formación del intermedio no se ve facilitada por los centros ácidos de Brönsted, estos centros sí que catalizan su deshidratación, reduciendo la energía de activación hasta una tercera parte (de 58-60 a 14-19 kcal/mol), lo que aumenta significativamente la velocidad de la reacción.³⁵

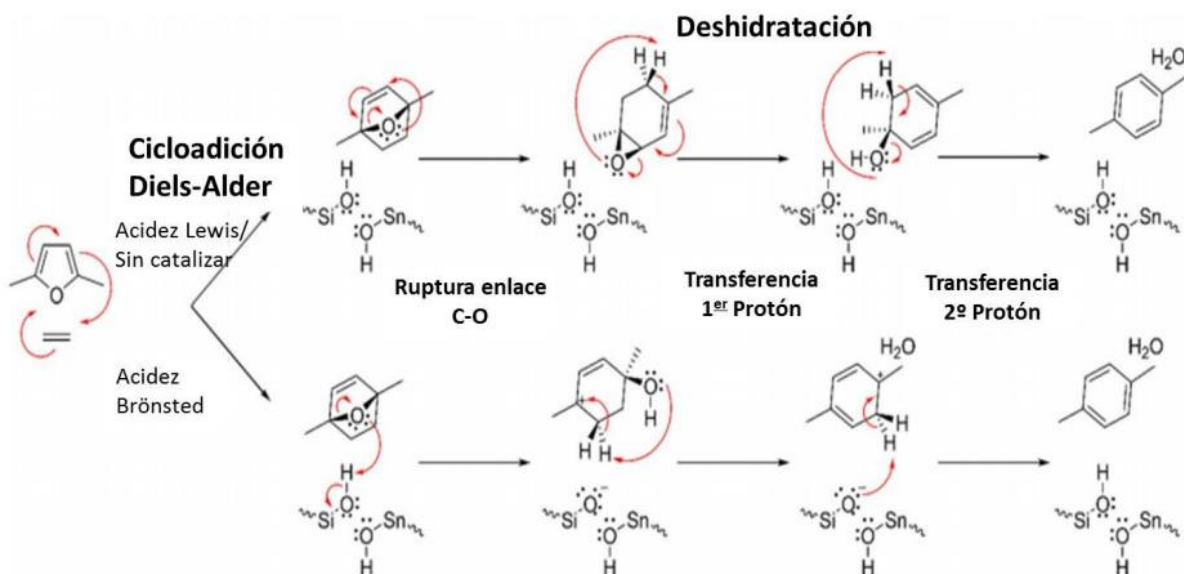


Figura 9. Mecanismo de reacción para la ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF y etileno, y la posterior deshidratación generando agua y *p*-xileno. Mecanismo superior: catálisis ácida de Lewis; mecanismo inferior: catálisis ácida de Brønsted.³⁶

En línea con estos hallazgos, investigaciones recientes indican que los catalizadores que combinan una cantidad adecuada de ambos sitios ácidos son más eficientes que aquellos en los que prevalece solo uno de ellos. Otro factor crucial es la estructura del catalizador. Investigaciones anteriores han demostrado que, aunque zeolitas como H-ZSM-5, H-Y, H-Beta, Sn-Beta y P-Beta muestran una alta actividad catalítica debido a su fortaleza ácida, sus estructuras microporosas a menudo presentan efectos negativos sobre la estabilidad del catalizador y el balance de carbono.³⁷

Como se ha comentado anteriormente, la condensación de 2,5-hexadiona favorece la formación de oligómeros y polímeros que obstruyen los microporos, lo que provoca acumulaciones significativas de carbono y una rápida desactivación del catalizador y, por ende, la considerable disminución de la producción de *p*-xileno. Por ello, se ha explorado el uso de catalizadores mesoporosos que ofrezcan mayor resistencia al coque y que mejoren la actividad catalítica a través de una transferencia de masas más eficiente.³¹

Así, el principal reto en la conversión catalítica de 2,5-DMF a *p*-xileno es aumentar la selectividad del proceso y minimizar la desactivación del catalizador causada por depósitos de carbono en su superficie. Para abordar estos problemas, se están investigando nuevas estrategias, como la realización de la reacción en un solo paso y en un único reactor (“one-pot”), así como el desarrollo de nuevos tipos de catalizadores bi-funcionales, como los óxidos mixtos de metales de transición.

1.6.ZEOLITAS

Como se ha mencionado en el apartado anterior, materiales microporosos denominados comúnmente como zeolitas han sido aplicados y utilizados como catalizadores sólidos ácidos en la ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF con etileno para producir *p*-xileno.

El término *zeolita* fue acuñado en 1756 por Axel Frederik Cronstedt, un mineralogista sueco, para describir un mineral inusual que mostraba un comportamiento peculiar al ser calentado.³⁸ Dado que los cristales de zeolita emiten vapor cuando se calientan, Cronstedt nombró al mineral zeolita a partir de dos palabras griegas, "zeo" y "lithos," que significan "hervir" y "piedra," respectivamente. Cronstedt describió las zeolitas como una nueva clase de minerales compuestos de aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos (sodio, potasio) y alcalinotérreos (calcio, magnesio, menos frecuentemente bario y estroncio). En 1840, Damour descubrió que los cristales de zeolita podían hidratarse y deshidratarse de manera reversible sin afectar su transparencia o morfología.³⁹ A partir de esta idea, Barrer, quien define las zeolitas como aluminosilicatos cristalinos con una estructura inorgánica cargada negativamente, inició sus trabajos sobre adsorción y zeolitas.⁴⁰

Las zeolitas tienen una estructura cristalina ordenada cuyas unidades de construcción primarias son tetraedros de silicio [SiO_4] y aluminio [AlO_4^-] conectados por átomos de oxígeno comunes, formando las llamadas unidades de construcción secundarias. Según la regla de Löwensein, los tetraedros de silicio-oxígeno pueden ser adyacentes entre sí (Si-O-Si), mientras que los tetraedros de aluminio-oxígeno sólo pueden estar conectados a tetraedros de silicio-oxígeno (Si-O-Al).⁴¹

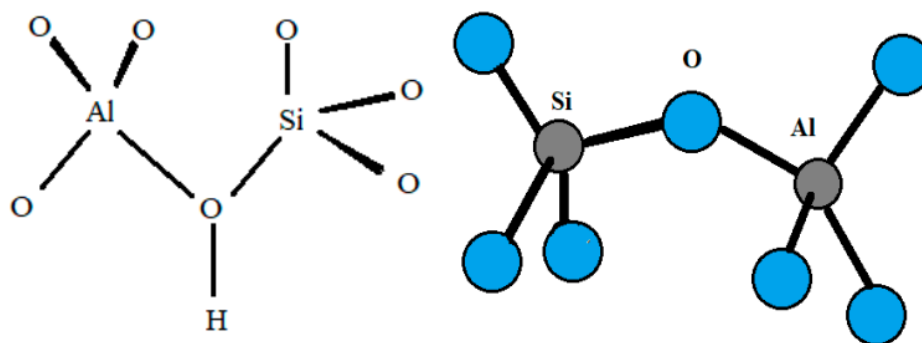


Figura 10. Esquema de una conexión Si-O-Al en la estructura de la zeolita.

La sustitución del catión Si^{4+} en posición tetraédrica por Al^{3+} da lugar a un exceso de electrones, es decir, a una carga negativa, que suele compensarse con los denominados cationes intercambiables (por ejemplo, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} o Mg^{2+}).⁴² Estos cationes intercambiables, junto con las moléculas de agua, se encuentran en los espacios libres del esqueleto de aluminosilicato, moviéndose libremente dentro del mineral e intercambiándose fácilmente con otros iones presentes en el entorno.⁴³ La peculiar estructura interna de las zeolitas es el resultado de una distribución diversa de tetraedros, formando una red de cámaras estructurales y canales de diferentes tamaños que, en condiciones normales de temperatura, están llenos de moléculas de agua. Mediante tratamiento térmico, esta agua puede eliminarse fácilmente sin alterar la estructura cristalina de la zeolita. Los poros liberados pueden rellenarse

con moléculas de agua u otros adsorbatos.⁴⁴ La fórmula general de una zeolita puede escribirse como $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, donde n es la valencia del catión compensador que puede variar entre +1 y +2, y representa la proporción de SiO_2/Al_2O_3 de la zeolita, que varía de 2 a infinito, y z representa el agua contenida en los canales de la zeolita.⁴⁵

Según la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), en enero de 2024 había 256 tipos estructurales de zeolitas.⁴⁶

La diferenciada estructura de las zeolitas, con espacios libres y canales, les confiere numerosas propiedades fisicoquímicas ventajosas, características de los materiales nanoporosos. De hecho, un atributo distintivo de las zeolitas son sus poros, que tienen diámetros que oscilan entre 0,3 y 1,0 nm. Además, muestran la capacidad de perder y absorber agua en cantidades superiores al 30% de su peso en seco. También poseen centros tensioactivos con características ácido-base o de oxidación-reducción, que son la clave de su notable capacidad catalítica y de adsorción.⁴¹ En la Tabla 1 se recoge una clasificación de las zeolitas basada en el diámetro de sus poros.⁴⁷

Otra forma de clasificar las zeolitas es por su relación molar de Si/Al. Dependiendo de esta relación, las zeolitas se clasifican en aquellas con bajo, medio y alto contenido en silicio en su estructura (Tabla 2). Esta relación Si/Al influye notablemente en las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas, como por ejemplo en su acidez.⁴⁸

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de los poros de su estructura.⁴⁷

Tipo de Zeolita	Anillos de miembros (Membered Rings, MR)	Diámetro de poro (nm)	Ejemplos
Poros pequeños	8	0,3-0,45	zeolita A
Poros medios	10	0,45-0,6	ZSM-5, MCM 22
Poros grandes	12	0,6-0,8	zeolita X, Y
Poros muy grandes y materiales similares a la zeolita	14	0,8-1,0	UTD 1 (14 MR) VIP 5 (18 MR) Cloverite (20 MR)

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas en función de la relación molar Si/Al.⁴⁸

Tipo de Zeolita	Relación molar de Si/Al	Ejemplos
Silicio bajo	1,0-1,5	4A, X, UZM-4, UZM-5
Silicio medio	~2,0-5,0	mordenita, zeolita Y, L
Silicio alto	>10	Beta, ZSM-5, ZSM-12
Tamices moleculares de sílice	>100	silicatas

A medida que aumenta la relación Si/Al, también aumenta la estabilidad térmica de la estructura de la zeolita, es decir, su resistencia a la amorfización o desaluminación. Esto significa que las zeolitas con bajo contenido en silicio pueden empezar a verse afectadas en torno a los 700°C, mientras que las zeolitas con alto contenido en silicio permanecen estables

hasta los 1300°C.⁴⁹ Las zeolitas de bajo contenido en silicio tienen una mayor capacidad de intercambio iónico y una mayor hidrofilia. Por el contrario, las zeolitas con alto contenido en silicio son más hidrófobas y tienen centros activos más fuertes, lo que las hace adecuadas para aplicaciones catalíticas.⁴⁷ Además, una disminución de la relación Si/Al conduce a una mayor acidez. Sin embargo, en las mismas condiciones, la cantidad de cationes intercambiables fuera de la red y, por ende, la capacidad de intercambio iónico, proporcional al número de tetraedros de AlO_4^- en el esqueleto de la zeolita, disminuyen.⁴⁸

Como ya se ha comentado, las zeolitas tienen propiedades fisicoquímicas y estructuras únicas y, a medida que se amplía el estudio y la comprensión de su química, también lo hacen sus usos. Las variaciones en los tamaños de poro, las relaciones molares Si/Al, los tamaños de celdas unidad, el área superficial, y los cationes y metales insertados generan una amplia gama de propiedades adsorbentes y catalíticas que resultan útiles en muchos campos científicos e industriales modernos. En la Figura 11 se recogen algunos ejemplos de estas aplicaciones.⁵⁰

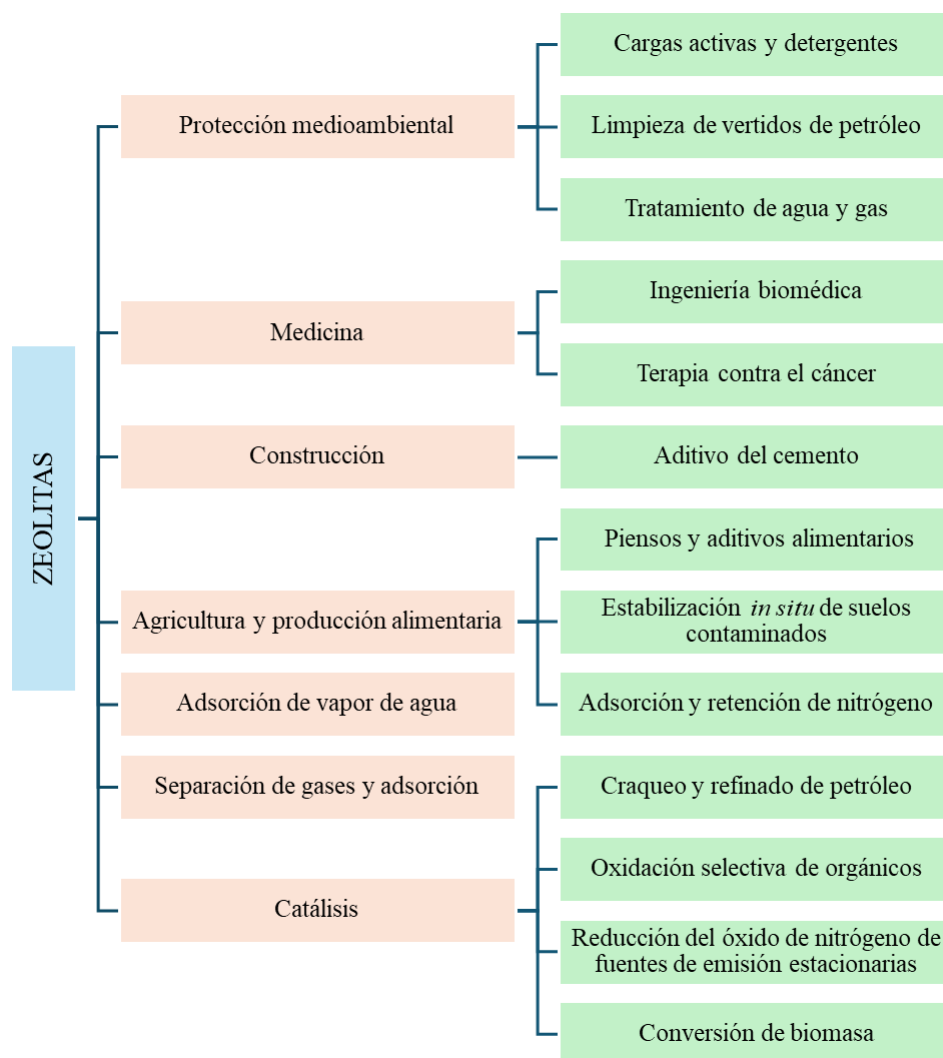


Figura 11. Ejemplos de aplicaciones de las zeolitas en la industria.⁵⁰

En el presente trabajo se ha empleado la zeolita H-ZSM-5, que posee una característica clave ideal para la reacción de aromatización de derivados furánicos: la presencia de sitios ácidos cuya fuerza y naturaleza Brønsted/Lewis puede ser controlada con precisión a través de

su propio proceso de síntesis. Esto permite que, dependiendo de la etapa del proceso, ya sea la ciclo-adición de Diels-Alder del 2,5-dimetilfurano con etileno o la deshidratación del intermedio formado para obtener selectivamente *p*-xileno, ciertos sitios ácidos actúen como catalizadores. En la Figura 12 se puede observar la estructura de dicha zeolita.

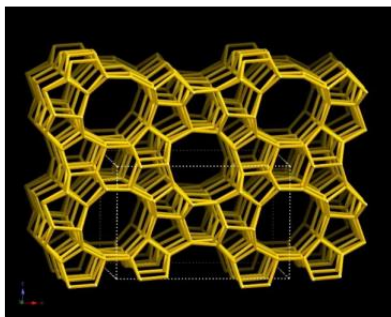


Figura 12. Estructura de la zeolita H-ZSM-5 vista a lo largo del plano [010].

1.7. ÓXIDOS METÁLICOS CON ESTRUCTURA TIPO BRONCE

El término bronce fue introducido por Wohler a principios del siglo XIX para denominar a las fases cristalinas de los óxidos de metales de transición obtenidas al tratar tungstato de sodio con hidrógeno a alta temperatura.⁵¹ Además de por su brillo metálico y sus colores intensos, los bronces destacan por tener propiedades metálicas o semiconductoras y ser resistentes a ácidos no oxidantes.

Este término se suele generalizar para describir óxidos con la fórmula general A_xMO_n , donde A representa un elemento electropositivo, como metales alcalinos o alcalinotérreos, y M es un metal de transición (por ejemplo, W, Mo, Ti, Ta, Re, etc.). Su gran riqueza composicional se debe al hecho de que, dentro del marco de óxido, se pueden incorporar otras clases de cationes A, como otros metales y metales de transición, tierras raras, e incluso iones de amonio. Además, también es posible la sustitución parcial del metal de transición M por otros metales de transición.⁵² Por ende, estos materiales se pueden entender, a su vez, como compuestos de intercalación, en los que los cationes A^{m+} se insertan en la matriz de óxido MO_n ; y como fases parcialmente reducidas, con estructuras que incluyen elementos con estados de oxidación mixtos, ya que este proceso provoca una reducción parcial de los cationes M^{n+} en el óxido original. La incorporación de especies electropositivas o la creación de defectos estructurales estabiliza la mezcla de estos estados de oxidación. Así, es posible obtener los materiales correspondientes sin necesidad de incorporar ningún elemento A, seleccionando precursores y tratamientos térmicos adecuados bajo condiciones reductoras, oxidativas o inertes. Estas variaciones en el estado de oxidación promedio de M generan modificaciones estructurales que resultan en nuevas fases cristalinas.⁵³

En la Figura 13 queda ejemplificada esta versatilidad estructural. Por un lado, por toda la familia de fases Magneli, caracterizada por la presencia de defectos de Wadsley (Figura 13a). Por otro lado, por la observación de fallas rotacionales que resultan en la formación de estructuras de túnel (Figura 13b). Estas características correlacionan diferentes tipos estructurales dentro de los sistemas de óxido de bronce. La creación de nuevos materiales cristalinos depende de según como se ordenen estos defectos.⁵⁴

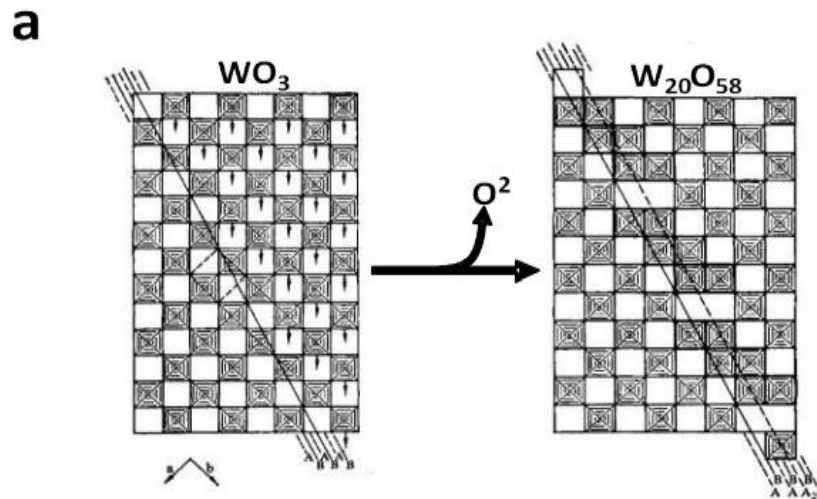


Figura 13a. Representación de la formación de fase Magneli $W_{20}O_{58}$ a través de la generación de planos de corte cristalográfico (defectos de Wadsley ordenados) por pérdida de oxígeno.⁵⁴

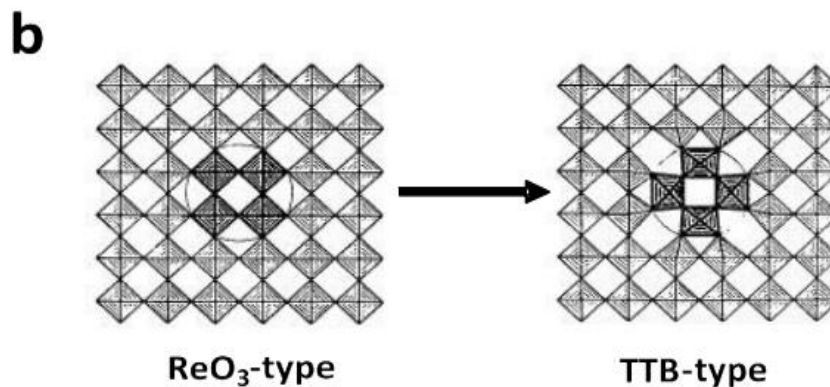


Figura 13b. Esquema de la falla rotacional generada en la fase de óxido de tungsteno de tipo ReO_3 , que correlaciona su estructura con el polimorfo tetragonal de bronce de tungsteno (TTB).⁵⁴

Es importante señalar el papel crucial del contenido de oxígeno en los cristales, que influye significativamente en el tipo de estructura obtenido después de la síntesis. El ajuste de los estados de oxidación específicos en los materiales finales es relativamente sencillo mediante reacciones típicas de estado sólido a altas temperaturas, bajo atmósferas controladas y seleccionando los precursores adecuados. Esto determina la relación metal/oxígeno y, por ende, el tipo de estructura final. Sin embargo, cuando se utilizan métodos alternativos de síntesis, como las metodologías en suspensión o hidrotermales, controlar estas variables es más complicado.

Gracias a su gran adaptabilidad, los materiales basados en óxidos metálicos con estructura tipo bronce generaron un creciente interés en campos como materiales magnéticos, ópticos conductores y superconductores o sensores de gas. No obstante, sus aplicaciones catalíticas se vieron algo limitadas, debido, principalmente, a sus áreas superficiales extremadamente bajas, consecuencia de las altas temperaturas durante la síntesis.⁵⁵ Esto cambió con la llegada de los procedimientos de síntesis basados en *chimie douce* (química suave), que

permitieron la obtención de bronce de óxidos mixtos con propiedades catalíticas prometedoras. En este ámbito, destaca el trabajo de M. Stanley Whittingham, basado en la síntesis hidrotérmica de óxidos metálicos con estructura tipo bronce, quien recibió el premio Nobel de Química en 2019 por sus investigaciones en el desarrollo de las baterías de litio.⁵⁶

Dentro de la familia de los óxidos metálicos tipo bronce, los óxidos de wolframio o tungsteno son de los más estudiados. Aunque se descubrieron en el siglo XX, recientemente han cobrado interés por su potencial en pantallas electro-cromáticas y otros sistemas electroquímicos.⁵⁷ Además, existen varias estructuras de este tipo de bronce: bronce de tungsteno tetragonal y hexagonal (TTB y HTB, respectivamente) y perovskita. Todas ellas tienen propiedades interesantes y se están investigando para aplicaciones como catalizadores, materiales magnéticos y ópticos, superconductores y condensadores.⁵⁸

Un ejemplo de bronce que presenta propiedades catalíticas destacables son los HTB, cuya estructura se puede observar en la Figura 14. La incorporación de diversas funcionalidades es posible seleccionando precursores adecuados para sustituir los átomos de W en la red $h\text{-WO}_3$, o insertando elementos adicionales en los túneles hexagonales. Estudios posteriores revelaron que la adición de Nb o Mo en esta estructura afecta sus características estructurales y catalíticas, modulando sus propiedades ácido-redox y logrando mayores rendimientos. El interés tecnológico de estos materiales se refleja en el gran número de patentes publicadas en los últimos años.⁵⁹

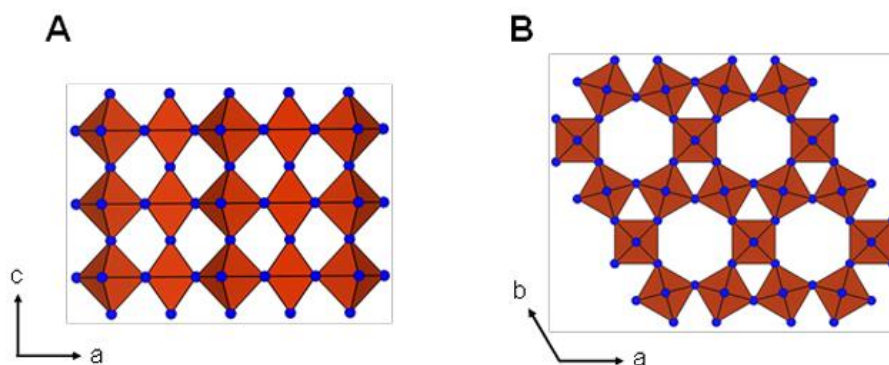


Figura 14. Representación de la estructura hexagonal de tungsteno (HTB o $h\text{-WO}_3$) a lo largo de los planos [010] (A) y [001] (B).⁶⁰

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster está enfocado hacia el desarrollo de nuevos catalizadores sólidos ácidos y procesos catalíticos para la producción de compuestos aromáticos, principalmente BTXs, de interés industrial a partir de la conversión de compuestos furánicos derivados de biomasa lignocelulósica.

En este contexto, el proceso catalítico implica la ciclo-adición de Diels-Alder de un dienófilo derivado de biomasa en presencia de una olefina de cadena corta, y subsecuente deshidratación catalizada por sólidos ácidos para dar los correspondientes compuestos aromáticos. En este trabajo, se ha estudiado específicamente la reacción tándem entre el 2,5-dimetilfurano (C_6H_8O) y el etileno (C_2H_4) para obtener 1,4-dimetilbenceno o *p*-xileno (C_8H_{10}), un compuesto de alto valor añadido.

Los objetivos específicos planteados son:

- * Estudiar la factibilidad y reproducibilidad del proceso catalítico de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF con etileno con catalizadores ácidos comerciales de referencia basados en zeolitas, concretamente con zeolita H-ZSM-5.
- * Estudiar la actividad catalítica en el proceso de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de W y Nb del tipo Bronces pseudo-cristalinos obtenidos por síntesis hidrotermal.
- * Optimizar las condiciones de reacción para maximizar los rendimientos a los productos aromáticos deseados, principalmente a *p*-xileno, disminuyendo la generación de subproductos.
- * Extender el uso de estos catalizadores para la obtención de compuestos aromáticos de interés a partir de distintos reactivos furánicos y distintas olefinas.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

Para la realización de este Trabajo Final de Máster se emplearon reactivos y disolventes de grado analítico. En la Tabla 3 se recogen los compuestos utilizados en los experimentos catalíticos de conversión de furanos a aromáticos, así como estándares y patrón interno empleados para los análisis cromatográficos de las mezclas de reacción.

Tabla 3. Principales reactivos, disolventes, estándares y patrón interno utilizados.

Compuesto	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza (%)
2,5-dimetilfurano	C ₆ H ₈ O	Sigma-Aldrich	99,0
2-metilfurano	C ₅ H ₆ O	Sigma-Aldrich	99,0
Etileno	C ₂ H ₄	Abelló-Linde S.A.	99,9
Ácido acrílico	C ₃ H ₄ O ₂	Sigma-Aldrich	99,0
1,4-dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	Sigma-Aldrich	99,8
n-heptano	C ₇ H ₁₆	Sigma-Aldrich	99,0
n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆	TCI	≥ 99,0
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich	99,5

3.2. CATALIZADORES

3.2.1. Zeolita H-ZSM-5

Para las reacciones de aromatización de furanos con etileno desarrolladas en este trabajo se ha empleado una zeolita ácida comercial como catalizador de referencia. En particular, se ha utilizado la zeolita H-ZSM-5, un aluminio-silicato cristalino microporoso de estructura tridimensional, con sitios ácidos de tipo Brønsted y Lewis, cuya apertura de canal está delimitada por anillos de 10 miembros (10 MR), como ya se ha mostrado anteriormente (Figura 12). Se trata de un material ampliamente estudiado en la literatura, cuyas características principales se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Información sobre la zeolita H-ZSM-5 comercial empleada en los experimentos catalíticos.

Zeolita	Código	Relación molar Si/Al	Proveedor
H-ZSM-5	CBV-3024E	14*	Zeolyst International

*Determinada mediante análisis ICP, realizado en las instalaciones del ITQ.

En función de su estructura y propiedades, las zeolitas tienden a adsorber cierta cantidad de agua del ambiente, por lo que se ha realizado un tratamiento de calcinación en mufla previo a su uso en reacción. La calcinación adecuada del catalizador ha demostrado ser esencial para su correcto funcionamiento durante el proceso reactivo. La Figura 15 muestra el programa de calcinación aplicado a la zeolita H-ZSM-5.

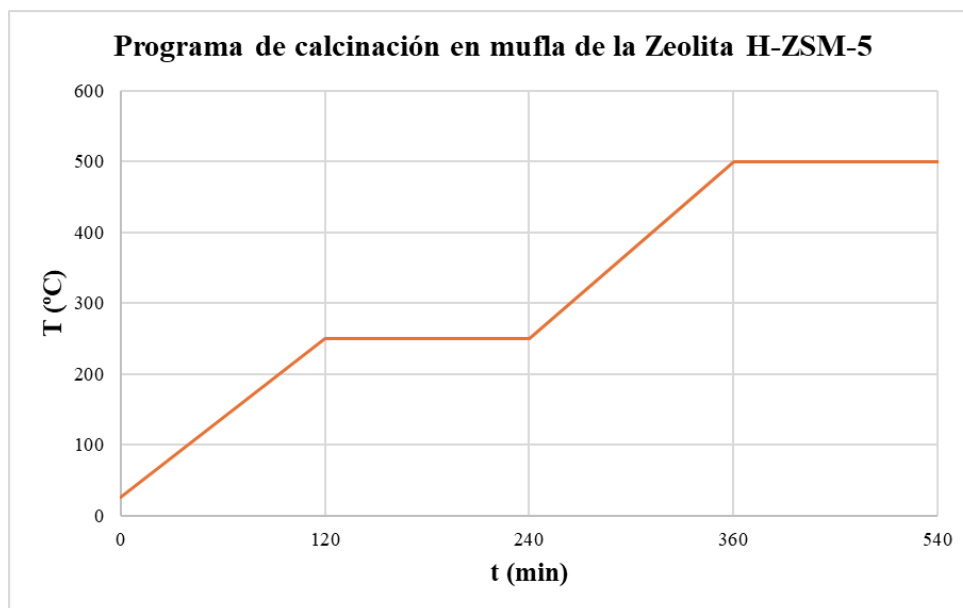


Figura 15. Programa de calcinación en mufla para el catalizador comercial de referencia (Zeolita H-ZSM-5, Si/Al = 14).

3.2.2. Óxidos de wolframio con estructura tipo bronce

Además de la zeolita previamente mencionada, en el estudio catalítico de la reacción de conversión de furanos derivados de biomasa con olefinas de cadena corta y otros reactivos, se han empleado diversos óxidos de metales de transición como catalizadores; en particular, óxidos de wolframio (WO_x) con estructura tipo bronce, a la cual se pueden incorporar otros metales de transición, como por ejemplo niobio (Nb).

Las propiedades ácidas ajustables de los bronces de W-Nb los convierten en sistemas muy prometedores, particularmente útiles para aplicaciones catalíticas que requieren una proporción específica de sitios ácidos Brønsted/Lewis para optimizar el rendimiento catalítico.

En la Tabla 5 se recogen los principales precursores y reactivos que se han empleado en la síntesis de dichos catalizadores.

Tabla 5. Precursores y reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores basados en óxidos de wolframio con estructura tipo bronce.

Compuesto	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza (%)
Hidrato de metatungstato de amonio	$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}xH_2O$	Sigma-Aldrich	$\geq 85,0^*$
Ácido túngstico	H_2WO_4	Sigma-Aldrich	99,0
Oxalato de niobio	$C_{10}H_{12}NbO_{21}$	ABCR	99,8
Cloruro de amonio	NH_4Cl	Sigma-Aldrich	99,9
Acetato de amonio	$C_2H_7NO_2$	Sigma-Aldrich	98,0
Amoniaco acuoso	NH_3	Panreac	25,0

*% m/m en base al metal u óxido metálico correspondiente

3.2.3. Síntesis de los catalizadores del tipo WNb-O

Los catalizadores usados en el estudio catalítico de la reacción de conversión de furanos derivados de biomasa, en particular, 2,5-DMF (C_6H_8O) y 2-MF (C_5H_6O), con etileno (C_2H_4) y ácido acrílico ($C_3H_4O_2$), realizado en el presente Trabajo de Fin de Máster, se sintetizaron mediante el método de síntesis hidrotermal.

Estos materiales, basados en bronce de wolframio y niobio, han sido sintetizados en el Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV-CSIC) por el grupo del Prof. José Manuel López-Nieto.⁶⁰

En esta sección se describe, también, la síntesis por co-precipitación, otro método empleado por el grupo del Dr. Marcelo E. Domine para sintetizar este tipo de materiales.

La **síntesis hidrotermal** ha sido el método principal de síntesis de los catalizadores basados en óxidos metálicos de WNb-O con estructura tipo bronce y diversas composiciones de W-Nb empleados en este Trabajo de Fin de Máster.

Este método permite la síntesis de numerosas fases metaestables que no se pueden obtener mediante otras técnicas de preparación convencionales, como las reacciones en estado sólido, por lo que es ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Consiste en una serie de reacciones químicas que ocurren en condiciones supercríticas o casi supercríticas, a temperaturas y presiones relativamente altas en un medio acuoso. Además, el método hidrotermal es especialmente relevante para aplicaciones catalíticas debido a que posibilita la obtención de fases cristalinas bien ordenadas con un tamaño de partícula pequeño y alta área superficial. Una prueba de ello es el sustancial aumento en la solubilidad de los precursores metálicos en estas condiciones: precursores que, en condiciones normales, serían insolubles, se vuelven solubles, favoreciendo el transporte químico y los procesos de disolución-recristalización que de otro modo no tendrían lugar.⁶¹

El procedimiento de síntesis hidrotermal de bronce de wolframio y niobio se describe a continuación. En primer lugar, se disuelve el precursor de wolframio (metatungstato amónico) en agua y luego, utilizando HCl 3M, se ajusta el pH de la disolución a 1. Después, se añade una solución acuosa de niobio (precursor: oxalato de niobio) en la proporción molar deseada y se homogeneizan ambas disoluciones hasta formar un gel acuoso de color esmeralda (Figura 16A). Este gel se transfiere a un reactor autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón (Figura 16B), equipado con un conjunto de válvulas para poder introducir una atmósfera determinada, como aire o nitrógeno, en caso de que se requiera una atmósfera inerte. El método hidrotérmico se realiza durante dos días a 175°C. Al finalizar la reacción, se enfría el reactor a temperatura ambiente y se despresuriza. El sólido formado se filtra al vacío, se lava con agua desionizada y se seca en estufa. La activación del catalizador sintetizado, para su posterior uso en reacción, se lleva a cabo mediante calcinación en horno a 550°C en una corriente de nitrógeno.

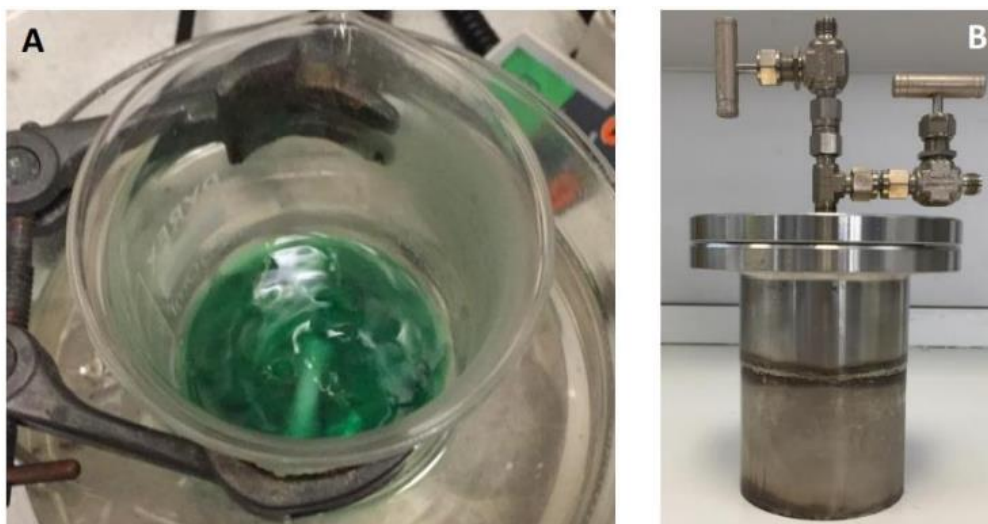


Figura 16. A) Gel acuoso producto de la síntesis hidrotermal. B) Autoclave de acero inoxidable para síntesis hidrotermal.

Por otro lado, el grupo del Dr. Marcelo E. Domine, del ITQ (UPV-CSIC) ha llevado a cabo la síntesis de materiales basados en óxidos de wolframio y niobio mediante el **método de co-precipitación**.

La síntesis por co-precipitación es una técnica ampliamente utilizada para la obtención de partículas finas. El proceso generalmente implica reacciones de disoluciones acuosas que contienen sales metálicas disueltas. Cuando la disolución se satura con el producto, se forma un precipitado mediante nucleación homogénea y heterogénea. El crecimiento de los núcleos ocurre a través de la difusión de especies químicas que se adhieren a sus superficies.⁶²

A continuación, se detalla la metodología utilizada para la síntesis por co-precipitación de catalizadores basados en óxidos de WNb-O. Como fuentes de W y Nb, se utilizan metatungstato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O})$ y oxalato de niobio $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NbO}_{21})$ respectivamente, con una relación molar de 0,4 entre ambos metales. En primer lugar, se disuelven las cantidades adecuadas de cada precursor en aproximadamente 400 mL de agua desionizada, usando como precipitante NH_4OH al 25% (gota a gota). La disolución se deja reposar durante un día y el sólido obtenido se filtra y se seca en un horno a 100°C durante una noche. Por último, la calcinación de los catalizadores se lleva a cabo en un flujo de aire a 600°C durante 2h.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

En esta sección, se detallan algunas de las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores de WNb-O utilizados en los procesos catalíticos desarrollados en este estudio.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se ha utilizado para identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores, así como para estimar el tamaño promedio de partícula de metales u óxidos metálicos. El equipo usado para los análisis de DRX es un difractómetro Panalytical X'pert

PRO, equipado con un detector X'Celerator en una geometría Bragg-Brentano, empleando radiación Cu K_{α1} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización que permite identificar cualitativamente el orden y el espaciamento de los átomos en los materiales analizados. Cada compuesto genera un patrón de difracción único, por lo que proporciona información exclusiva.

La técnica consiste en dirigir un haz de rayos X sobre el material. La dispersión se produce al interactuar el haz con los electrones del catalizador. El resultado es un patrón de dispersión que revela la ubicación de los diferentes átomos.⁶³ Los haces difractados que se crean al interactuar los rayos X con la muestra, están relacionados con los espacios inter-planares del catalizador, según la Ley de Bragg:⁶⁴

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (1)$$

Siendo:

- n un número entero
- λ la longitud de onda de los rayos X
- d el espacio interplanar que genera la difracción
- θ el ángulo de difracción

La preparación de la muestra implica molturar el catalizador hasta obtener un polvo homogéneo y fino para minimizar el ruido en el patrón de dispersión. Las muestras molidas se colocan en un porta muestras, se identifican siguiendo las instrucciones de los técnicos y se les aplica el método de medida y adquisición de datos adecuado según el material.

3.3.2. Espectroscopia de Rayos X

Se ha utilizado la dispersión de rayos X con electrones de alta energía (EDX) para analizar la composición química de la superficie de los catalizadores. El análisis de la composición cristal por cristal se ha llevado a cabo en un microscopio electrónico JEOL JEM300F, que trabaja con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (XEDS) equipado con un sistema de microanálisis de rayos X ISIS 300, de Oxford Instruments, y un detector LINK "Pentafet", con una resolución de 135 eV.

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) es un dispositivo que puede proporcionar una amplia variedad de información sobre la superficie de la muestra. Funciona barriendo un haz de electrones sobre un área específica, cuyo tamaño se ajusta según los aumentos deseados. Dependiendo de los detectores disponibles, se visualiza la información seleccionada.⁶⁵

En el presente trabajo ha sido relevante el detector de rayos X (EDS), que capta los rayos X emitidos desde cada punto de la superficie escaneada por el haz de electrones. La técnica de microanálisis por EDS proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas de la superficie del tamaño que se desee, debido a que la energía rayos X emitida es característica de cada elemento.

Finalmente, la preparación de la muestra consiste en la suspensión del catalizador en etanol absoluto para su posterior deposición sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono.

3.3.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis por termogravimetría (TG) es una técnica de caracterización que consiste en el estudio de la variación de peso en muestras sólidas en una atmosfera determinada, en función de la temperatura y el tiempo. En el presente trabajo, se ha empleado el análisis TG, principalmente, para cuantificar depósitos de coque o carbono en los catalizadores usados.

Esta técnica se basa en la relación entre el incremento lineal de la temperatura y la pérdida de peso de la muestra sólida, lo que permite determinar la descomposición térmica del catalizador en cada momento.⁶⁶ Por esta razón, es muy útil para estudiar las pérdidas de peso durante la activación en catalizadores de síntesis. Pero no solamente se limita al estudio del proceso de activación; también es valiosa para examinar materiales activados, ya que permite detectar aumentos de peso que pueden estar vinculados a estados de oxidación específicos de los elementos presentes.

El equipo usado para los análisis de TG en este TFM es un termobalance Mettler-Toledo (TGA/SDTA 851). La cantidad de muestra que se introduce en el dispositivo es de unos 10 mg, que se calienta hasta 600°C con un flujo de aire sintético de 50 ml/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

3.3.4. Análisis Elemental

Esta técnica permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en muestras sólidas. Su fundamento es la oxidación completa e instantánea del material mediante la inyección presurizada de oxígeno, transformando en productos de combustión todos los elementos presentes. Tras la primera etapa de combustión, los gases formados, óxidos de nitrógeno (NO_x) y el trióxido de azufre (SO₃), se someten a una etapa de reducción donde se elimina el exceso de oxígeno y se convierten, cuantitativamente, en N₂ y óxidos de azufre, respectivamente. Los gases resultantes, además del dióxido de carbono (CO₂) y el agua (H₂O), son las especies detectadas en el análisis químico elemental. Ambas etapas, oxidación y reducción, se llevan a cabo en un único reactor dentro de un horno a alta temperatura. Los elementos se separan mediante una columna cromatográfica y se analizan sistemáticamente en un detector de conductividad térmica (TCD), cuya señal es proporcional a la concentración de cada componente individual en la muestra.

El equipo empleado para el Análisis Elemental en el presente trabajo es un EuroEA3000 “EuroVector”. La cantidad de muestra que se introduce en el reactor es de entre 5-10 mg. El flujo que transporta los gases formados durante la combustión, posterior a las etapas de oxidación y reducción, es de 120 mL/min de gas portador (He). Dichos gases viajan a través de un tubo de reducción hasta la columna cromatográfica PoraPaTM, donde se separan selectivamente. Tal y como se ha comentado en el párrafo anterior, el detector es de tipo TCD.

3.3.5. Espectrometría de emisión atómica - Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP, Inductively Coupled Plasma)

La técnica ICP tiene como objetivo medir la emisión característica de los metales en su longitud de onda específica. Los componentes principales de un ICP son: el sistema de introducción de muestras, la llama de ICP, el generador de alta frecuencia, el sistema de transferencia óptica y una interfaz informática. El equipo disponible en el ITQ que se ha empleado para determinar la composición global de los materiales es un Varian 715-ES ICP Optical Emission Spectrometer. A continuación, se describe con más detalle el procedimiento utilizado en esta técnica.

En primer lugar, la muestra objeto de estudio es aspirada a alta velocidad por un nebulizador con flujo de argón (Ar), formando una especie de neblina. Luego, el aerosol se dirige a una cámara de spray donde se eliminan las gotas más grandes; generalmente, solo el 2% de la neblina inicial pasa a través de esta cámara. Este paso es crucial para la atomización de las gotas, permitiendo que sean vaporizadas en la llama de plasma. Una vez que la muestra atraviesa el nebulizador, se desolvata parcialmente, y el aerosol se mezcla con más argón antes de entrar en la llama. Si hay disolvente restante, el plasma lo elimina y provoca la atomización e ionización del aerosol, que posteriormente se dirige al fondo del cuerpo de la llama.

La concentración elemental en la muestra se puede determinar debido a que la luz emitida por los átomos de un elemento en un ICP se convierte en una señal eléctrica que puede medirse de manera cuantitativa. El monocromador del sistema mide la intensidad de esta luz, amplificada por tubos fotomultiplicadores, en longitudes de onda específicas para cada elemento. Para el cálculo de la concentración se compara la luz emitida por los iones en el ICP con patrones de concentraciones conocidas de los elementos de interés.

3.3.6. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) de Piridina Adsorbida

La espectroscopia FTIR con piridina como molécula sonda se ha utilizado para la cuantificación de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis en los catalizadores. El procedimiento seguido para llevar a cabo los experimentos de caracterización se describe a continuación.

El equipo usado consiste en un espectrofotómetro Nicolet 710. En este, se desgasifican aproximadamente 10 mg de los gránulos autoportantes al vacío (10^{-2} Pa) durante 12h a 200°C. A continuación, se introduce piridina en la celda, a $6,5 \cdot 10^2$ Pa y, una vez se alcanza el equilibrio, se desgasifica a 150°C y se deja enfriar a temperatura ambiente para, posteriormente, registrar los espectros FTIR de la piridina adsorbida. Como referencia se toma un espectro registrado al vacío antes de la adsorción de piridina. Antes de realizar los cálculos, la absorbancia se normaliza al peso.

Para determinar la concentración de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis se considera la absorbancia integrada de las señales alrededor de 1450 y 1545 cm^{-1} . Estas señales se relacionan con los modos vibracionales de flexión del anillo de piridina. Por un lado, la banda a 1450 cm^{-1} corresponde a la piridina coordinada a los sitios Lewis y, por otro lado, la banda a 1545 cm^{-1} , a la piridina en forma de ion piridina (PyH^+) que interacciona con los sitios ácidos

Brönsted. Para el cálculo de la concentración se ha seguido la metodología propuesta por Emeis⁶⁷, según las ecuaciones (2) y (3):

$$C(B) = 1,88A(B)R^2W^{-1} \frac{mmol}{g} \quad (2)$$

$$C(L) = 1,42A(L)R^2W^{-1} \frac{mmol}{g} \quad (3)$$

Siendo $C(B)$ y $C(L)$ la concentración de sitios ácidos de Brönsted y Lewis, respectivamente; $A(B)$ y $A(L)$ la absorbancia integrada de señales FTIR de piridina adsorbida, R el radio de la pastilla y W su peso.

3.3.7. Adsorción de N₂

La adsorción física de N₂ sirve para determinar las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. Para recoger las isotermas de adsorción de N₂, el ITQ dispone de los equipos Micromeritics ASAP2420 y TriStar 3000. Previamente a la adsorción, la muestra (20 mg) se desgasifica en condiciones de vacío a 250°C. La presión relativa (p/p^0) de trabajo para esta técnica es de 0-1 a 77 K.

Cuando un gas y la superficie de un sólido entran en contacto, se establece un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las que permanecen en fase gaseosa, el cual depende de la temperatura y la presión. En una isoterma de adsorción se representa la relación entre el volumen de moléculas adsorbidas y la presión parcial del gas a una temperatura constante. Al ajustar matemáticamente estas isotermas a distintos modelos teóricos, se puede obtener información valiosa para calcular el área superficial del sólido, así como el tamaño, la forma y la distribución de los poros.

En el presente trabajo, se ha empleado el método B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) para calcular las áreas superficiales de los catalizadores. Esta teoría se basa en la adsorción a baja temperatura de un gas inerte, generalmente N₂, en la superficie del sólido.⁶⁸ Aunque el método B.E.T se puede ver como una extensión del modelo de Langmuir, presenta la ventaja de que considera la adsorción en múltiples capas de las moléculas del gas, sin requerir que una capa se complete antes de que comience la formación de la siguiente. El modelo se puede describir usando la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p^0}}{V_m \cdot C} \quad (4)$$

Donde V es el volumen adsorbido, V_m es el volumen necesario para formar una monocapa completa, p es la presión de adsorción, p^0 la presión de vapor del gas y C una constante relacionada con la diferencia entre el calor de adsorción de las distintas monocapas.

Para obtener los valores de V_m y C se representa $p/[V(p^0-p)]$ frente a p/p^0 , generando una recta, de la cual se toman la pendiente y la ordenada en el origen. Con el volumen de la monocapa, V_m , se calcula el área superficial del material mediante la ecuación (5):

$$S = \frac{V_m \cdot \alpha_m \cdot N \cdot 10^{-18}}{22,4} \quad (5)$$

Siendo α_m el área de la molécula de nitrógeno, N el número de Avogadro y 22,4 el volumen que ocupa un mol de gas ideal en condiciones normales de P y T.

Por otro lado, las distribuciones de tamaño de los poros y los volúmenes acumulados para un tamaño de poro específico se han estimado utilizando el método B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda), basado en la ecuación de Kelvin.⁶⁹ Este procedimiento implica calcular el radio del poro a partir de la ecuación de Kelvin y representar la derivada del volumen en función del radio o el diámetro del poro (dV/dr). Esto significa que se mide la pendiente de la variación del volumen adsorbido para cada tamaño de poro calculado.

Por último, cabe comentar que el método B.J.H. ha sido aplicado a la rama de adsorción de las isothermas con el objetivo de evitar una incorrecta distribución de tamaño de poro derivada del efecto de resistencia a la tracción observado en la rama de desorción, que produce una liberación rápida de N_2 .⁷⁰

3.4. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

En el presente estudio, se han utilizado reactores autoclave con una camisa exterior de acero inoxidable para las reacciones de aromatización de compuestos furánicos derivados de biomasa. En la base del reactor se coloca un recipiente cilíndrico de poliéter-éter-cetona o PEEK reforzado con fibra de carbono, con un volumen aproximado de 12 mL. Estos equipos están dotados de un manómetro y un termopar para monitorear, respectivamente, la presión y la temperatura dentro del reactor, una válvula todo/nada para la adición de gases, una válvula de muestreo (en fase gas) y un imán agitador que se coloca en el interior del PEEK. Para alcanzar las condiciones óptimas de reacción, el reactor autoclave se coloca en una manta calefactora que se encuentra sobre una placa de agitación magnética y está equipada con un sistema de control de temperatura.

Se ha realizado el mismo procedimiento experimental para todos los experimentos catalíticos, detallado a continuación.

En la Tabla 6 se detallan las cantidades de reactivos, disolvente y catalizador utilizadas en un experimento típico, pesadas con balanza analítica dentro del PEEK del reactor. A continuación, el reactor autoclave se cierra herméticamente con la ayuda de seis tornillos hexagonales de 10 mm, y se presuriza con nitrógeno (gas inerte) hasta alcanzar una presión superior a la de trabajo, aproximadamente de 50 bares, habiendo hecho tres purgas de 5 bares previamente, con el fin de verificar la ausencia de fugas en el sistema. Después de confirmar que no hay fugas, se despresuriza el equipo y se presuriza nuevamente con el gas de reacción, en este caso etileno, hasta alcanzar la presión de operación de 30 bares (también se realizan las 3 purgas previas).

Para dar comienzo a la reacción, el sistema se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción (250°C), manteniéndose bajo agitación magnética a 1000 rpm y a temperatura constante durante 6 horas, tiempo óptimo para estas reacciones según estudios anteriores del grupo de investigación. Específicamente, se ha determinado que el inicio de la reacción o

tiempo cero se produce cuando la temperatura dentro del reactor alcanza los 240°C. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente.

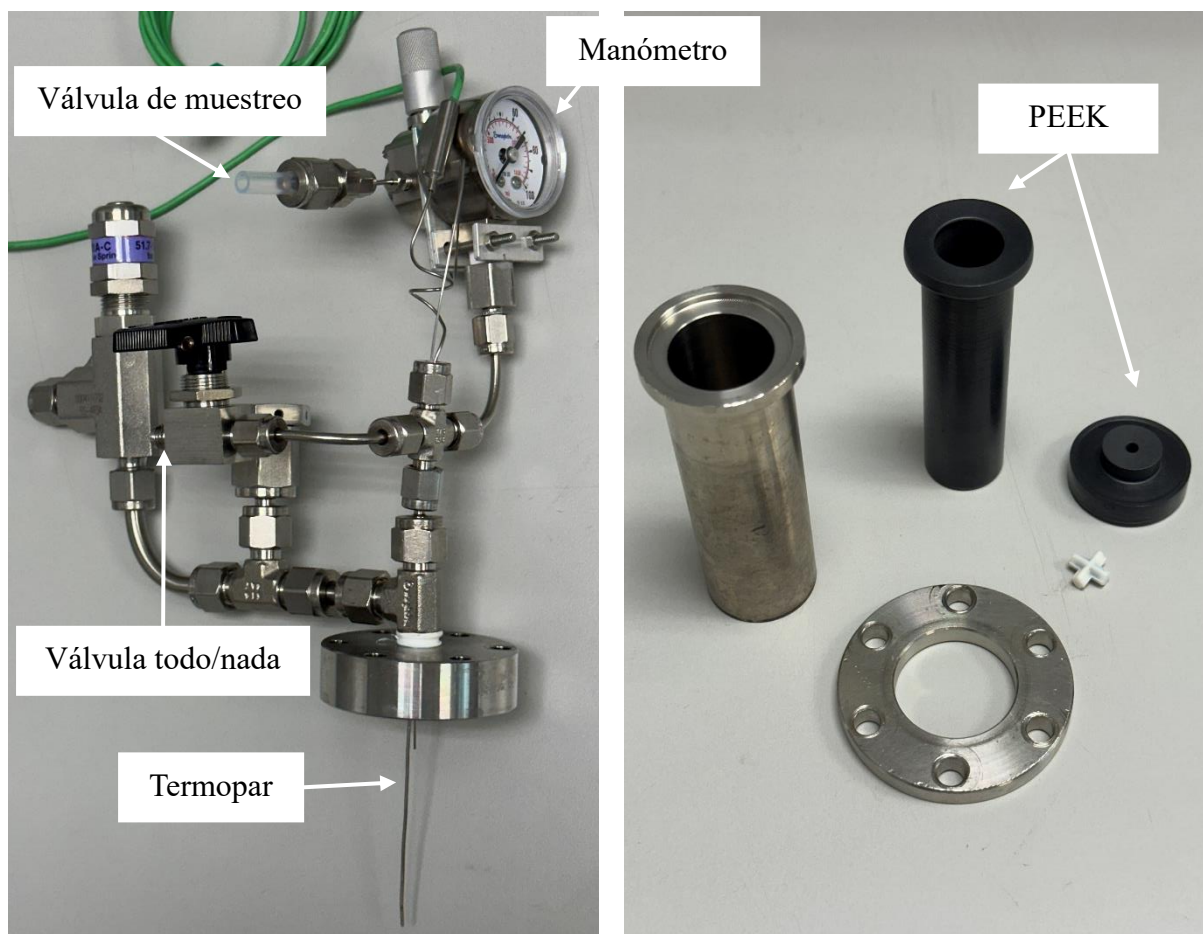


Figura 17. Componentes del reactor autoclave.

Tabla 6. Cantidades utilizadas en las reacciones estándar.

Compuesto	Masa (g)
2,5-DMF (reactivo)	0,15
1,4-Dioxano (disolvente)	3,00
Catalizador	0,15

Tabla 7. Parámetros experimentales en las reacciones de aromatización de 2,5-DMF con etileno.

Condiciones de operación	
Carga inicial etileno	30 bar
Temperatura de reacción	250°C
Agitación	1000 rpm
Tiempo de reacción	6 h

Para extraer la muestra gaseosa, la temperatura del reactor debe ser inferior a 30°C. La muestra fría se analiza mediante cromatografía gaseosa (GC). Para ello, se utiliza un cromatógrafo equipado con tres detectores: dos detectores de conductividad térmica (TCD) para cuantificar gases permanentes como CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, entre otros, además de H₂; y un detector de ionización de llama (FID) para detectar hidrocarburos más pesados.

Para la extracción de la fracción líquida se abre el reactor ya despresurizado, se retira el imán y se vierte todo el contenido del PEEK a un bote de 5 mL, el cual se centrifuga para separar el sobrenadante del catalizador. A continuación, con una jeringa de 1 mL, se toma la cantidad de sobrenadante necesaria para la preparación de la muestra líquida, se le acopla un filtro de jeringa y se procede a la preparación del vial de cromatografía. El análisis de los productos de esta fracción se realiza, también, mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo provisto de una columna capilar TBR y un detector de ionización de llama (FID). La cuantificación de los reactivos y productos intermedios se lleva a cabo mediante factores de respuesta FID, obtenidos a través de una calibración interna con n-dodecano (C₁₂H₂₆) en iso-propanol como estándar interno. Cabe comentar que para el vial cromatográfico se toman aproximadamente 0,25 g de muestra líquida y 0,80 g de la disolución de patrón interno.

Finalmente, con el objetivo de estudiar posibles depósitos de coque en el catalizador tras la reacción de aromatización y, así, cerrar los balances de carbono, se analiza la fracción sólida, previamente separada por centrifugación. Antes de realizar las medidas de análisis elemental (AE) y termogravimétrico (TG), el sólido debe estar seco, por lo que se deja expuesto al ambiente durante 24h, para que el disolvente se evapore.

3.4.1. Otros experimentos

Además de las reacciones estándar o modelo comentadas anteriormente, se han realizado otros experimentos catalíticos con el fin de extender el uso de los catalizadores basados en óxidos de wolframio y niobio con estructura tipo bronce para la obtención de compuestos aromáticos de interés a partir de distintos reactivos furánicos y distintas olefinas.

En la Tabla 8 se muestran los parámetros experimentales de dichas reacciones, basadas en los datos de la bibliografía (Exp. 1) y adaptadas a nuestras condiciones (Exp. 2).

Tabla 8. Parámetros experimentales de nuevas reacciones catalíticas.

Experimento	Compuesto	Masa (g)
1	2,5-DMF (reactivo)	0,135
	Ácido acrílico (reactivo)	0,225
	n-heptano (disolvente)	4
	Catalizador	0,15
	Condiciones de operación	30 bar N ₂ , 200°C t de reacción: 3h
2	2,5-DMF (reactivo)	0,15
	Ácido acrílico (reactivo)	0,52
	1,4-Dioxano (disolvente)	3
	Catalizador	0,15
	Condiciones de operación	30 bar N ₂ , 250°C t de reacción: 3h

Además de cambiar la olefina por el ácido acrílico y probar diferentes disolventes, se han llevado a cabo diversos experimentos en los que se han variado distintos parámetros como el tiempo de reacción (1,5h, 3h, 6h), la temperatura (200°C, 225°C, 250°C), la presión (20bar, 30bar, 40bar) y la cantidad de ácido acrílico (0,26g, 0,52g). En todos ellos se ha utilizado como catalizador la zeolita de referencia H-ZSM-5. Una vez optimizadas todas las condiciones con la zeolita, se han aplicado a nuevos experimentos con los catalizadores de WNb-O con estructura tipo bronce sintetizados en el ITQ (UPV-CSIC). Finalmente, se ha llevado a cabo otro experimento, con las condiciones escogidas como óptimas, cambiando el reactivo, de 2,5-DMF a 2-MF. En la Tabla 9 se recogen los parámetros experimentales óptimos para estos nuevos tests catalíticos.

Tabla 9. Parámetros experimentales óptimos para las reacciones de aromatización con ácido acrílico y distintos reactivos furánicos.

Compuesto	Masa (g)
2,5-DMF / 2-MF (reactivo)	0,15 / 0,128
Ácido acrílico (reactivo)	0,52
1,4-Dioxano (disolvente)	3
Catalizador	0,15
Condiciones de operación	20 bar N ₂ , 250°C t de reacción: 3h

3.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

3.5.1. Metodología analítica de la fase líquida

3.5.1.1. Preparación de la disolución de patrón interno (PI)

La cuantificación de los productos de la fracción líquida se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases (GC) utilizando el método de patrón interno. El fundamento de esta técnica implica mantener constante la concentración de un compuesto específico en todas las muestras analizadas denominado patrón. Un patrón o estándar debe cumplir una serie de requisitos como no estar presente en la muestra problema, no causar interferencias y diferenciarse claramente de los picos adyacentes.

Como se ha especificado en la sección anterior, la disolución de patrón interno contiene n-dodecano (C₁₂H₂₆, compuesto patrón) disuelto en iso-propanol (C₃H₈O) al 2% en peso. Para preparar esta disolución se han disuelto 0,363 g de n-dodecano en 17,639 g de iso-propanol en un recipiente de 30 mL. La concentración exacta de n-dodecano en la disolución estándar se calcula mediante la ecuación (6):

$$\%C_{12}H_{26} = \frac{m_{C_{12}H_{26}}}{m_{C_{12}H_{26}} + m_{C_3H_8O}} \cdot 100 \quad (6)$$

3.5.1.2. Cálculo de los factores de respuesta

El análisis de un compuesto mediante cromatografía gaseosa implica la obtención de un cromatograma con un pico específico cuya área es proporcional a la concentración del analito en la muestra. En el método de patrón interno se grafican las áreas cromatográficas del analito y del patrón interno (PI) frente a la relación entre sus concentraciones (o masas) y se ajustan los datos a una recta. El factor de respuesta corresponde a la pendiente de dicha recta y permite calcular la concentración exacta del analito a partir de las áreas cromatográficas de PI y analito y de la cantidad de PI añadido a la muestra. Por ello, los factores de respuesta se establecen para cada compuesto identificado en las mezclas de reacción.

Según la bibliografía consultada y basada en estudios anteriores del grupo de investigación del ITQ, se han identificado numerosos compuestos como posibles productos. Con el objetivo de calcular su factor de respuesta y, así, poder identificarlos y cuantificarlos en las muestras de reacción, se han analizado los compuestos recogidos en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos de interés de los compuestos participantes para el cálculo de factores de respuesta.

Compuesto	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza (%)
2-metilfurano (2-MF)	C ₅ H ₆ O	Sigma-Aldrich	99,0
Benceno	C ₆ H ₆	ABCR	99,0
2,5-dimetilfurano (2,5-DMF)	C ₆ H ₈ O	Sigma-Aldrich	99,0
1,4-dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	Sigma-Aldrich	99,8
Tolueno	C ₇ H ₈	SDS	99,0
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	Scharlab	99,8
<i>p</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	Scharlab	99,0
<i>o</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	Sigma-Aldrich	99,0
<i>i</i> -propilbenceno	C ₉ H ₁₂	Sigma-Aldrich	99,0
<i>n</i> -propilbenceno	C ₉ H ₁₂	Sigma-Aldrich	98,0
2,5-hexanodiona	C ₆ H ₁₀ O ₂	Sigma-Aldrich	99,0
1,2,3-trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	Merck Life Science	95,0
Ácido 2,5-dimetilbenzoico (DMBA)	C ₉ H ₁₀ O ₂	Merck Life Science	98,0
<i>n</i> -heptano	C ₇ H ₁₆	Sigma-Aldrich	99,0
Ácido acrílico	C ₃ H ₄ O ₂	Sigma-Aldrich	99,0

Aunque el valor del factor de respuesta es específico para cada compuesto, el cálculo del factor es el mismo para todos.

Para calcular los factores de respuesta de cada uno de los compuestos se ha empleado la siguiente ecuación:

$$FR = \frac{A_x/m_x}{A_{PI}/m_{PI}} \cdot 100 \quad (7)$$

Siendo A y m las áreas obtenidas del análisis cromatográfico y las masas, respectivamente, del analito (x) y del patrón interno (PI). El factor de respuesta corresponde al valor de la pendiente de la recta que se obtiene al representar la ratio de las áreas del analito y el patrón interno, A_x/A_{PI} frente al ratio de sus cantidades, m_x/m_{PI} .

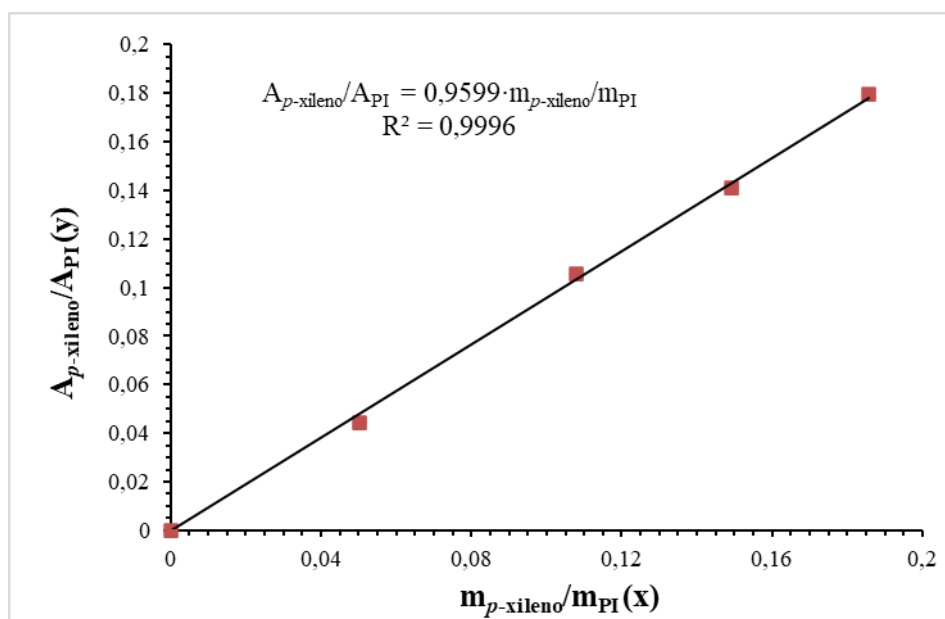


Figura 18. Recta de calibrado para la determinación del factor de respuesta del *p*-xileno.

En la Tabla 11 se muestran los factores de respuesta, calculados siguiendo el procedimiento explicado, de cada uno de los compuestos identificados como posibles productos, así como de los reactivos y el disolvente utilizado en los experimentos catalíticos.

Tabla 11. Factores de respuesta calculados en este TFM.

Compuesto	Fórmula molecular	Factor de respuesta
2-metilfurano (2-MF)	C_5H_6O	0,5303
Benceno	C_6H_6	0,8906
2,5-dimetilfurano (2,5-DMF)	C_6H_8O	0,5848
1,4-dioxano	$C_4H_8O_2$	0,3209
Compuesto	Fórmula molecular	Factor de respuesta
Tolueno	C_7H_8	0,9438
Etilbenceno	C_8H_{10}	0,9324
<i>p</i> -xileno	C_8H_{10}	0,9449
<i>o</i> -xileno	C_8H_{10}	0,9399
<i>i</i> -propilbenceno	C_9H_{12}	0,8446
<i>n</i> -propilbenceno	C_9H_{12}	0,9052
2,5-hexanodiona	$C_6H_{10}O_2$	0,4547
1,2,3-trimetilbenceno	C_9H_{12}	0,7964
Ácido 2,5-dimetilbenzoico (DMBA)	$C_9H_{10}O_2$	0,3611
<i>n</i> -heptano	C_7H_{16}	0,9448
Ácido acrílico	$C_3H_4O_2$	0,2085

3.5.1.3. Cuantificación de productos en la fracción líquida

Como ya se ha comentado en secciones anteriores, se ha realizado el análisis de los productos de reacción en la fracción líquida utilizando cromatografía gaseosa (GC). El equipo utilizado es un cromatógrafo Shimadzu GC-2010, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar TRB 624 con un diámetro interno de 0,25 mm, una longitud de 60 m y un espesor de fase de 1,4 μm . Las condiciones de operación del cromatógrafo, así como el programa de temperaturas aplicados en el análisis de muestras se detallan en las **Tabla 12** y **Tabla 13**, respectivamente.

Tabla 12. Parámetros principales del cromatógrafo de gases empleado en el análisis de muestras.

Gas portador	He
Volumen de inyección	1 μL
Temperatura de inyección	250°C
Relación de Split	60
Flujo columna	1,2 mL/min
Temperatura del detector	250°C
Flujo de aire	300 mL/min
Flujo de H₂	30 mL/min
Flujo de He adicional	29 mL/min

Tabla 13. Programa de temperaturas empleado en el análisis de muestras por GC-FID.

Rampa (°C/min)	T (°C)	t (min)	t_{total} (min)
Inicial	100	1	1
15	120	40	42,33
20	210	15	61,83

También se ha mencionado que el producto de la fracción líquida se ha cuantificado mediante el método del patrón interno, específicamente con una solución de n-dodecano al 2% en peso en iso-propanol. Así, al realizar el análisis cromatográfico de una mezcla de cantidades precisas de esta disolución estándar con una alícuota de la muestra, se obtiene un cromatograma con múltiples picos cuyas áreas se relacionan con la concentración a través del factor de respuesta.

Es posible determinar la masa del analito una vez se han identificado los picos y se ha calculado su factor de respuesta. Conociendo la masa del patrón interno y su área, se puede despejar la masa del analito (x) de la ecuación (7):

$$m_x = \frac{A_x/FR}{A_{PI}/m_{PI}} \quad (7.1)$$

Y, por trazabilidad, se pueden calcular los moles del analito presentes en la muestra líquida (ec. (9)):

$$m_{real,x} = \frac{m_{T,liquidos}}{m_{alicota}} \cdot m_x \quad (8)$$

$$n_x = \frac{m_{real,x}}{M_x} \quad (9)$$

Finalmente, cabe destacar que se ha utilizado la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para identificar los productos de reacción presentes en la fracción líquida. Esta técnica se basa en la separación de las sustancias según su distribución entre las fases móvil y estacionaria y, en su posterior fragmentación. Para identificar los compuestos se compara el patrón de fragmentación obtenido con la base de datos del equipo. El equipo empleado es un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado a un detector de espectrometría de masas Agilent 5978 N. El cromatógrafo está provisto de una columna capilar HP-5 Ultra Inert, con un diámetro interno de 0,25 mm, una longitud de 30 m y un espesor de fase de 0,25 μ m, utilizando He como gas portador a un flujo de 33,2 mL/min.

3.5.2. Metodología analítica de la fase gaseosa

El análisis de los productos gaseosos de la reacción de aromatización de compuestos furánicos con olefinas se ha realizado mediante cromatografía de gases, haciendo uso de un cromatógrafo Varian 3800-GC provisto de tres detectores:

1. Un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de H₂.
2. Un detector TCD para el análisis del resto de gases permanentes como CO y CO₂.
3. Un detector de ionización de llama (FID) para hidrocarburos C₁-C₆.

Para los detectores TCD, se han utilizado dos tamices moleculares como fases estacionarias de columnas capilares de separación: MS 5A de 1,8 m y MS 13X de 0,8 m, respectivamente. En el caso del FID, la columna capilar es de 50 m con relleno de Al₂O₃.

En este caso, también se han determinado los factores de respuesta para los productos esperados en la fracción gaseosa (Tabla 14), mediante el análisis cromatográfico (GC) de muestras que contenían concentraciones conocidas de estos gases.

Tabla 14. Factores de respuesta de los productos esperados en la fracción gaseosa.

Gas	FR
Monóxido de carbono	0,3177
Dióxido de carbono	0,3129
Metano	1,0000
Etano	0,9312
Etileno	0,8820
Propano	0,9097
Propileno	0,8975
iso-butano	0,7014
n-butano	0,7014

Tabla 14. Factores de respuesta de los productos esperados en la fracción gaseosa. (continuación)

Gas	FR
Propadieno	0,8830
1-buteno	0,8301
cis-buteno	0,8301
iso-pentano	1,0025
n-pentano	1,0025
1,3-butadieno	0,9098
Pentanos	0,8679
Benceno y otros hexanos	0,9165

Conociendo los factores de respuesta y las áreas de los picos del cromatograma, se pueden determinar las concentraciones de los productos en la fracción gaseosa, y, por ende, sus moles mediante las siguientes fórmulas:

$$\% \text{peso cromatográfico}_x = \frac{\text{Área}_x \cdot \text{FR}_x}{\sum \text{Área} \cdot \text{FR}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$\text{Fracción molar}_x = \frac{\% \text{peso cromatográfico}_x / M_x}{\sum \frac{\% \text{peso cromatográfico}_x}{M}} \quad (11)$$

$$n_x = \text{Fracción molar}_x \cdot n_{\text{gas}_T} \quad (12)$$

Para calcular los moles de gas totales (n_{gas_T}) formados durante la reacción se aplica la Ley de los Gases Ideales (ec. 13):

$$PV = nRT \quad (13)$$

Donde P es la presión final del reactor autoclave al extraer la muestra y V es el volumen libre del reactor.

3.5.3. Metodología analítica de la fase sólida

Las técnicas empleadas para analizar la fracción sólida de la reacción, es decir, el catalizador usado, han sido el Análisis Elemental y el Análisis Termogravimétrico, explicados detalladamente en la Sección 3.3. La información que proporcionan estas técnicas sirve para cerrar los balances de carbono de la reacción.

Por un lado, se ha estudiado la pérdida de peso del catalizador mediante el análisis TG, calentando el sólido hasta 800°C, haciendo uso de un instrumento NETZSCH STA 449F3. Por otro lado, el análisis elemental se ha empleado para determinar el contenido de carbono (coque) depositado en la superficie del catalizador al final de la reacción. La masa de C adherida al catalizador se puede calcular según la ecuación (14).

$$\%C = \frac{X}{X+m_{\text{cat}}} \cdot 100 \quad \rightarrow \quad X = \frac{(\%C/100) \cdot m_{\text{cat}}}{1 - (\%C/100)} \quad (14)$$

Dividiendo el resultado por la masa molecular del carbono (12 g/mol) se calculan los moles totales de C adheridos al catalizador. Es importante señalar que este método es una

simplificación que supone que toda la materia orgánica adsorbida en el catalizador es únicamente carbono.

3.5.4. Cálculos de conversión (X), selectividad (S), rendimiento (R) y balances de carbono (BC)

Cabe comentar que todos los cálculos planteados en el presente trabajo se han hecho en base al reactivo limitante en el proceso, el 2,5-DMF.

Generalmente, se define **conversión** (X_k) de un reactivo en una reacción química como la relación entre la cantidad que ha reaccionado y la cantidad inicial introducida de dicho reactante. Así, se puede expresar la conversión como:

$$X_k = \frac{n_{k_0} - n_k}{n_{k_0}} \cdot 100 \quad (15)$$

Siendo n_{k_0} los moles iniciales del reactivo limitante y n_k los moles de dicha especie al final de la reacción. El número de moles que han reaccionado se calcula como la diferencia entre los iniciales y los finales.

Por otro lado, la **selectividad** (S_j) de un producto en una reacción se entiende como la relación entre los moles de producto formado y los moles efectivos reaccionados del reactivo limitante. Es un concepto que generalmente se utiliza únicamente en sistemas de reacciones múltiples. Se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$S_j = \frac{n_j \text{ formados}}{n_k \text{ reaccionados}} \cdot 100 = \frac{n_j}{n_{k_0} - n_k} \cdot 100 \quad (16)$$

Donde k es el reactivo a partir del cual se obtiene el producto j , además de otros subproductos.

Otro indicador del correcto desarrollo de las reacciones es el **rendimiento** (R_j) de un producto. Este va referido a un reactivo determinado, generalmente, el reactivo limitante, que, en este caso, es el 2,5-DMF, como ya se ha indicado anteriormente. De esta manera, se puede expresar como:

$$R_j = \frac{n_j}{n_{k_0}} \cdot 100 \quad (17)$$

Finalmente, el **balance molar de carbono** (BC) para cada una de las fracciones analizadas (líquida, gaseosa y sólida) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$BC_i = \frac{n_{f,i}}{n_0} \cdot 100 \quad (18)$$

Siendo el subíndice i la fracción a la que se aplica el balance, $n_{f,i}$ el número total de moles de productos de dicha fracción, y n_0 el número total de moles introducidos inicialmente, que es el mismo para todas las fracciones. El número de moles de C en la fracción sólida se ha calculado según la ecuación (14). En cambio, tanto para la fracción líquida como para la gaseosa, los moles de cada compuesto se han multiplicado por el número de átomos de C de la molécula.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha señalado anteriormente, el presente trabajo se ha centrado en estudiar el proceso catalítico de ciclo-adición de Diels-Alder de compuestos furánicos derivados de biomasa (2,5-DMF y 2-MF) con olefinas de cadena corta (etileno y ácido acrílico) usando catalizadores sólidos ácidos. Los catalizadores empleados han sido la zeolita H-ZSM-5 (como catalizador de referencia) y óxidos metálicos de WNb-O con estructura tipo bronce desarrollados en el Instituto de Tecnología Química, ITQ (UPV-CSIC). En esta sección se presentan, analizan y explican los resultados obtenidos tanto de la caracterización de los catalizadores como de los experimentos catalíticos realizados.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1. Zeolita H-ZSM-5

Para las reacciones de aromatización estándar o modelo se ha empleado una zeolita ácida comercial como catalizador de referencia, en particular, la zeolita H-ZSM-5. Se trata de un aluminosilicato cristalino microporoso, es decir, de poro relativamente pequeño ($\approx 5,5\text{Å}$), con una estructura tridimensional tipo MFI, que puede imponer ciertas restricciones a la difusión de moléculas de tamaño medio. Tanto el código comercial, como el área superficial de la zeolita y su relación molar Si/Al han sido facilitados por el fabricante; no obstante, estos datos también se han determinado en el Instituto de Tecnología Química, ITQ (UPV-CSIC).

Tabla 15. Caracterización de la zeolita H-ZSM-5.

Código	Área superficial (m ² /g) ^a	Relación molar Si/Al ^a	Área superficial (m ² /g) ^b	Relación molar Si/Al ^c
CBV 3024E	405	15	372	14

^a Proporcionado por el fabricante.

^b Calculado a partir de isothermas de N₂ mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller).

^c Determinado por análisis ICP.

4.1.2. Óxidos metálicos de WNb-O con estructura tipo bronce

En la Tabla 16 se recogen las principales características texturales y fisicoquímicas de los catalizadores de tipo bronce de W-Nb sintetizados por vía hidrotermal.

Tabla 16. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos mixtos de WNb-O.

Catalizador	Relación Nb/(W+Nb) ^a	Área superficial (m ² /g) ^b	Tamaño medio de los poros (nm) ^c	Volumen medio de los poros (cm ³ /g) ^c	Concentración de sitios ácidos (μmol _{py} /g) ^d
W _{0,9} Nb _{0,1} O _x	0,10	27	11,6	0,052	30,0
W _{0,7} Nb _{0,3} O _x	0,29	38	11,1	0,050	29,7

^a Obtenido por EDX.

^b Calculado a partir de isothermas de N₂ mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller).

^c Calculado a partir de isothermas de N₂ según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH).

^d Obtenido por FTIR con adsorción/desorción de piridina.

Comparando los valores del área superficial, determinada a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, se observa un aumento de ésta al incrementar la concentración de Nb en el óxido mixto WNb-O. Sin embargo, tanto el tamaño de poro, como la concentración de sitios ácidos en la superficie por gramo de catalizador son similares, alrededor de 11 nm y 30 $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}$, respectivamente.

Las características estructurales de los catalizadores del tipo WNb-O se describen mediante los patrones de difracción de rayos X (Figura 19). Las líneas de difracción de la muestra sin niobio (Figura 19, patrón a), es decir, WO_3 , son características del bronce de tungsteno hexagonal, correspondiente a la fase *h*- WO_3 del óxido de tungsteno (JCPDS: 01-85-2459). Este material bien ordenado se caracteriza, por un lado, por tener vértices que comparten octaedros WO_6 a lo largo de las tres direcciones cristalográficas; y, por otro lado, por la presencia de canales trigonales y hexagonales a lo largo del eje *c*, es decir, a lo largo de la dirección [001].⁷¹ Comparando los patrones de DRX que van de b a h en la Figura 19, se puede observar que la sustitución de W por Nb provoca algunos cambios en los picos de difracción, indicador de algunas modificaciones estructurales. Concretamente, al incrementar el contenido de Nb en los óxidos, disminuye la intensidad de las líneas de difracción con índices de Miller *h* y/o *k* $\neq 0$.

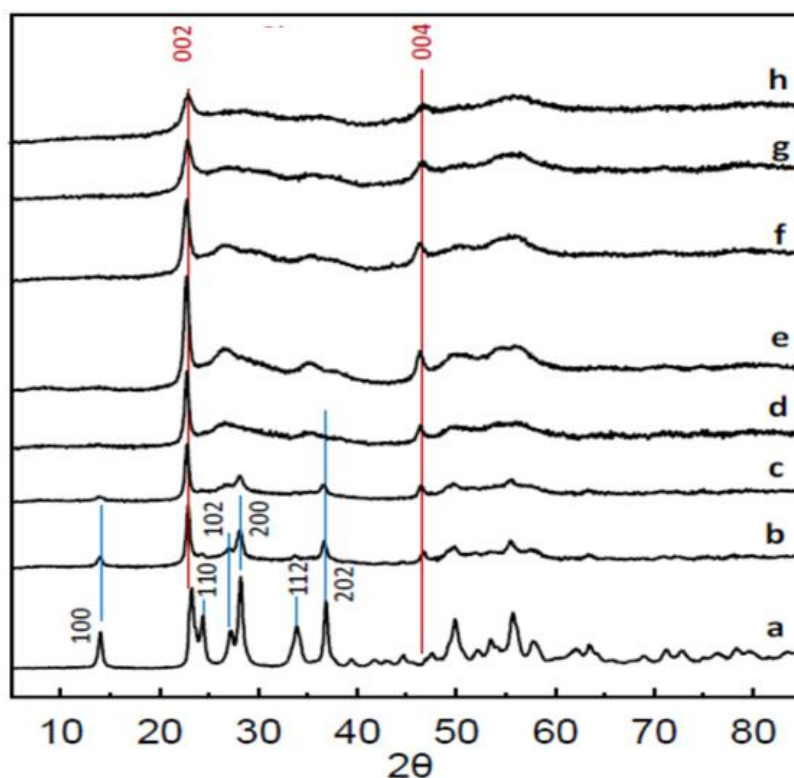


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de óxidos mixtos del tipo WNb-O. a) W-1 (HTB); b) $\text{W}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_x$; c) $\text{W}_{0,6}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_x$; d) $\text{W}_{0,47}\text{Nb}_{0,53}\text{O}_x$; e) $\text{W}_{0,38}\text{Nb}_{0,62}\text{O}_x$; f) $\text{W}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_x$; g) $\text{W}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_x$; h) Nb-1 (PC).⁶⁰

4.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA AROMATIZACIÓN DE COMPUESTOS FURÁNICOS

4.2.1. Reacción de aromatización del 2,5-dimetilfurano con etileno con un catalizador sólido ácido de referencia (zeolita H-ZSM-5).

Anteriormente, se ha comentado que la biomasa es una materia prima que tiene el potencial de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles para la producción de hidrocarburos aromáticos, a partir de moléculas plataforma como los furanos. A su vez, estos se pueden obtener de las fracciones de celulosa y hemicelulosa de las plantas. Este trabajo de fin de máster se ha enfocado, principalmente, en la producción de *para*-xileno, que se obtiene a través de reacciones en tándem que implican la aromatización deshidratante del producto de condensación de Diels-Alder entre 2,5-DMF y el etileno.

Para estudiar la factibilidad y reproducibilidad del proceso catalítico de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF con etileno, ha sido necesario establecer una reacción de referencia. Para ello, se ha empleado como catalizador una zeolita comercial, la H-ZSM-5, con una relación molar Si/Al de 14 según el análisis ICP realizado en el ITQ. Así, se ha llevado a cabo un estudio cinético de la reacción estándar con reacciones individuales para cada tiempo de reacción y por duplicado, es decir, en dos reactores autoclave (descritos en la sección 3.4), para corroborar la reproducibilidad de los resultados y así poder usar indistintamente cualquiera de los dos reactores para los diferentes experimentos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en todas las reacciones realizadas con el catalizador de referencia. En todos los casos las condiciones de operación han sido las siguientes: 0,15 g de 2,5-DMF, 3 g de 1,4-dioxano (disolvente), 0,15 g de zeolita H-ZSM-5, 30 bar de presión de etileno, a 250°C y con una agitación de 1000 rpm.

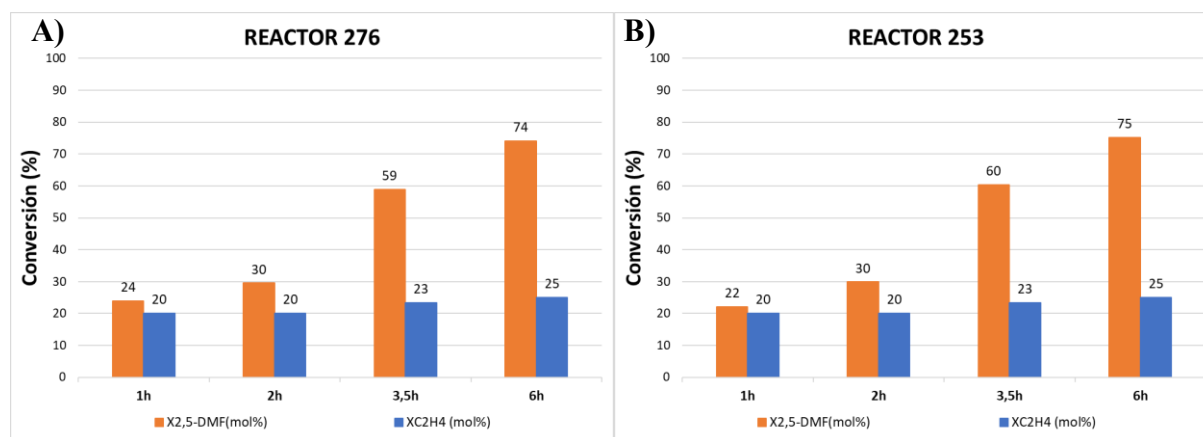


Figura 20. Resultados de conversión del 2,5-DMF y etileno en la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253.

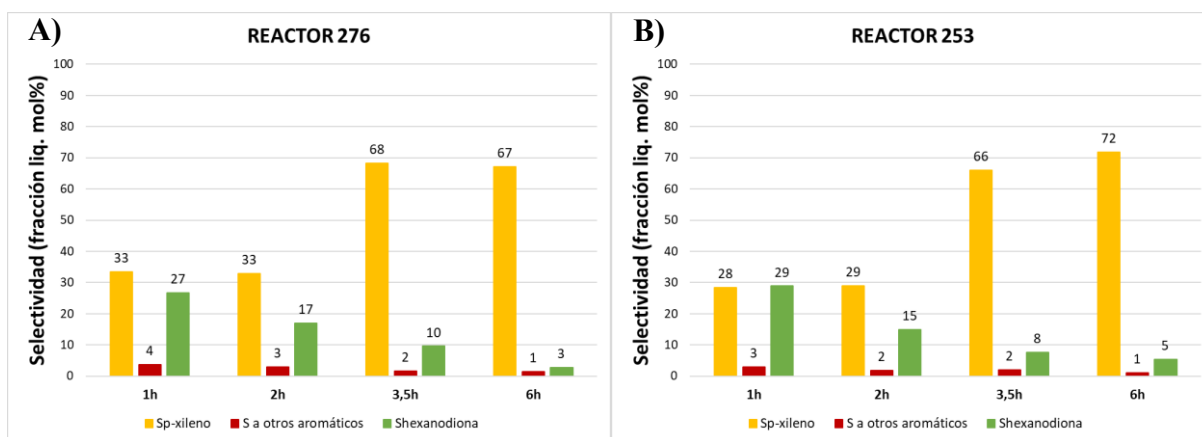


Figura 21. Resultados de selectividad a distintos productos para la reacción de aromatización de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253.

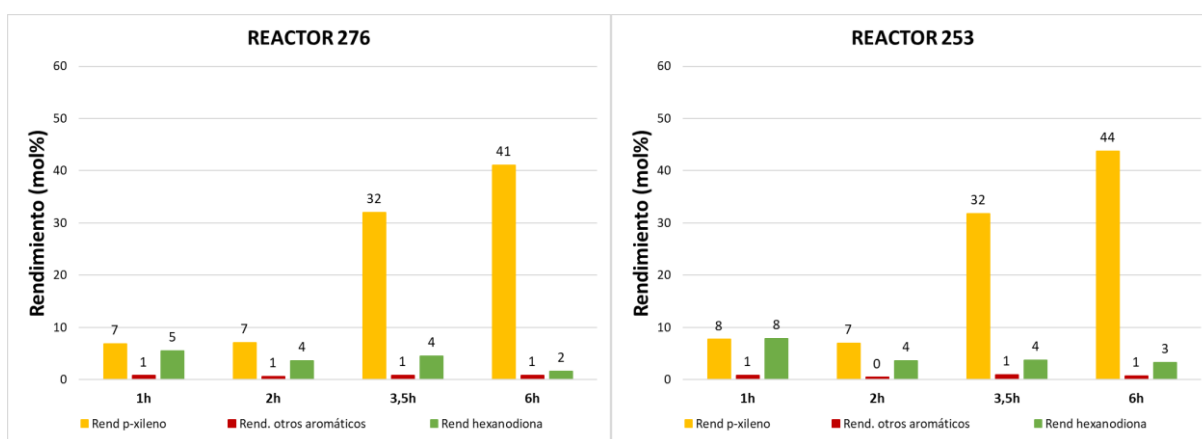


Figura 22. Rendimiento a distintos productos de la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253.

Como se puede observar en las Figuras 20-22, los resultados obtenidos con la zeolita H-ZSM-5 son bastante reproducibles en nuestros sistemas de reacción, lo que hace posible el uso de ambos reactores indistintamente. Además, los resultados para el tiempo de reacción de 6h coinciden con los datos previamente reportados por el equipo de investigación⁷². No obstante, cabe destacar que algunos resultados se han desviado de la tendencia aparente. Por ejemplo, si tomamos los resultados a 1h y 2h, se observa que la selectividad y el rendimiento son prácticamente iguales, en lugar de presentar un pequeño y esperado aumento de estos valores a las 2h de reacción, tendencia que luego se observa para los tiempos más largos de reacción (a 3,5h y 6h, respectivamente). Esto puede ser debido a una calcinación ineficiente de la zeolita, que puede haber alterado la distribución de los sitios ácidos en el catalizador, afectando, así, a la selectividad y el rendimiento de los productos obtenidos.

En la Figura 23 se muestran los balances de carbono calculados para los experimentos catalíticos realizados con el catalizador de referencia (H-ZSM-5), todos superiores al 80%. Estos valores son bastante buenos comparados con algunos pocos datos encontrados en literatura (lo cual no es común dado que no suelen informarse). La principal causa por la que los balances de carbono no son del 100%, puede deberse a la formación de oligómeros durante la reacción, presentes en la fase líquida y no detectables por cromatografía gaseosa. En vista de estos resultados, podemos afirmar que la actividad catalítica del catalizador de referencia (zeolita H-ZSM-5) es aceptable o buena, con un rendimiento a *p*-xileno entre 41-44% y, lo más importante, los experimentos y resultados catalíticos son totalmente reproducibles en nuestro sistema de reacción.

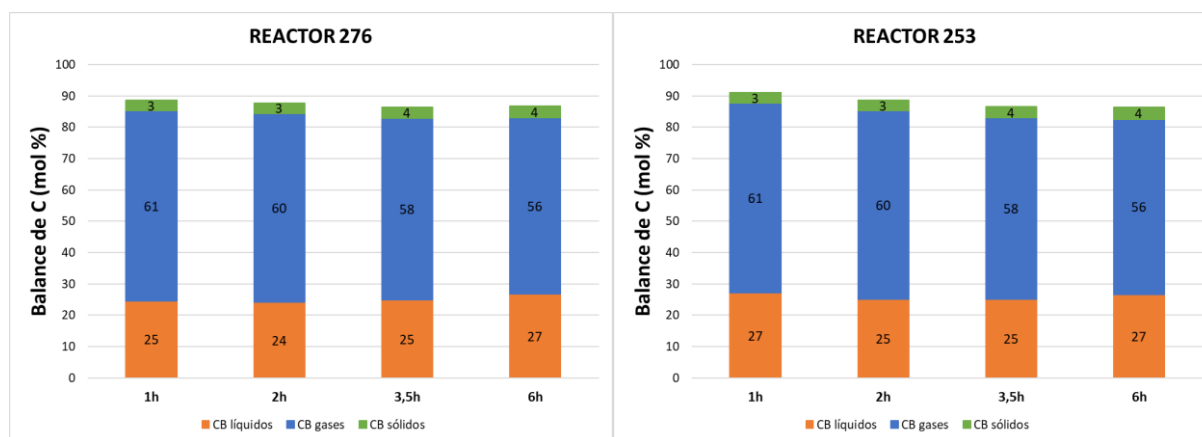


Figura 23. Resultados de balance de carbono de las distintas fases obtenidas tras la reacción de aromatización del 2,5-DMF (0,15 g) y C_2H_4 (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253. *El balance de carbono de la fracción sólida se ha determinado mediante análisis elemental (sección 3.3.4).

4.2.2. Resultados con óxidos metálicos de W-Nb

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos principales de este trabajo ha sido estudiar la actividad catalítica en la reacción de aromatización de 2,5-DMF y etileno de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de W y Nb con estructura del tipo bronce.

Gracias a la posibilidad de ajustar sus propiedades ácidas, los materiales catalíticos con composiciones WNb-O se presentan como sistemas altamente prometedores para aplicaciones catalíticas,⁷³ donde una relación específica de sitios ácidos de Brønsted y Lewis es crucial para optimizar el rendimiento catalítico. Dado que estos materiales ofrecen una combinación adecuada de sitios ácidos de Brønsted y Lewis, se ha investigado la actividad catalítica de estos materiales de tipo bronce con diferente contenido de Nb, para determinar la composición óptima en la reacción objeto de estudio. En concreto, y en base a estudios previos realizados en el grupo de investigación del ITQ, se han escogido para este trabajo dos materiales WNb-O con distinta composición, a saber: $W_{0,9}Nb_{0,1}O_x$ y $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$.

Para comprobar la factibilidad y reproducibilidad de los resultados, se ha llevado a cabo un estudio cinético de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y etileno con el catalizador $W_{0,9}Nb_{0,1}O_x$ a distintos tiempos de reacción y utilizando dos reactores. Como cabía esperar y al

igual que en caso de la zeolita H-ZSM-5, los resultados catalíticos obtenidos han sido reproducibles.

Las Figuras 24-27 muestran los resultados obtenidos de la actividad catalítica y balance de carbono de los dos materiales $W_{0,9}Nb_{0,1}O_x$ y $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$ en comparación con el catalizador de referencia (zeolita H-ZSM-5), siendo las condiciones de operación las siguientes: 0,15 g de catalizador, 0,15g 2,5-DMF, 30 bar de presión de etileno, 3,00 g de 1,4-dioxano como disolvente, a 250°C, 1000 rpm, durante 6h.

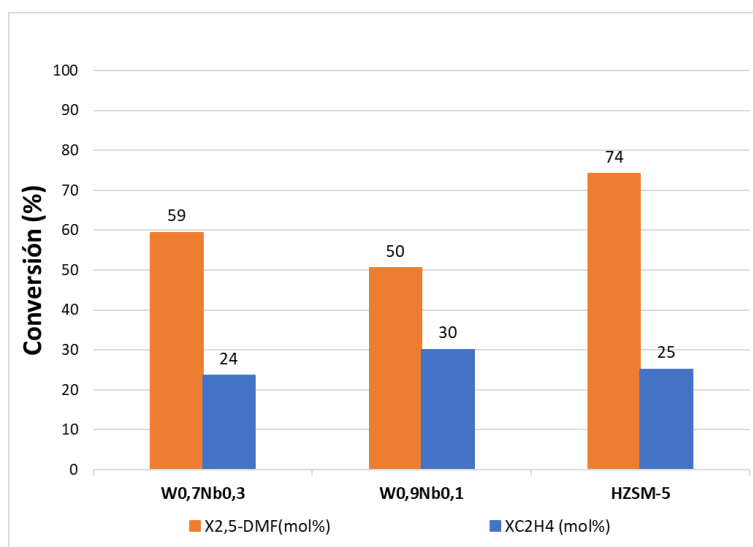


Figura 24. Resultados de conversión de reactivos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y etileno sobre catalizadores WNb-O (con distintas composiciones). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y C_2H_4 (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h. *Se ha tomado como referencia el valor obtenido para la misma reacción y en las mismas condiciones con la zeolita H-ZSM-5 (0,15 g).

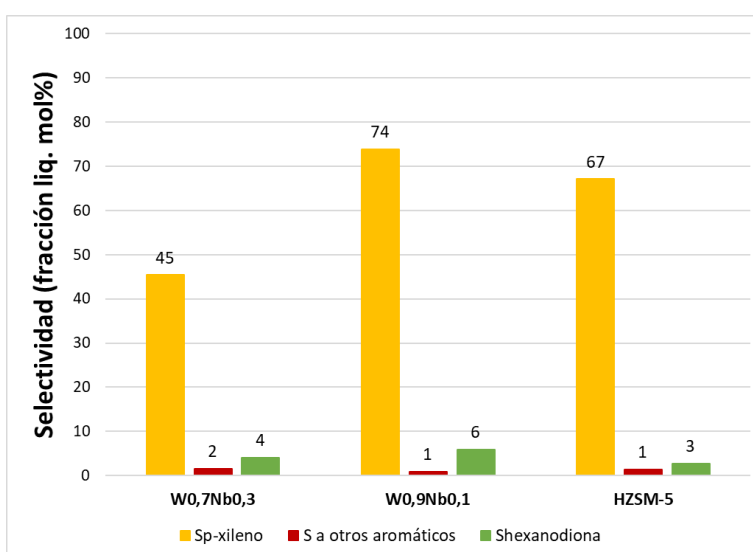


Figura 25. Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización de 2,5-DMF (0,15 g) y C_2H_4 (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h, sobre catalizadores WNb-O (0,15g) con distintas composiciones.

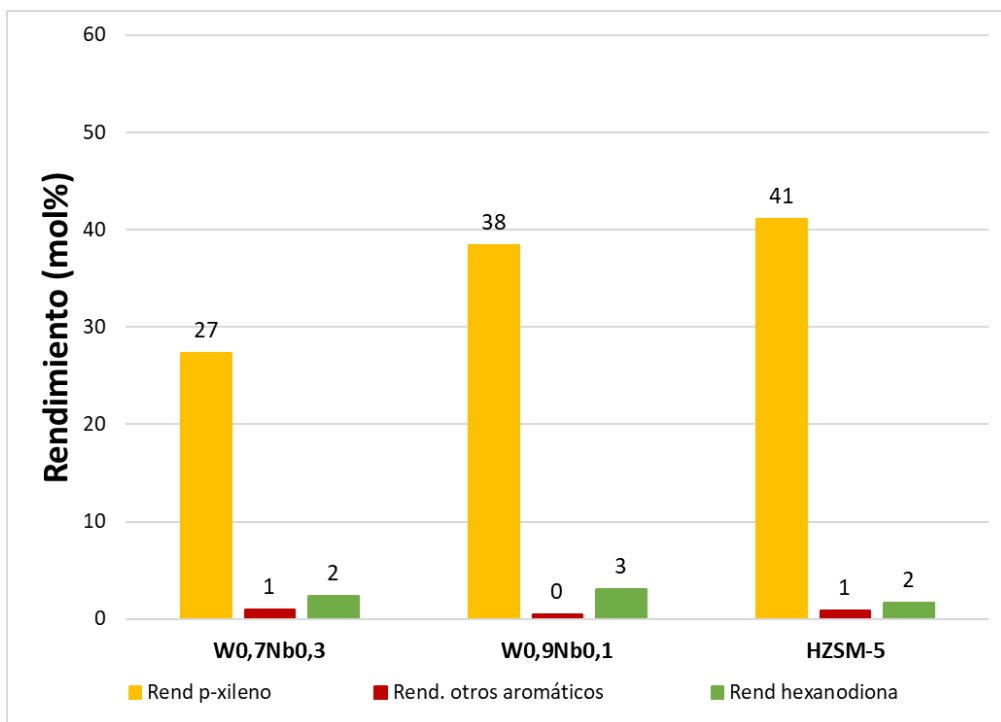


Figura 26. Rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h, sobre catalizadores WNb-O (0,15g) con distintas composiciones.

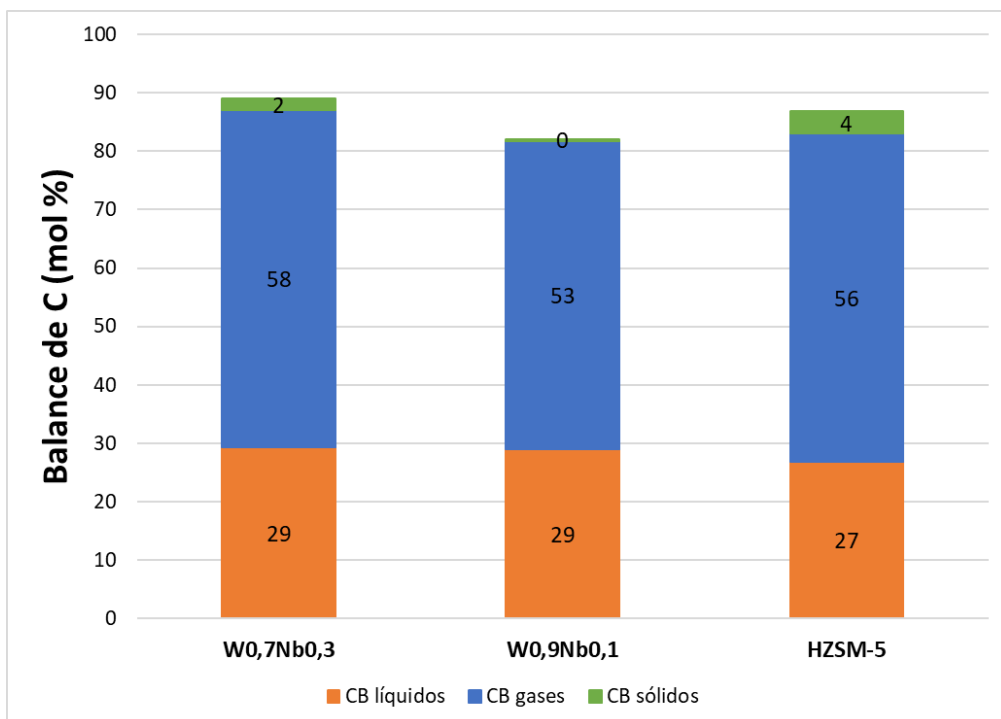


Figura 27. Balance de carbono obtenido para distintas fases tras la reacción de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h, sobre catalizadores WNb-O (0,15g) con distintas composiciones. *El balance de carbono de la fracción sólida se ha determinado mediante análisis elemental (sección 3.3.4).

A partir de los resultados experimentales mostrados en las Figuras 24 y 25, se puede concluir que, aunque la conversión del 2,5-DMF es ligeramente mayor con el catalizador $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$ (59%), lo cual está relacionado directamente con su mayor acidez, el catalizador que tiene una relación Nb/(Nb+W) de 0,1 exhibe la mayor selectividad hacia el *p*-xileno (74%). Estos resultados sugieren que el catalizador con composición $W_{0,9}Nb_{0,1}O_x$ es el más adecuado de los óxidos metálicos mixtos del tipo WNb-O para lograr un buen rendimiento de *p*-xileno bajo estas condiciones de reacción.

No obstante, al comparar el comportamiento de este catalizador con la zeolita de referencia H-ZSM-5, esta presenta una mayor conversión del 2,5-DMF (74%), aunque una menor selectividad hacia el producto deseado (67%), obteniéndose unos rendimientos a *p*-xileno muy similares para ambos catalizadores. Si bien se esperaba que la selectividad y el rendimiento a *p*-xileno de los óxidos de WNb-O fuera algo mayor que con la zeolita, según los datos anteriores del grupo de investigación, los resultados obtenidos son comparables a los de la zeolita, son altamente reproducibles y, sobre todo, tienen posibilidad de mejora. Uno de los factores que puede explicar la mayor selectividad de los óxidos de WNb-O frente a la zeolita es la acidez de esta última, la cual posee predominantemente sitios ácidos Brønsted, a diferencia de los óxidos mixtos, que, dependiendo del contenido de Nb presente en el catalizador, presentan una combinación de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis.

En la Figura 26 se recogen los rendimientos a productos obtenidos en la reacción de aromatización con óxidos metálicos WNb-O. Como ya se ha indicado anteriormente, los rendimientos de reacción están calculados en base al 2,5-DMF, reactivo limitante. Los rendimientos rondan entorno al 30-40%, siendo mayor para el óxido $W_{0,9}Nb_{0,1}O_x$. Aunque no son valores excesivamente altos, se pueden considerar unos resultados bastante favorables y con margen de mejora. Así, con la finalidad de estudiar más a fondo este proceso e intentar maximizar los rendimientos a *p*-xileno o incluso producir otros compuestos aromáticos de interés a partir de furánicos, se han llevado a cabo una serie de nuevos experimentos catalíticos.

Los balances de carbono de cada una de las fracciones analizadas se muestran en la Figura 27. Como se puede observar, en ninguno de los experimentos catalíticos se alcanza un balance de carbono del 100%. La causa principal, como ya se ha comentado, podría ser la formación durante el proceso de oligómeros de alto peso molecular presentes en la mezcla de reacción y que no se pueden detectar por cromatografía gaseosa.

4.2.3. Reacción de aromatización de 2,5-dimetilfurano con ácido acrílico. Estudio de condiciones de reacción.

Con el fin de estudiar más en profundidad el proceso de aromatización y, además, extender el uso de los catalizadores basados en óxidos de wolframio y niobio con estructura tipo bronce para la obtención de compuestos aromáticos de interés a partir de distintos reactivos furánicos y distintas olefinas, se ha propuesto una ruta alternativa para la producción sostenible de *p*-xileno a partir de 2,5-DMF sustituyendo el etileno por ácido acrílico (AA) como dienófilo.

Rara vez se ha descrito la síntesis de *p*-xileno utilizando esta ruta, ya que conlleva un paso adicional de eliminación de los intermedios, para finalmente obtener *p*-xileno. A pesar de ello, esta síntesis se plantea como una potencial ruta sostenible de valorización de 2,5-DMF y

AA, ambos derivados de la biomasa. Además, no sólo se obtiene *p*-xileno, sino también ácido 2,5-dimetilbenzoico (DMBA) como principales productos en fase líquida⁷⁴, de gran interés por ser precursores del ácido tert-ftálico, crucial para la producción de polímeros como el PET, además de recubrimientos, colorantes, refuerzo de octanaje, etc.³⁰

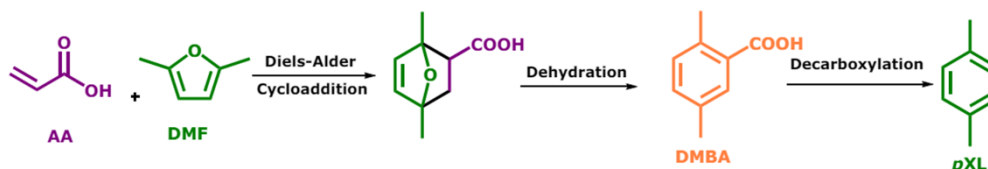


Figura 28. Síntesis de *p*-xileno y DMBA propuesta a partir de 2,5-DMF y ácido acrílico.⁷⁴

A continuación, se muestran los resultados de los primeros experimentos catalíticos de esta nueva ruta, empleando el catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5) y diferentes condiciones de operación basadas en los datos bibliográficos⁷⁴ (Tabla 8, Exp. 1) y adaptadas a nuestras condiciones de reacción descritas en la sección anterior (Tabla 8, Exp. 2).

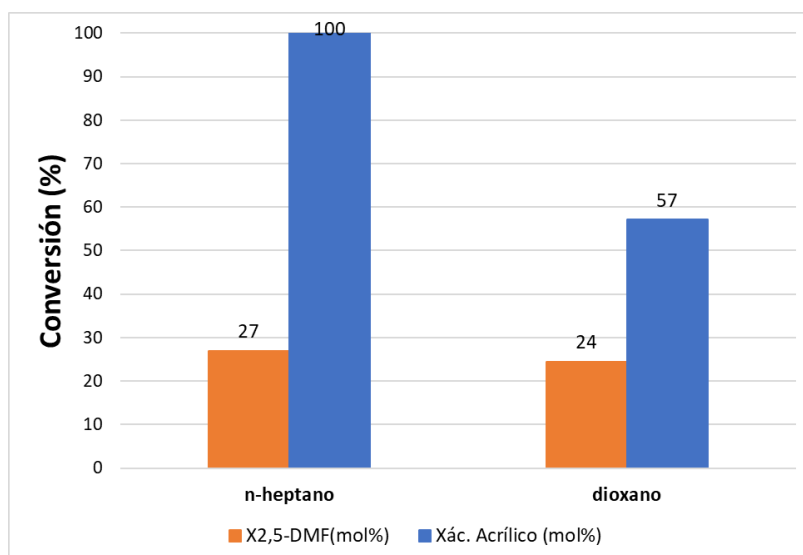


Figura 29. Resultados de conversión del 2,5-DMF y ácido acrílico en la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, durante 3h.

La conversión del 2,5-DMF es similar en ambos casos, en cambio, el ácido acrílico parece convertirse totalmente cuando el n-heptano es usado como disolvente. No obstante, si nos fijamos en el balance de carbono (Figura 30) calculado para el uso de n-heptano, podemos observar que tiene un valor aproximado del 63%, indicador de que durante la reacción se han producido muchos productos no detectados o de que la misma no ha funcionado correctamente. Después de un estudio exhaustivo y de distintas pruebas experimentales (análisis GC de la mezcla inicial de reacción, análisis GC de la mezcla tras la reacción, pruebas de solubilidad, etc.), se ha concluido que el ácido acrílico no es totalmente soluble en n-heptano, por lo que se descartó el uso de n-heptano como disolvente.

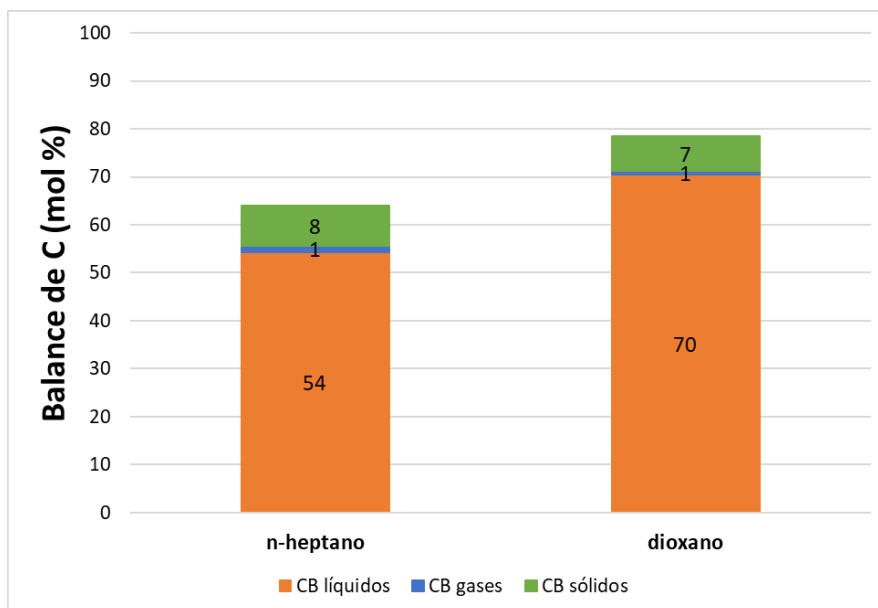


Figura 30. Balance de carbono calculado para las distintas fases obtenidas tras la reacción del 2,5-DMF y ácido acrílico sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C, con agitación de 1000 rpm, durante 3h.

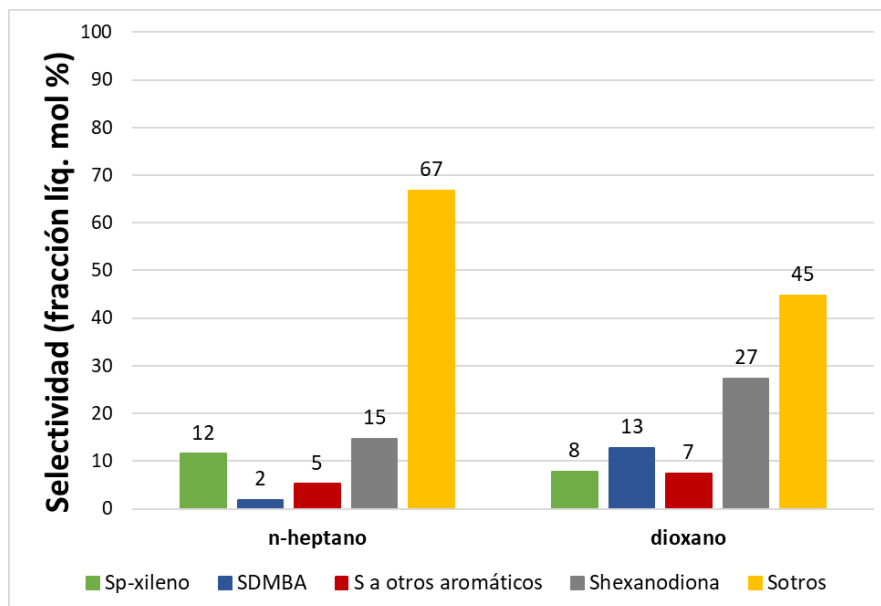


Figura 31. Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, durante 3h.

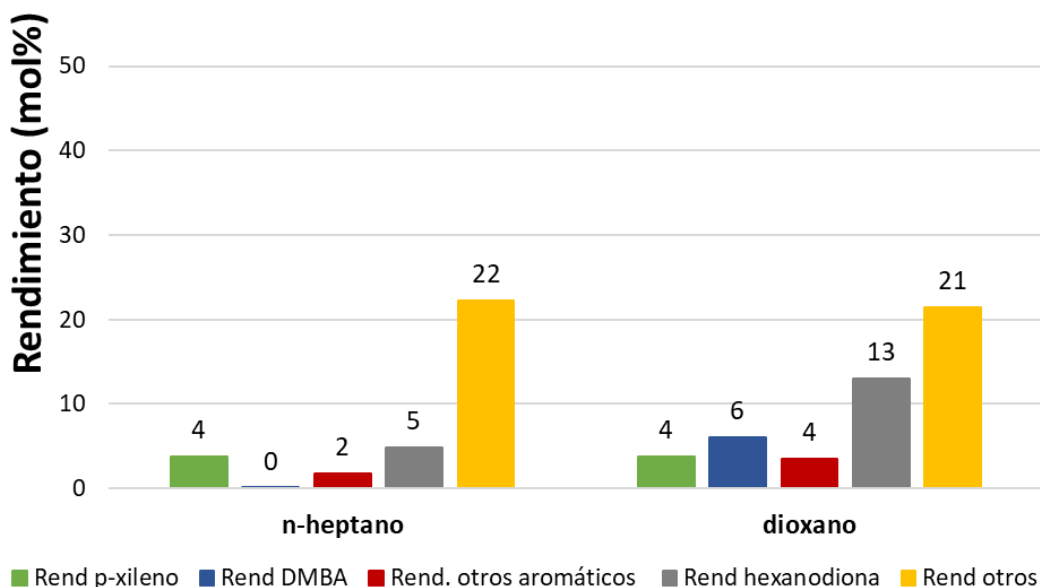


Figura 32. Rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y ácido acrílico sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C, con agitación de 1000 rpm, durante 3h.

En relación con los resultados de selectividad a *p*-xileno y a DMBA, en estas condiciones, son más bien bajos, y, por ende, también lo son los rendimientos. Por otro lado, tanto en la selectividad como en los rendimientos, se observa un alto valor para “otros productos”. Se ha utilizado la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para identificar algunos de los productos de reacción presentes en la fracción líquida y se ha determinado que una parte significativa de estos “otros productos” son resultado de la esterificación entre el ácido acrílico y el dioxano o de la propia polimerización del ácido acrílico. Un ejemplo es el éster 2-hidroxietil-2-propenoato (Figura 33).

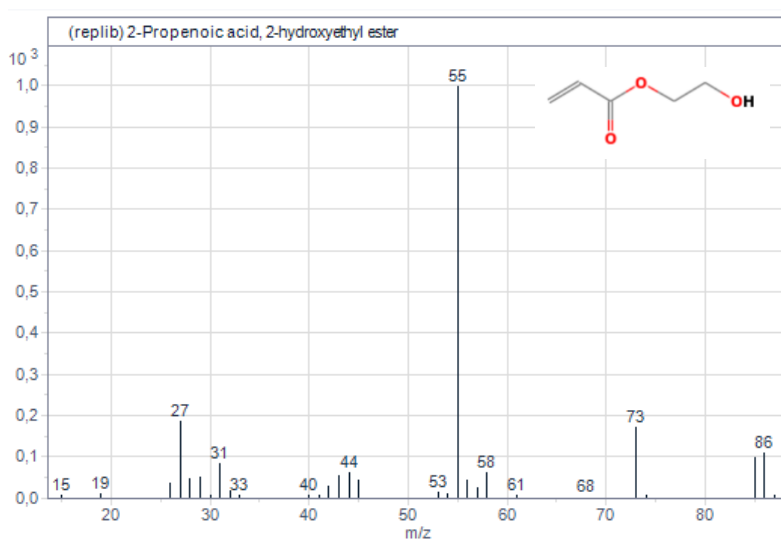


Figura 33. Patrón de fragmentación del éster 2-hidroxietil-2-propenoato obtenido por análisis cromatográfico GC-MS.

4.2.4. Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función del tiempo de reacción.

Una vez se ha optado por el 1,4-dioxano como disolvente para la reacción de aromatización del 2,5-DMF con ácido acrílico, se han llevado a cabo diversos experimentos en los que se han variado distintos parámetros con el fin de optimizar las condiciones de reacción y maximizar los rendimientos a los productos deseados. El primer parámetro que se ha ajustado es el tiempo de reacción. En las Figuras 34-37 se muestran los resultados de estos experimentos.

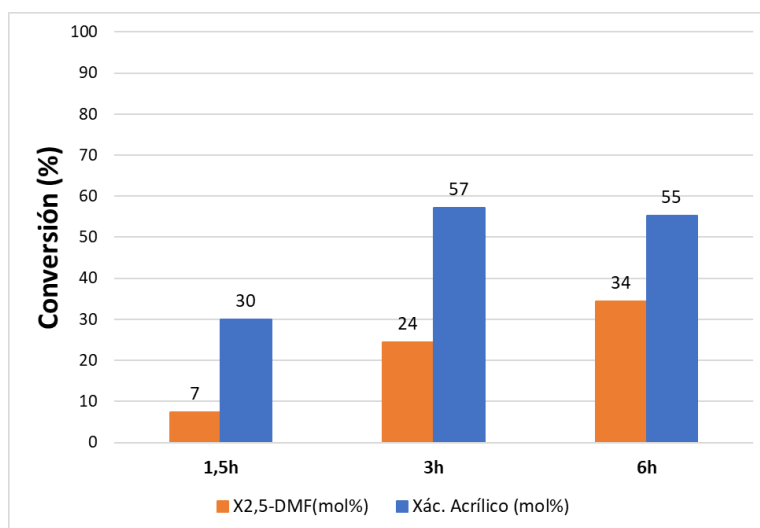


Figura 34. Resultados de conversión en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción.

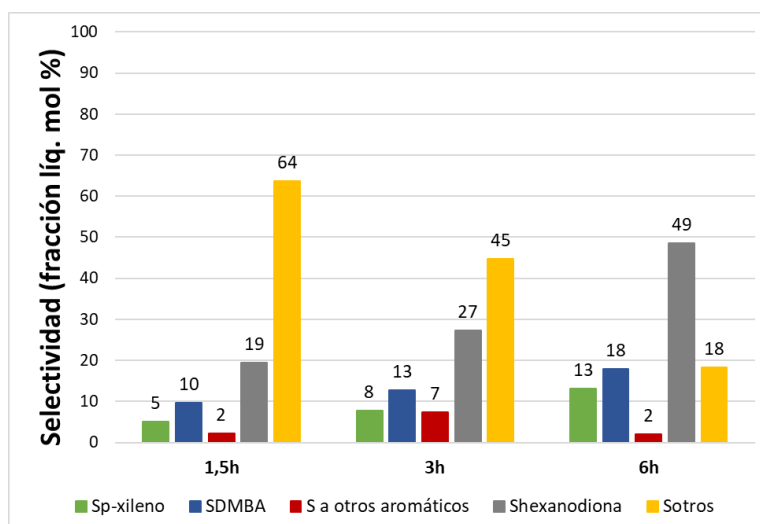


Figura 35. Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción.

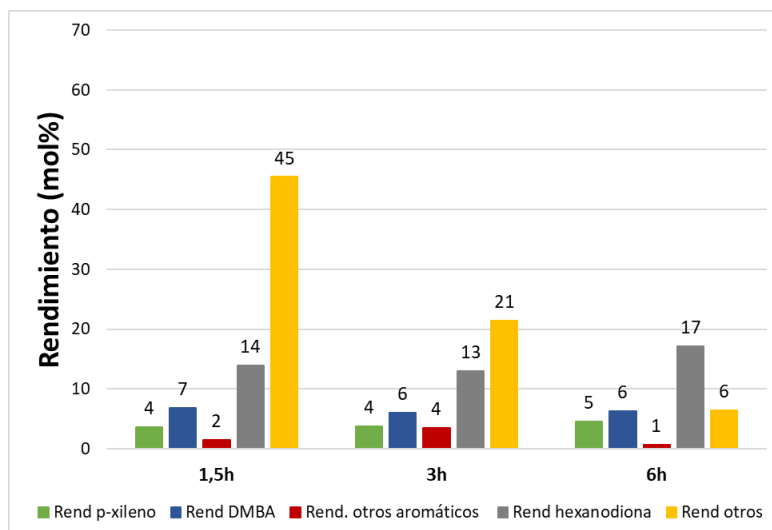


Figura 36. Rendimientos a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción.

Si se observan los resultados de conversión de 2,5-DMF y AA y la selectividad a los productos deseados (*p*-xileno y DMBA), se puede identificar una tendencia lineal que incrementa ligeramente con el tiempo de reacción. No obstante, para 1,5 y 3h, la conversión del AA y la selectividad hacia otros productos es muy elevada, lo que sugiere se ha estado polimerizando o reaccionando con el dioxano, dándose la reacción de esterificación. A las 6h, los resultados de selectividad y rendimiento a *p*-xileno y DMBA presenta los valores más elevados, aunque este aumento no es demasiado significativo. No obstante, también destaca el resultado de selectividad a la 2,5-hexanodiona, producto secundario no deseado de la reacción de aromatización por la apertura del anillo, indicativo de que las condiciones de reacción son, en este caso, más problemáticas para evitar la apertura no deseada del anillo.

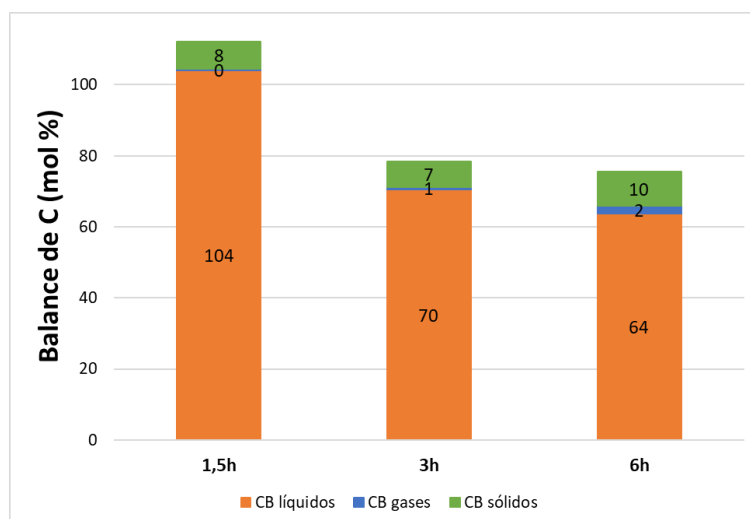


Figura 37. Balance de carbono calculado para las distintas fases tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción.

En cuanto a los balances de carbono, observamos que a 1,5h es superior al 100% y esto puede deberse a un ajuste erróneo de alguno de los factores de respuesta de los compuestos estudiados, que afecta al cálculo. Por otro lado, a 3h y 6h, los balances de carbono se encuentran alrededor del 80% y se puede deber a la falta de análisis de algunos oligómeros presentes en la disolución no detectables por cromatografía gaseosa.

Así, teniendo en cuenta todos los resultados experimentales obtenidos a diferentes tiempos de reacción, se opta por seleccionar el tiempo de reacción de 3h para continuar con el estudio. Por un lado, a pesar de que la conversión del 2,5-DMF presenta un incremento con el tiempo de reacción y continúa aumentando después de las 3h (Figura 34), la conversión del AA parece alcanzar su máximo a las 3h de reacción. Por otro lado, y desde el punto de vista de la selectividad a los productos, aunque a tiempos más largos se ve un aumento en la selectividad a *p*-xileno y DMBA, también aumenta de manera notoria la producción de 2,5-hexanodiona, mientras que el balance de carbono disminuye simultáneamente. Estos datos indican que a mayores tiempos de reacción se favorecen reacciones consecutivas no deseadas que generan oligómeros y productos que disminuyen el rendimiento a los productos deseados. Finalmente, un tiempo de reacción de 3h se alinea mejor con los principios de sostenibilidad económica, ambiental y operativa. Un tiempo de reacción más corto reduce significativamente el gasto energético, además de hacerlo más viable desde el punto de vista de la productividad industrial y la capacidad de adaptación a la demanda del mercado, asegurando una mayor flexibilidad y sostenibilidad en el contexto de la producción a gran escala.

4.2.5. Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función de la temperatura.

Una vez seleccionado el tiempo de reacción, se ha analizado la influencia de la temperatura en la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF y AA sobre el catalizador de referencia (zeolita H-ZSM-5). Adicionalmente a la temperatura mencionada en los experimentos anteriores (250°C), se han estudiado dos temperaturas de reacción adicionales: 200 y 225°C, respectivamente. Las Figuras 38-41 muestran los resultados obtenidos.

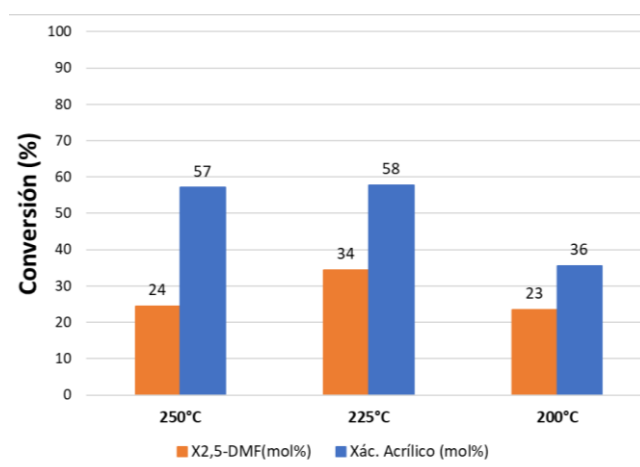


Figura 38. Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas.

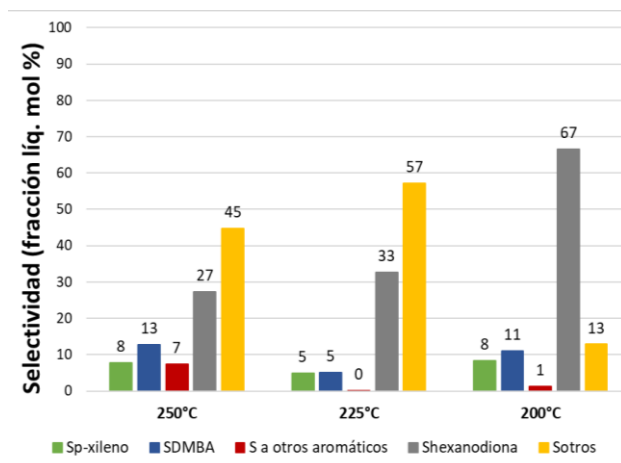


Figura 39. Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas.

Cabe destacar que, en todo el intervalo de temperaturas analizadas, no se han observado diferencias significativas en la selectividad y el rendimiento a *p*-xileno y DMBA. Para una menor temperatura de reacción (200°C), se ha obtenido una menor conversión del 2,5-DMF y del AA, y aunque la selectividad hacia el *p*-xileno y el DMBA es similar a la de 250°C, esto ha derivado en un menor rendimiento a los productos deseados. Para el caso de 225°C se ha obtenido una mayor conversión de ambos reactivos. Inesperadamente, también se ha observado un ligero descenso en la selectividad y el rendimiento a *p*-xileno y DMBA, lo que está correlacionado con la aparición de reacciones colaterales de los reactivos, tal y como se observa en el aumento de selectividad a 2,5-hexanodiona y otros productos. Es de destacar que, mientras la aparición de más cantidad de 2,5-hexadiona parece estar relacionada con el aumento en la conversión de 2,5-DMF (lo cual es razonable), el incremento en la formación de otros productos no deseados estaría ligada a la mayor conversión de AA, lo cual explicaría la aparición del éster derivado del AA antes detectado e identificado, entre otros productos.

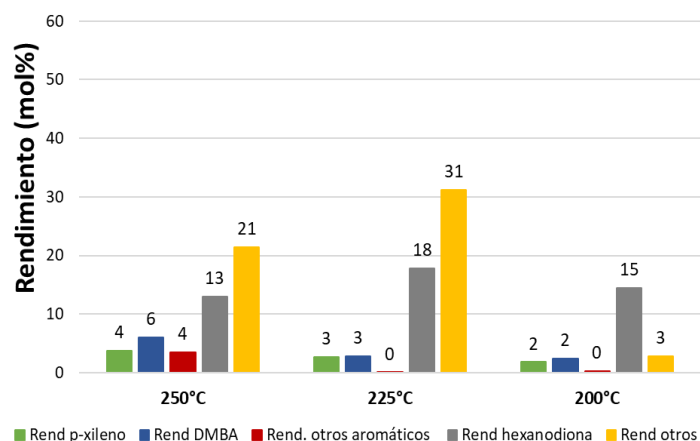


Figura 40. Rendimiento a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas.

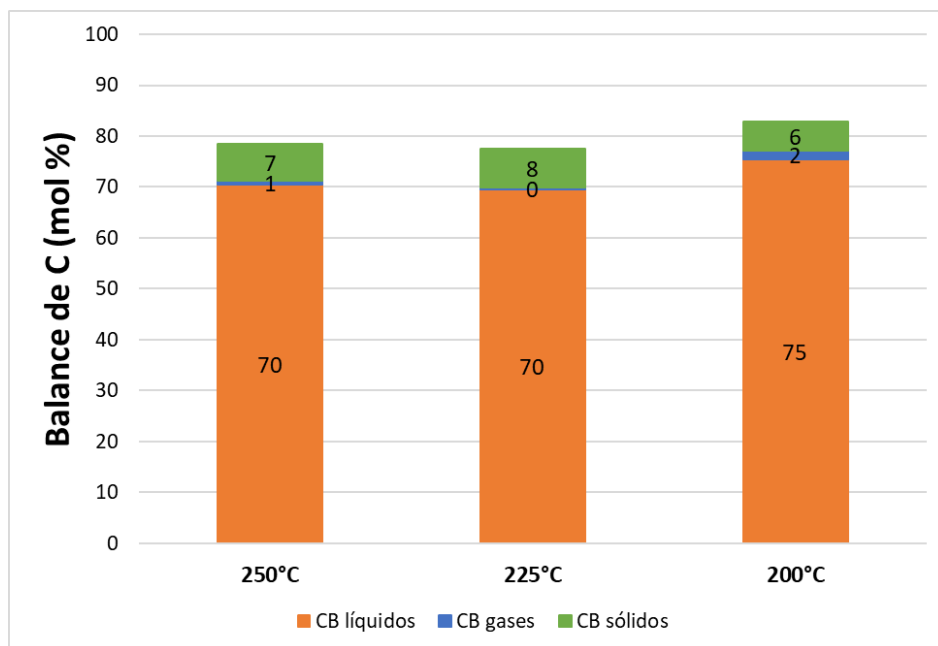


Figura 41. Balance de carbono calculado para las distintas fases tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas.

Finalmente, los balances de carbono calculados en estos experimentos catalíticos se encuentran alrededor del 80%, y en ningún caso se alcanza el 100%. Así, aunque el estudio de la influencia de la temperatura en la reacción de aromatización del 2,5-DMF con AA nos permite concluir que la disminución de la temperatura por debajo de 250°C no ha mejorado significativamente el rendimiento a los productos deseados (*p*-xileno y DMBA), por lo que, en base a los resultados antes presentados, la temperatura elegida para posteriores estudios ha sido de 250°C.

4.2.6. Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función de la presión.

El siguiente parámetro objeto de estudio ha sido la presión del sistema de operación; y para analizar su influencia sobre la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder del 2,5-DMF y ácido acrílico, se han realizado tres experimentos dentro del intervalo de 20 a 40 bar de N₂. Los resultados de las reacciones realizadas se muestran en las Figuras 42-45.

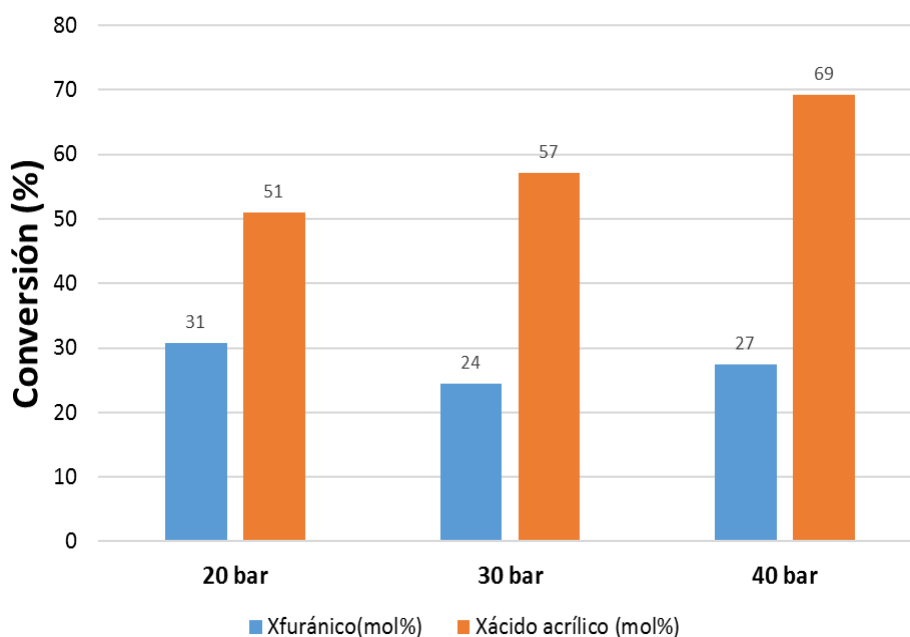


Figura 42. Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones de N₂.

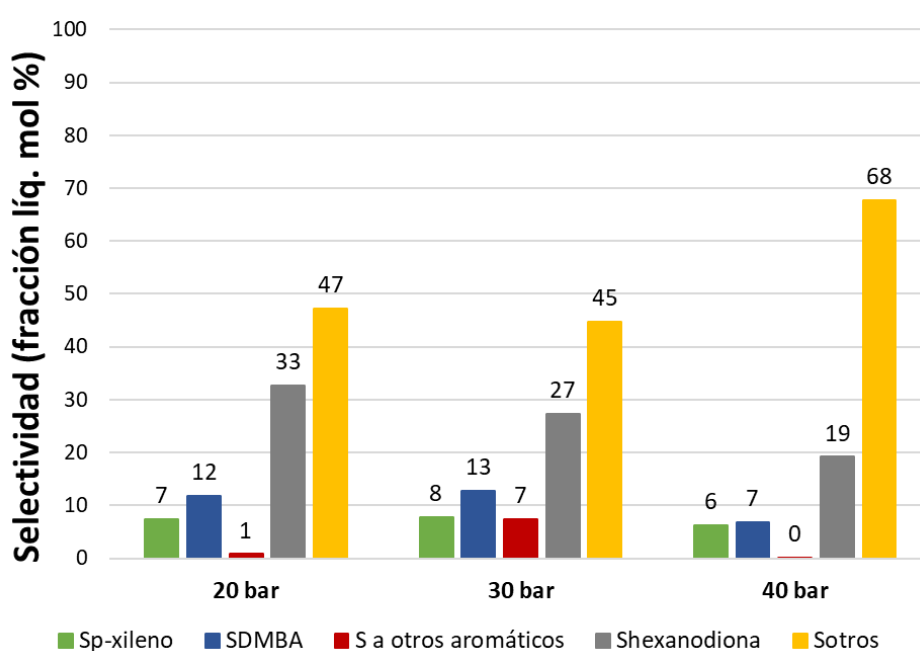


Figura 43. Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM -5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones de N₂.

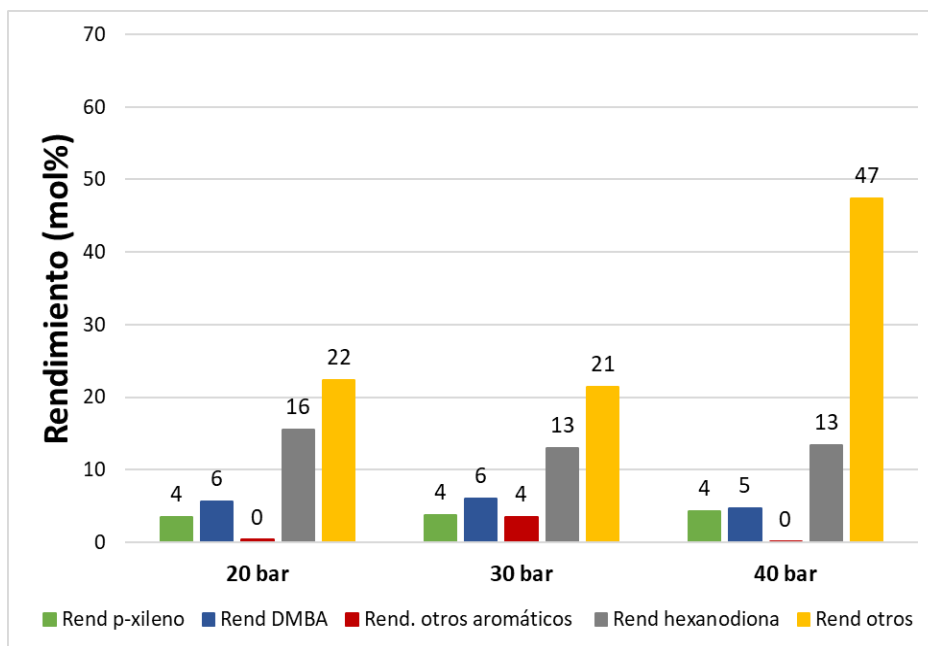


Figura 44. Rendimiento a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones N₂.

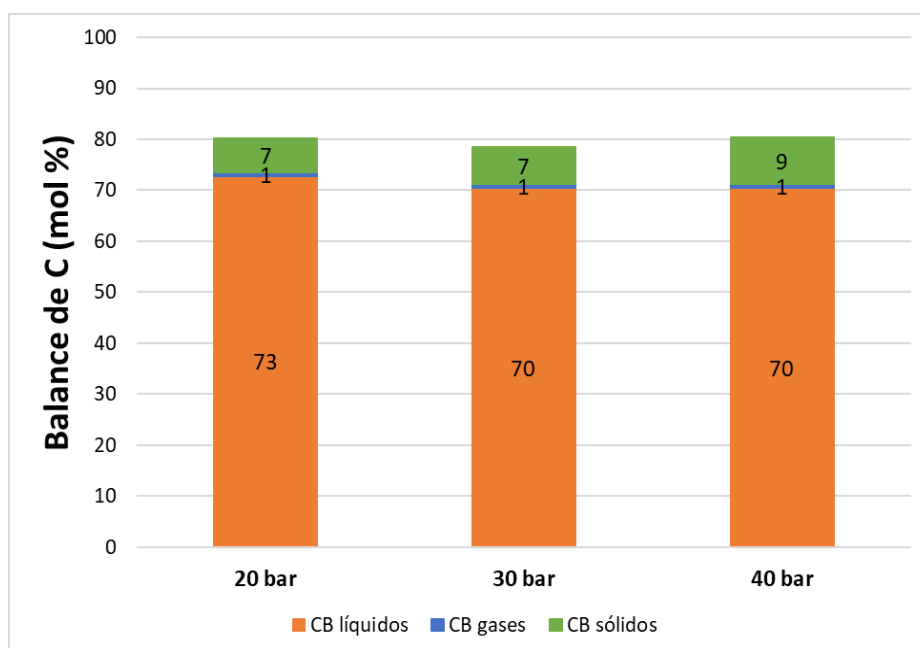


Figura 45. Balance de carbono para las distintas fracciones analizadas de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 250°C, 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones de N₂.

En relación con los resultados de conversión (Figura 42), para el 2,5-DMF se observa una tendencia ligeramente decreciente al aumentar la presión; en cambio, la conversión del AA aumenta significativamente con la presión. Además, si se analizan los resultados de selectividad (Figura 43) y rendimiento (Figura 44) a distintos productos, se observa que a mayor presión aumenta la formación de otros subproductos, lo que puede ser debido a la oligomerización y/o polimerización del AA, así como a la esterificación del AA con el 1,4-dioxano, entre otras reacciones secundarias y consecutivas.

Los balances de carbono calculados para cada una de las fracciones analizadas se muestran en la Figura 45. Como se puede observar, en todos los experimentos catalíticos el valor de balance de carbono total se acerca al 80%. De nuevo, la causa principal de no alcanzar el 100% podría ser la formación de oligómeros de alto peso molecular presentes en la mezcla de reacción, que no se pueden detectar por cromatografía gaseosa. Además, en estos nuevos experimentos catalíticos con ácido acrílico, el balance de carbono de la fase sólida es más elevado que al usar etileno. Esto indica que una parte significativa del carbono de los reactivos se ha depositado en el catalizador, principalmente en forma de coque. Esto no solo reduce la eficiencia del catalizador, sino que también puede indicar que la reacción está generando más subproductos de lo deseado, por lo que sugiere la necesidad de seguir optimizando las condiciones de reacción. Esta formación de subproductos se puede observar en los resultados de selectividad (Figura 43) y rendimiento (Figura 44), superiores a los valores correspondientes a los productos de interés.

Finalmente, si se comparan los resultados catalíticos obtenidos a 20 y 30 bares de presión, no se encuentran diferencias significativas en cuanto a la selectividad y rendimiento de los productos deseados, por lo que se ha escogido la presión de 20 bar de N₂ como óptima para continuar el estudio y favorecer así la sostenibilidad del proceso (menor gasto energético).

4.2.7. Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA variando la cantidad inicial de ácido acrílico empleada.

El último parámetro que se ha estudiado ha sido la cantidad inicial de ácido acrílico, ya que se ha observado que tiende a polimerizar o a formar subproductos no deseados, reduciendo el rendimiento a *p*-xileno y DMBA. Por ello, se ha reducido la cantidad de AA inicialmente incorporada en la mezcla de reacción, y los resultados obtenidos se han comparado con los alcanzados previamente (Figura 46).

Los resultados de conversión obtenidos sugieren que, al disminuir la cantidad de ácido acrílico inicial, la conversión de 2,5-DMF disminuye (prácticamente a la mitad), mientras que la de AA se mantiene constante, por lo que las reacciones secundarias del AA (polimerización, esterificación, etc.) se siguen dando independientemente de la cantidad de ácido acrílico añadido.

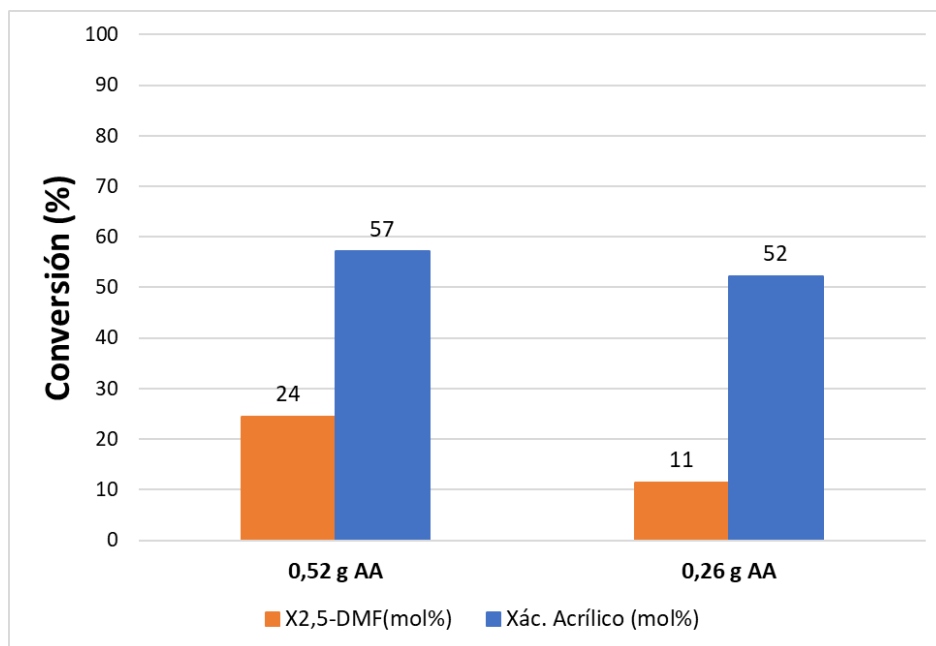


Figura 46. Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente) en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a 30 bar N₂.

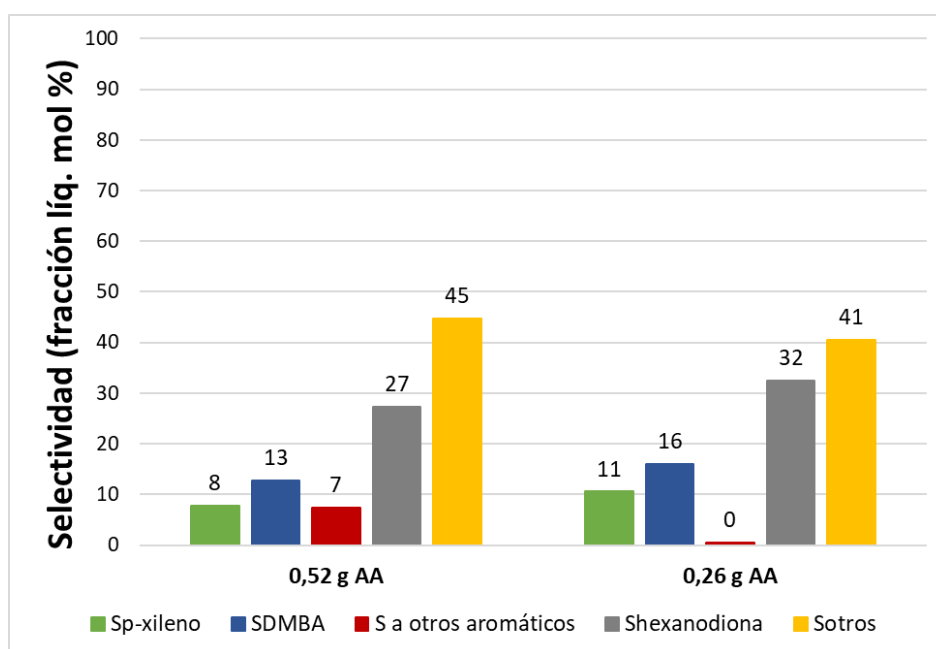


Figura 47. Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a 30 bar de N₂.

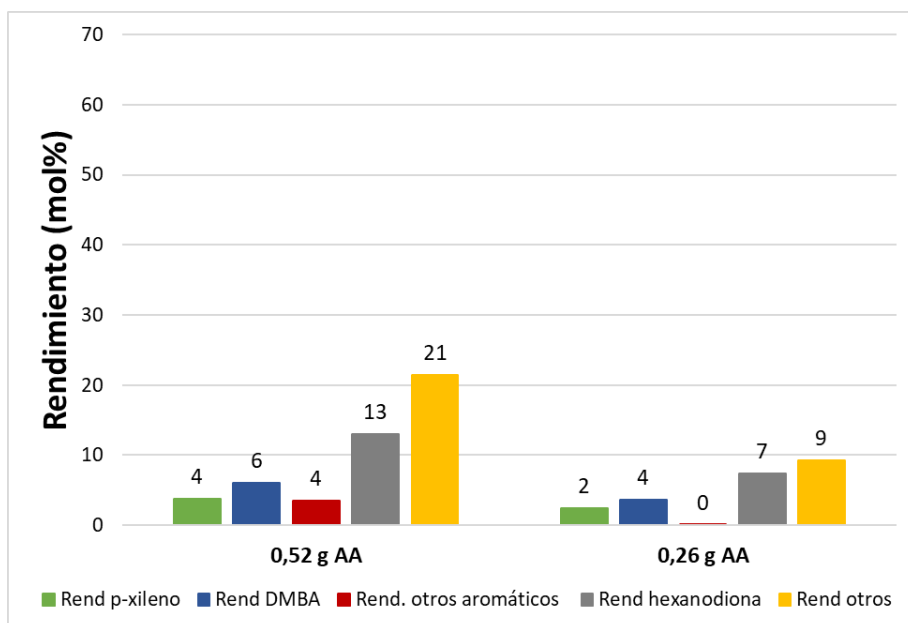


Figura 48. Resultados de rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a 30 bar de N₂.

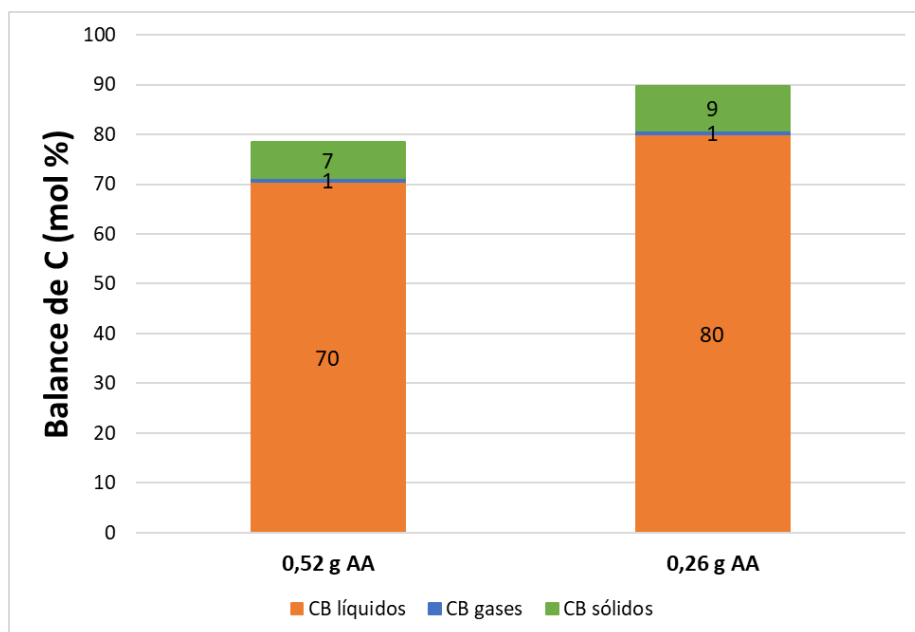


Figura 49. Balance de carbono para las distintas fases obtenidas tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente) en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, durante 3h.

En cuanto a los valores de selectividad a los distintos productos de reacción (Figura 47), se observan valores muy similares en ambos casos, por lo que aparentemente la variación de la concentración inicial de AA no afecta la distribución de productos obtenida. Sin embargo, y

como era de esperar, los rendimientos a los productos deseados disminuyen hasta un 50% con respecto al experimento con mayor concentración inicial de AA, lo que se correlaciona con la menor conversión del 2,5-DMF. Por otro lado, los rendimientos a subproductos no deseados también disminuyen significativamente con la cantidad inicial de AA. Esto se debe al hecho de que los cálculos están hechos en base al reactivo limitante (2,5-DMF), cuya conversión ha disminuido de 24% al 11%, por lo que, a pesar de que la conversión de AA se ha mantenido y se han formado distintos subproductos por reacciones secundarias del ácido acrílico, el rendimiento a subproductos es menor con menor cantidad de AA. Estos valores concuerdan con los balances de carbono calculados para ambos experimentos (Figura 49) que están en el intervalo de 80-90%. Por lo que, a la vista de los resultados comentados, se ha decidido mantener la cantidad inicial de AA en la mezcla de reacción en 0,52 g.

4.2.8. Estudio de la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA en función del catalizador.

Una vez evaluadas y seleccionadas las condiciones de reacción más adecuadas con la zeolita H-ZSM-5 de referencia, se han llevado a cabo nuevos experimentos catalíticos con los óxidos metálicos mixtos de WNb-O con estructura tipo bronce sintetizados en el ITQ (UPV-CSIC).

De este modo, las condiciones de operación seleccionadas como más adecuadas han sido las siguientes: 0,15 g 2,5-DMF y 0,52 g AA en 3,00 g de 1,4-dioxano, 0,15 g de catalizador, 20 bar N₂, a 250°C, con agitación de 1000 rpm, durante 3h. En las Figuras 50-53 se muestran los principales resultados catalíticos obtenidos para la aromatización de 2,5-DMF con AA sobre catalizadores WNb-O, siempre comparando con los datos alcanzados con la zeolita H-ZSM-5 (de referencia).

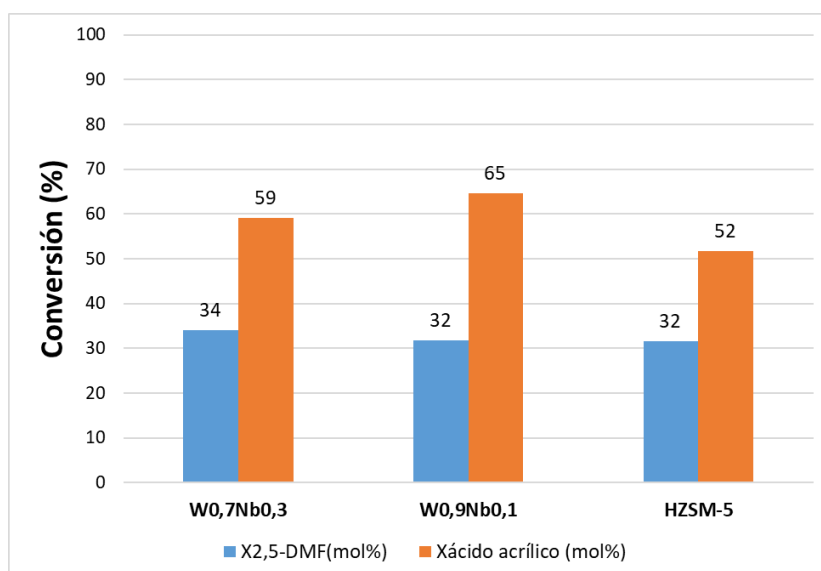


Figura 50. Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N₂ y 1000 rpm, durante 3h.

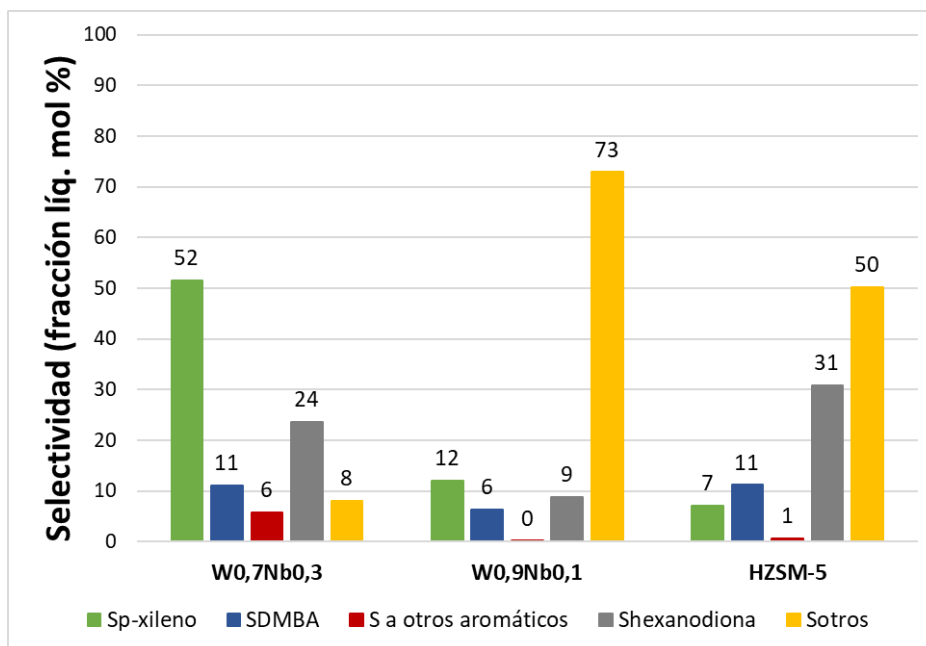


Figura 51. Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15g), a 250°C, 20 bar N₂ y 1000 rpm, durante 3h.

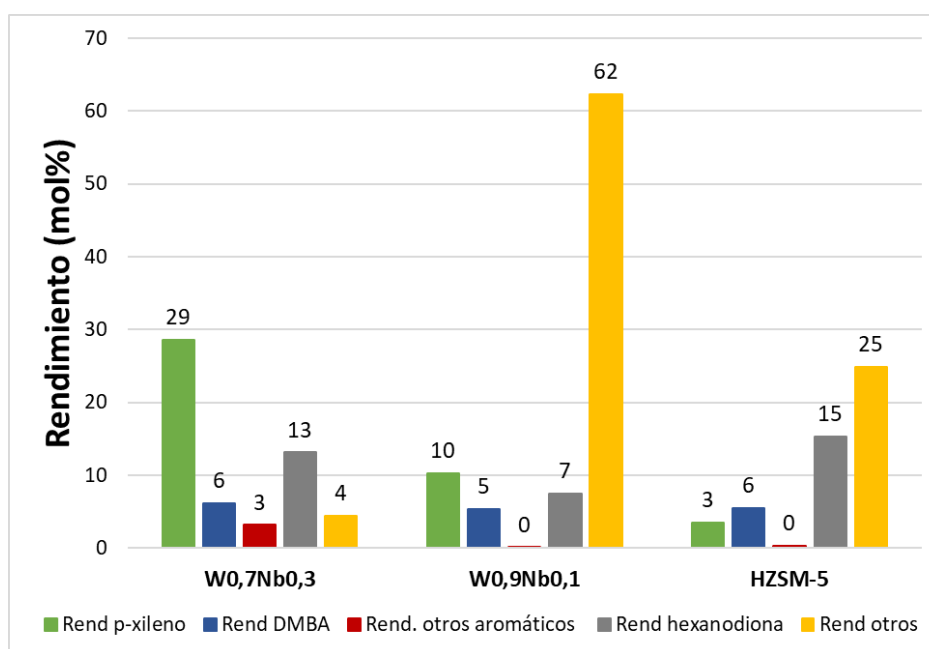


Figura 52. Rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar de N₂ y 1000 rpm, durante 3h.

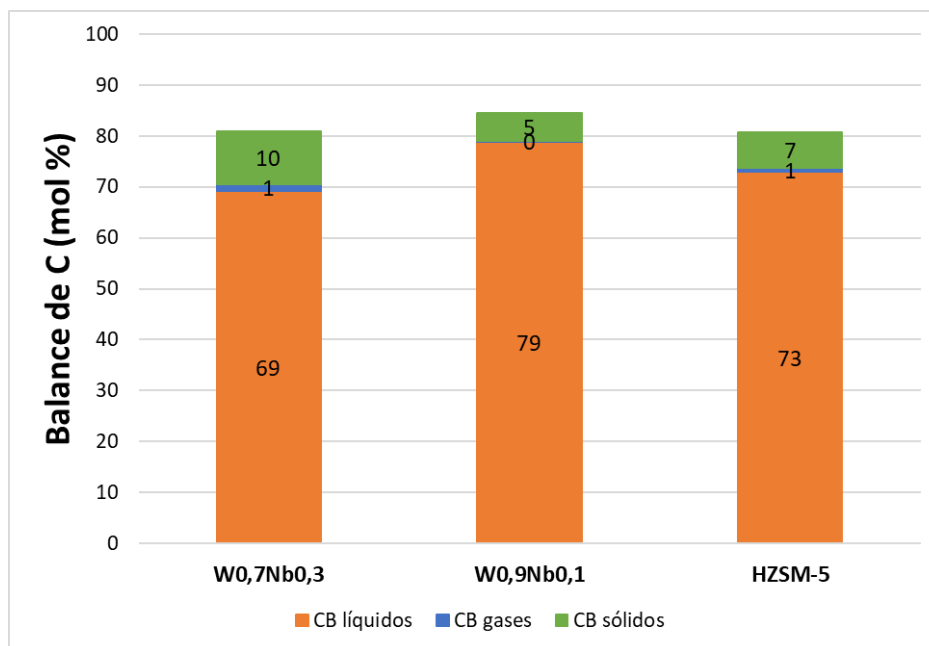


Figura 53. Balance de carbono para las distintas fases obtenidas tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar de N₂ y 1000 rpm, durante 3h.

Como se puede observar, los resultados de conversión del 2,5-DMF y AA son bastante similares en todos los casos, independientemente del catalizador utilizado.

En términos de selectividad a *p*-xileno, que es el producto de interés, se puede observar que con el óxido mixto W_{0,7}Nb_{0,3}O_x se alcanza más de un 50% de selectividad a *p*-xileno y un 6% a DMBA; seguido por los valores mucho menores obtenidos para el óxido mixto W_{0,9}Nb_{0,1}O_x (10% de *p*-xileno y 5% de DMBA, respectivamente). En el caso de la zeolita, esta presenta el menor valor de selectividad a *p*-xileno. Estos datos indican claramente que la acidez que presentan los óxidos metálicos mixtos del tipo WNb-O es fundamental para este tipo de reacciones. En este sentido, si bien la acidez total medida para ambos catalizadores de WNb-O ensayados es prácticamente la misma, la densidad de sitios ácidos es relativamente menor para el catalizador W_{0,7}Nb_{0,3}O_x.^{59, 73} Este parámetro, junto con una adecuada combinación de sitios ácidos de Brönsted y Lewis (relación B/L < 1,0), hacen que estos materiales sean idóneos para este tipo de reacciones mediadas por catálisis ácida.

Por lo tanto, en términos de selectividad y rendimiento a *p*-xileno, el óxido mixto W_{0,7}Nb_{0,3}O_x se presenta como el catalizador más apropiado para llevar a cabo esta reacción de aromatización de 2,5-DMF con AA, principalmente debido a sus propiedades ácidas específicas. En este caso, esta acidez mejorada puede favorecer las rutas de reacción específicas que conducen al producto deseado y controlar o inhibir las reacciones secundarias y/o consecutivas no deseadas. Este tipo de acidez también optimiza las etapas de deshidratación y de ciclación necesarias para formar el anillo aromático, aumentando la probabilidad de obtener *p*-xileno como producto principal.

Los resultados mostrados en la Figura 53 sugieren que el balance de carbono obtenido para los tres catalizadores estudiados sigue una misma tendencia general, con valores de balance total de C que varían entre el 80 y el 85%. Tal como se ha comentado en secciones anteriores, el hecho de que los balances de carbono no cierren se puede deber a algún error experimental, como el muestreo o el procedimiento de preparación de las muestras, o el procedimiento analítico (cálculo de factores de respuesta, etc.). También depende de la cantidad de productos no identificados que se forman en el transcurso de la reacción y del tipo y cantidad de sustancias carbonosas depositadas en el catalizador sólido.

En definitiva, los resultados catalíticos obtenidos indican que el catalizador con más expectativas de maximizar la producción de *p*-xileno y con posibilidad de optimización, considerando también el ajuste de otros parámetros no estudiados en el presente trabajo, es el óxido mixto $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$.

4.2.9. Reacción de aromatización de 2-metilfurano con ácido acrílico.

Finalmente, con el objetivo de extender el uso de los óxidos mixtos basados en W-Nb con estructura tipo bronce como catalizadores eficientes para la obtención de compuestos aromáticos de interés a partir de distintos reactivos furánicos y distintas olefinas, se ha estudiado la posibilidad de cambiar el derivado furánico utilizado por 2-metilfurano (2-MF). Las condiciones de operación utilizadas para la reacción de aromatización de 2-MF y AA en 1,4-dioxano, han sido las siguientes: 0,128 g 2-MF y 0,52 g AA en 3 g de 1,4-dioxano sobre el óxido metálico mixto $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$ (0,15 g), a 250°C y 20 bar N_2 , con agitación de 1000 rpm, durante 3h. En este caso, el producto principal esperado es el tolueno, además del ácido *p*-toluico o ácido 3-metilbenzoico (Figura 54) como compuesto de interés adicional. Como ya se ha comentado, los nuevos productos presentes en la fracción líquida se han identificado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

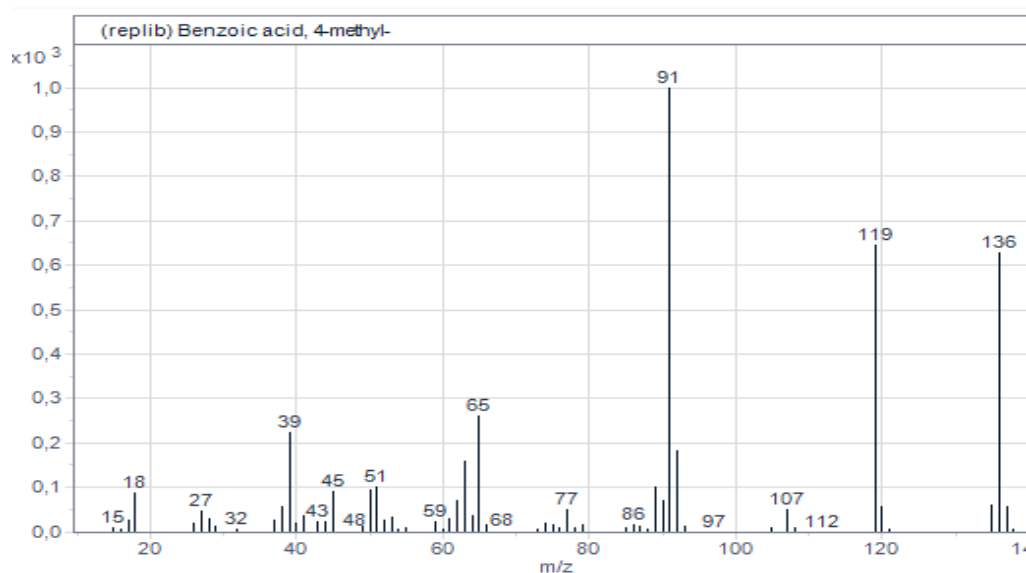


Figura 54. Patrón de fragmentación del ácido *p*-toluico obtenido por GC-MS.

En las Figuras 55-58 se recogen los resultados experimentales de la reacción de cicloadición de Diels-Alder de 2-MF y AA con el catalizador $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$.

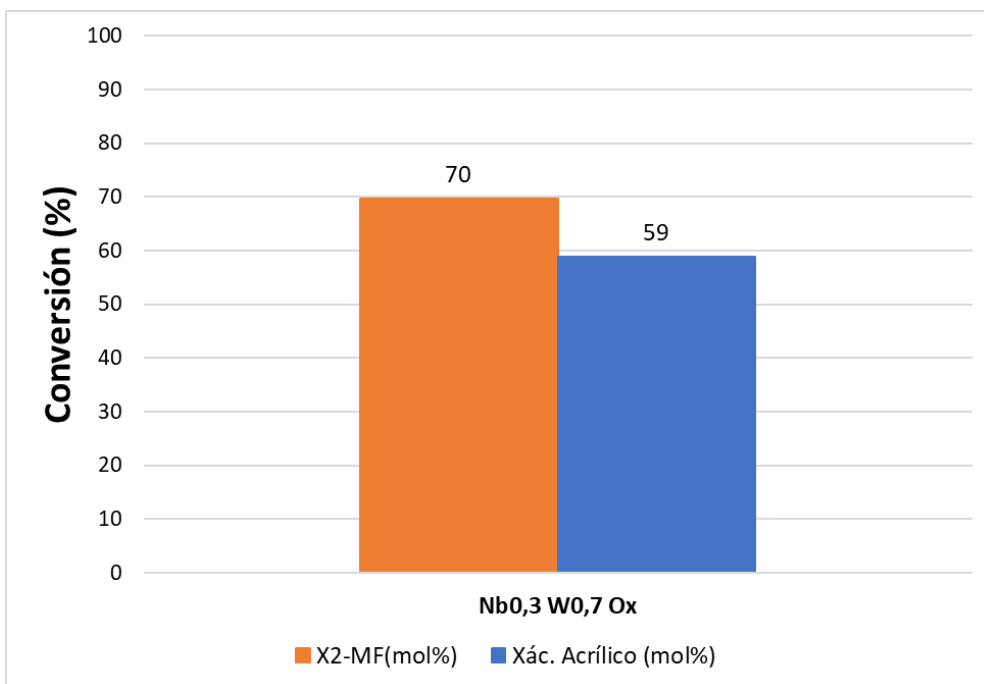


Figura 55. Resultados de conversión de 2-MF y AA en la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$. Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N_2 y 1000 rpm, durante 3h.

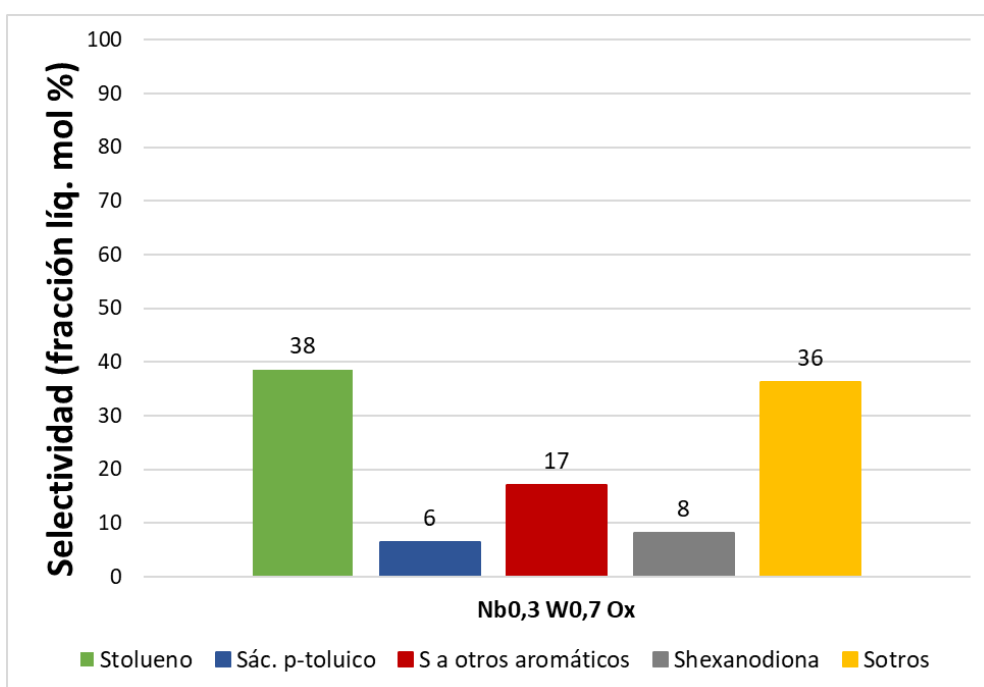


Figura 56. Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$. Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N_2 y 1000 rpm, durante 3h.

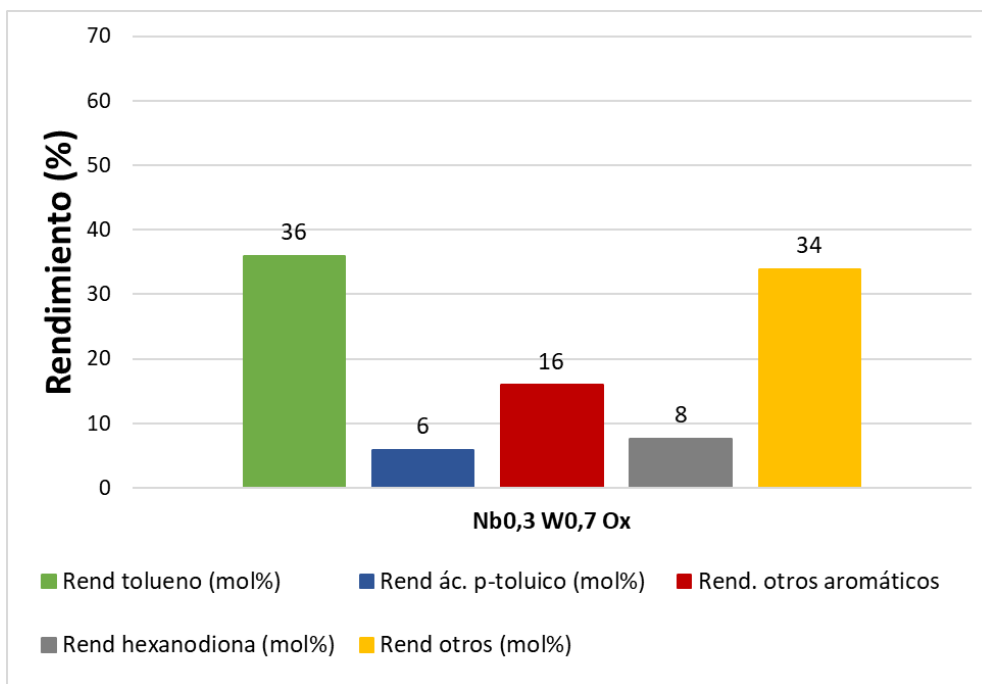


Figura 57. Rendimientos a distintos productos en la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$. Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N_2 y 1000 rpm, durante 3h.

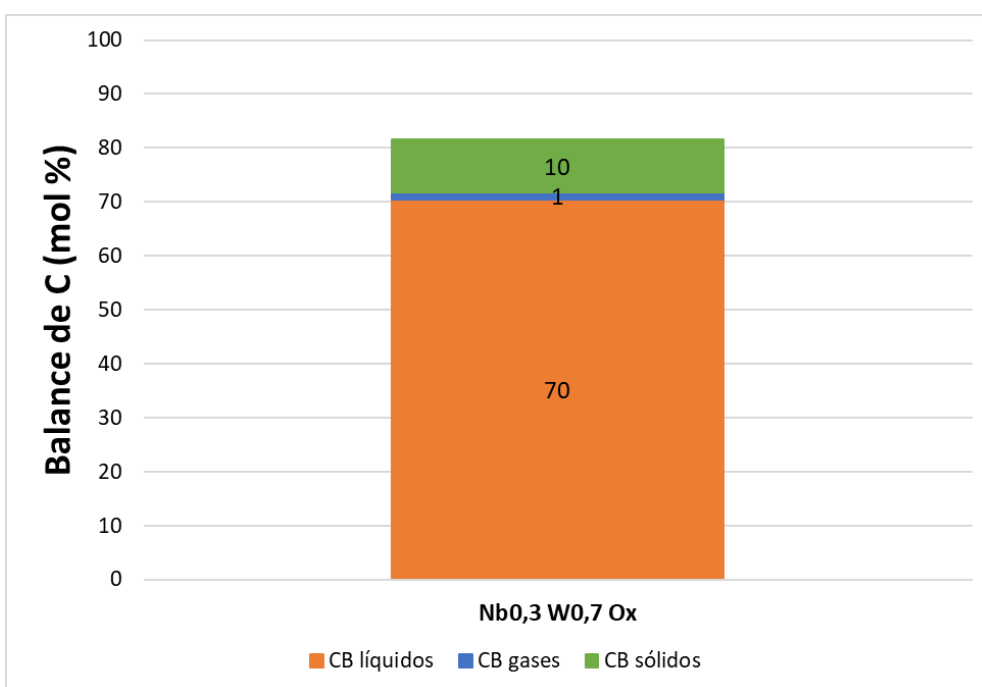


Figura 58. Balance de carbono calculado para las distintas fases obtenidas tras la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$. Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N_2 y 1000 rpm, durante 3h.

Como puede observarse en la Figura 55, y si se compara con los experimentos anteriores realizados con 2,5-DMF, se ve un aumento de la conversión del compuesto furánico (70%), que en este caso es superior a la del ácido acrílico (59%). Esto se traduce en un aumento en el rendimiento hacia el producto de interés, el tolueno (cuyo valor es mayor que en el resto de los experimentos antes realizados), así como en una disminución hacia la formación de otros productos, que, en este caso, es inferior al resto de los experimentos, indicador de que las reacciones secundarias del AA no están tan favorecidas.

En términos de selectividad y rendimiento, los resultados son favorables, pues los valores alcanzados para tolueno y otros aromáticos son bastante elevados en comparación con la 2,5-hexanodiona (subproducto no deseado). Además, hay cierta producción del ácido *p*-toluico, también considerado producto de interés. Esto indica que el catalizador $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$ es efectivo, aunque las condiciones de reacción podrían optimizarse para mejorar y maximizar la selectividad y los rendimientos hacia los productos deseados (tolueno y ácido *p*-toluico).

El balance de carbono calculado para esta reacción catalítica llega al 81%, sin alcanzar el 100%, como ya se ha comentado en apartados anteriores. Esto puede deberse principalmente a la formación de oligómeros de alto peso molecular no cuantificados por cromatografía, así como también a la deposición de sustancias carbonosas en la superficie del catalizador (como indica el valor para la fase sólida).

En resumen, los resultados obtenidos con el catalizador $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$ son muy prometedores. Este óxido mixto de W y Nb con estructura tipo Bronce ha demostrado ser un potencial catalizador para la aromatización de 2-MF y ácido acrílico, aunque será necesario un estudio con más en profundidad a cerca del mecanismo de la reacción, del rol del catalizador y de más ajustes en las condiciones de operación para optimizar la obtención de los compuestos de interés, tolueno y ácido *p*-toluico, en este caso.

5. CONCLUSIONES

El estudio realizado en el presente trabajo ha demostrado que la reacción de aromatización de compuestos furánicos derivados de biomasa lignocelulósica (2-metilfurano, 2,5-dimetilfurano) con olefinas de cadena corta (etileno, ácido acrílico) para la obtención de compuestos aromáticos de alto valor añadido (tolueno, *p*-xileno) es un proceso complejo que requiere: i) llevar a cabo diversas reacciones químicas de manera sucesiva para obtener los productos deseados; ii) diseñar catalizadores sólidos con la acidez apropiada para realizar el proceso de manera eficiente. Este proceso se basa en una primera etapa que sigue el mecanismo de ciclo-adición de Diels-Alder, donde se forma un ciclo-aducto (del tipo oxa-norborneno) que constituye un producto intermediario, y una segunda etapa que consiste en una reacción de deshidratación rápida del ciclo-aducto para formar el compuesto aromático correspondiente. No obstante, la ruta sintética puede verse afectada por la ocurrencia de reacciones secundarias, principalmente la hidrólisis del 2,5-DMF que produce 2,5-hexanodiona, además de reacciones consecutivas de oligomerización y polimerización de los distintos sustratos, entre otras.

En este estudio se han empleado materiales del tipo óxidos metálicos mixtos basados en W y Nb preparados por síntesis hidrotermal, con estructura pseudo-cristalina tipo Bronce y con propiedades texturales y ácidas mejoradas desarrollados en el Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV-CSIC) como catalizadores para la reacción de aromatización de compuestos furánicos con olefinas de cadena corta, y su performance ha sido comparada con la de la zeolita comercial H-ZSM-5 (relación Si/Al = 14) como catalizador de referencia.

La primera parte del trabajo se ha centrado en el estudio de la factibilidad y reproducibilidad del proceso catalítico de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF con etileno con la zeolita H-ZSM-5, catalizador ácido comercial de referencia. El estudio ha demostrado que la actividad catalítica de la zeolita en dicha reacción de aromatización es viable y reproducible, mostrando los resultados una buena selectividad en la producción de *p*-xileno y una relativa estabilidad catalítica a los tiempos de reacción utilizados. No obstante, se han observado algunas desviaciones en los valores esperados de selectividad y rendimiento a los productos obtenidos, posiblemente debido a una alteración de la distribución de los sitios ácidos de la zeolita por una mala calcinación, o incluso por una excesiva deposición de sustancias carbonosas en la superficie de la zeolita durante el proceso.

Se ha estudiado la actividad catalítica de óxidos metálicos mixtos de W y Nb con estructura tipo Bronce con distintos contenidos de W y Nb en el proceso. Se ha evidenciado que estos materiales son eficientes en la reacción de aromatización del 2,5-DMF con etileno, siendo el catalizador con composición $W_{0,9}Nb_{0,1}O_x$ el más adecuado para lograr un buen rendimiento de *p*-xileno bajo las condiciones de reacción ensayadas (2,5-DMF en 1,4-dioxano, con 30 bar de etileno y catalizador, a 250°C durante 6h). Los resultados obtenidos han sido satisfactorios, con valores de selectividad y rendimiento a *p*-xileno para los óxidos mixtos de W y Nb comparables a los alcanzados con la zeolita de referencia H-ZSM-5. Además, se ha demostrado que los resultados catalíticos son factibles y reproducibles, y todavía existe un margen de mejora.

Además, se ha estudiado la reacción de aromatización de 2,5-DMF con ácido acrílico (AA), evaluando y realizando ajustes en los principales parámetros del proceso, tales como temperatura, presión, tiempo de reacción, cantidad de ácido acrílico y catalizador, para así alcanzar las condiciones más adecuadas para esta reacción (0,15 g 2,5-DMF y 0,52 g AA en 3,00 g de 1,4-dioxano, 0,15 g de catalizador del tipo WNb-O, 20 bar N₂, a 250°C y con agitación de 1000 rpm, durante 3h). El uso de estas condiciones de operación ha permitido mejorar la selectividad a *p*-xileno cuando se trabaja con el catalizador W_{0,7}Nb_{0,3}O_x (52% frente a 12% y 7% con el óxido W_{0,9}Nb_{0,1}O_x y la zeolita H-ZSM-5, respectivamente) y, por ende, el rendimiento final al producto deseado (29% frente a 10% y 3%, respectivamente), incrementando así la eficiencia del proceso.

Finalmente, y para extender el uso de este catalizador sólido ácido basado en óxido mixto de W y Nb, se ha estudiado la reacción de aromatización de 2-metilfurano (2-MF) con ácido acrílico con las condiciones mencionadas en el párrafo anterior, obteniendo resultados prometedores en términos de selectividad y rendimiento a tolueno. De este modo, se ha obtenido un 70% de conversión de 2-MF, un 38% de selectividad a tolueno, un 36% de rendimiento y un balance de carbono total superior al 80%.

De esta manera, se ha verificado la exitosa aplicación de los materiales basados en óxidos metálicos mixtos del tipo WNb-O, con estructura tipo Bronce y con propiedades texturales y ácidas mejoradas desarrollados en el ITQ, como catalizadores eficientes para la aromatización de diferentes compuestos furánicos con olefinas, extendiendo su uso para la obtención de distintos compuestos aromáticos de interés (tolueno, *p*-xileno, etc.). No obstante, se requiere una investigación más profunda de las reacciones aquí involucradas y del rol del catalizador en el proceso reactivo, así como de ajustes en las condiciones de operación para optimizar la obtención de estos compuestos aromáticos de alto valor añadido a partir de bio-furanos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York, NY: Oxford University Press Inc., 1998.
2. US Environmental Protection Agency, “Office of Pollution Prevention and Toxics, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Summary of 1996 Award Entries and Recipients”, 1996.
3. V. Awards, “Chemical Educational Foundation: A Network of Resources”, *Green Chem.* no. May, pp. 60-62, 1999.
4. US Environmental Protection Agency, “Office of Pollution Prevention and Toxics, The Presidential Green Chemistry Challenge, Award Recipients, 1996-2009”, 2009.
5. *Green Chemistry*, 2nd edition: Fundamentals and Applications. Suresh C. Ameta, Rakshit Ameta, CRC Press, 2023.
6. S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakoff. Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY. *Green Chem.* (2005) 7, 761-762 (DOI: [10.1039/B513020B](https://doi.org/10.1039/B513020B))
7. International Energy Agency (IEA), Key World Energy Statistics 2021, <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>
8. The Energy Institute (EI), Statistical Review of World Energy, 2024, 73rd edition, <https://www.energyinst.org/statistical-review>
9. United Nations, The Sustainable Development Goals Report 2024, <https://unstats.un.org/sdgs/report/2024/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2024.pdf>
10. International Energy Agency (IEA), The Future of Petrochemicals. Towards more sustainable plastics and fertilisers, https://iea.blob.core.windows.net/assets/bee4ef3a-8876-4566-98cf-7a130c013805/The_Future_of_Petrochemicals.pdf
11. D.J. Roddy. Biomass in a petrochemical world. *Interface Focus*. (2013) 3, 1 (DOI: [10.1098/rsfs.2012.0038](https://doi.org/10.1098/rsfs.2012.0038))
12. Directiva 2009/72/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de julio de 2009, sobre normas comunes para el mercado interior de la electricidad y por la que se deroga la Directiva 2003/54/CE (DO L 211 de 14.8.2009, p. 55).
13. V. G. Yadav, G. D. Yadav, S. C. Patankar. The production of fuels and chemicals in the new world: critical analysis of the choice between crude oil and biomass vis-à-vis sustainability and the environment. *Clean Techn Environ Policy* (2020) 22, 1757-1774. (DOI: [10.1007/s10098-020-01945-5](https://doi.org/10.1007/s10098-020-01945-5))
14. V. Ashokkumar *et al.* Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. *Bioresource Technology* (2022) 344(B), 126195. (DOI: [10.1016/j.biortech.2021.126195](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195))
15. H. V. Scheller, P- Ulvskov. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* (2010) 61, 263-289 (Available: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>)
16. K. Sivabalan *et al.* A review on the characteristic of biomass and classification of bioenergy through direct combustion and gasification as an alternative power supply. *J. Phys.: Conf. Ser.* (2021) 1831 012033. (DOI: [10.1088/1742-6596/1831/1/012033](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1831/1/012033))

17. F. H. Isikgor, C. R. Becer. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* (2015) 6, 4497-4559. (DOI: [10.1039/C5PY00263J](https://doi.org/10.1039/C5PY00263J))
18. X. Chen *et al.* Expanding the Boundary of Biorefinery: Organonitrogen Chemicals from Biomass. *Acc. Chem. Res.* (2021) 54(7), 1711-1722. (DOI: [10.1021/acs.accounts.0c00842](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00842))
19. BioPlat, SusChem, Ministerio de Economía, Industria y Competitividad. Manual sobre las Biorrefinerías en España. (2017)
20. M. Ventura, A. Marinas, M. E. Domine. Catalytic Processes for Biomass-Derived Platform Molecules Valorisation. *Top Catal* (2020) 63, 846-865. (DOI: [10.1007/s11244-020-01309-9](https://doi.org/10.1007/s11244-020-01309-9))
21. M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc Natl Acad Sci USA* (2010) 107(14), 6164-6168 (DOI: [10.1073/pnas.1002358107](https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107))
22. M. Ventura, J. A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, M. E. Domine. Tuning Ca-Al-based catalysts composition to isomerize or epimerize glucose and other sugars. *Green Chemistry* (2020) 22, 1393-1405 (DOI: [10.1039/C9GC02823D](https://doi.org/10.1039/C9GC02823D)).
23. M. Ventura, J. Mazarío, M. E. Domine. Isomerization of glucose-to-fructose in water over a continuous flow reactor using Ca-Al mixed oxide as heterogeneous catalyst. *ChemCatChem* (2022) 14(3), 2202101229 (DOI: [10.1002/cctc.202101229](https://doi.org/10.1002/cctc.202101229)).
24. W. Deng *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels. *Green Energy & Environment* (2023) 8(1), 10-114 (DOI: [10.1016/j.gee.2022.07.003](https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.07.003))
25. Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* (2007), 447, 982-985 (DOI: <https://doi.org/10.1038/nature05923>)
26. G. E. Córdova-Pérez, C. G. Espinosa González, J. G. Torres Torres. *Síntesis y caracterización de un óxido mixto de Al₂O₃-TiO₂-W*. International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group, 2019.
27. Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, J.A. Dumesic. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science* (2006) 312, 1933–1937 (DOI: [10.1126/science.1126337](https://doi.org/10.1126/science.1126337))
28. J. B. Binder, R. T. Raines. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *J. Am. Chem. Soc.* (2009) 131(5), 1979-1985 (DOI: [10.1021/ja808537j](https://doi.org/10.1021/ja808537j))
29. M. Chidambaram, A. T. Bell. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids. *Green Chem.* (2010) 12(7), 1253-1262. (DOI: [10.1039/C004343E](https://doi.org/10.1039/C004343E))
30. F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile. Aromatics from Biomasses: Technological Options for Chemocatalytic Transformations. *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks* (2016) 2, 33-50 (DOI: [10.1002/9783527698202.ch2](https://doi.org/10.1002/9783527698202.ch2))
31. X. Feng, C. Shen, K. Ji, J. Yin, T. Tan. Production of *p*-xylene from bio-based 2,5-dimethylfuran over high performance catalyst WO₃/SBA-15. *Catal. Sci. Technol.* (2017) 7(23), 5540–5549 (DOI: [10.1039/c7cy01530e](https://doi.org/10.1039/c7cy01530e))
32. D. Wang, C. M. Osmundsen, E. Taarning, J. A. Dumesic. Selective production of aromatics from alkylfurans over solid acid catalysts. *ChemCatChem* (2013) 5(7), 2044–2050 (DOI: [10.1002/cctc.201200757](https://doi.org/10.1002/cctc.201200757)).

33. F. Fringuelli, A. Taticchi. *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*. John Wiley & Sons, Ltd., 2002 (DOI: [10.1002/0470845813](https://doi.org/10.1002/0470845813))
34. C. L. Williams *et al.* Cycloaddition of biomass-derived furans for catalytic production of renewable *p*-xylene. *ACS Catal.* (2012) 2(6), 935-939. (DOI: [10.1021/cs300011a](https://doi.org/10.1021/cs300011a))
35. N. Nikbin *et al.* A DFT study of the acid-catalyzed conversion of 2,5-dimethylfuran and ethylene to *p*-xylene. *J. Catal.* (2013) 297, 35–43 (DOI: [10.1016/j.jcat.2012.09.017](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.017))
36. R. E. Patet, W. Fan, D. G. Vlachos, S. Caratzoulas. Tandem Diels-Alder Reaction of Dimethylfuran and Ethylene and Dehydration to *para*-Xylene Catalysed by Zeotypic Lewis Acids. *ChemCatChem* (2017) 9(13), 2523-2535 (DOI: [10.1002/cctc.201601584](https://doi.org/10.1002/cctc.201601584))
37. H. J. Cho *et al.* Renewable *p*-Xylene from 2,5-Dimethylfuran and Ethylene Using Phosphorus-Containing Zeolite Catalysts. *ChemCatChem* (2017) 9(3), 398–402. (DOI: [10.1002/cctc.201601294](https://doi.org/10.1002/cctc.201601294)).
38. S. Chatterjee, S. Jeevanandham, M. Mukherjee, D. N. Vo, V. Mishra. Significance of re-engineered zeolites in climate mitigation – A review for carbon capture and separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021) 9(5), 105957 (DOI: [10.1016/j.jece.2021.105957](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105957))
39. E. Pérez-Botella, S. Valencia, F. Rey. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chem. Rev.* (2022) 122(24), 17647-17695 (DOI: [10.1021/acs.chemrev.2c00140](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140))
40. S. Wang, Y. He, W. Jiao, J. Wang, W. Fan. Recent experimental and theoretical studies on Al siting/acid site distribution in zeolite framework. *Current Opinion in Chemical Engineering* (2019) 23, 146-154 (DOI: [10.1016/j.coche.2019.04.002](https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.04.002))
41. N. Kordala, M. Wyszowski. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules* (2024) 29(5), 1069 (DOI: [10.3390/molecules29051069](https://doi.org/10.3390/molecules29051069))
42. S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* (2010) 156(1), 11-24 (DOI: [10.1016/j.cej.2009.10.029](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029))
43. L. F. de Magalhaes, G. R. da Silva, A. E. C. Peres. Zeolite Application in Wastewater Treatment. *Adsorption Science & Technology* (2022) DOI: [10.1155/2022/4544104](https://doi.org/10.1155/2022/4544104))
44. E. Kuldeyev *et al.* Modifying Natural Zeolites to Improve Heavy Metal Adsorption. *Water* (2023) 15(12), 2215 (DOI: [10.3390/w15122215](https://doi.org/10.3390/w15122215))
45. B. Bensafi, N. Chouat, F. Djafri, The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review. *Coordination Chemistry Reviews* (2023) 496, 215397 (DOI: [10.1016/j.ccr.2023.215397](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215397))
46. *Database of Disordered Zeolite Structures*. International Zeolite Association (IZA). Available : https://www.iza-structure.org/IZA-SC_FTC.htm
47. N. R. Mijailovic *et al.* Environmental and Pharmacokinetic Aspects of Zeolite/Pharmaceuticals Systems – Two Facets of Adsorption Ability. *Catalysts* (2022) 12(8), 837. (DOI: [10.3390/catal12080837](https://doi.org/10.3390/catal12080837))
48. Payra, P.; Dutta, P. *Zeolites: A Primer*. In *Handbook of Zeolites Science and Technology*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2003.
49. M. Guisnet, J. Gilson. *Zeolites for Cleaner Technologies*. Imperial College Press (2005) (DOI: [10.13140/2.1.3317.8401](https://doi.org/10.13140/2.1.3317.8401))

50. C. J. Rhodes. Properties and applications of Zeolites. *Science Progress* (2010) 93(3), 223-284. (DOI: [10.3184/003685010X12800828155007](https://doi.org/10.3184/003685010X12800828155007))
51. D. Ipsakis, E. Heracleous, L. Silvester, D. B. Bukur, A. A. Lemonidou. Reduction and oxidation kinetic modelling of NiO-based oxygen transfer materials. *Chemical Engineering Journal* (2017) 308, 840-852. (DOI: [10.1016/j.cej.2016.09.114](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.114))
52. F. Galasso, L. Katz, R. Ward. Tantalum Analogs of the Tetragonal Tungsten Bronzes. *J. Am. Chem. Soc.* (1959) 81(22), 5898-5899 (DOI: [10.1021/ja01531a013](https://doi.org/10.1021/ja01531a013))
53. J. S. Anderson, B. G. Hyde. On the possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1967) 28(8), 1393-1408. (DOI: [10.1016/0022-3697\(67\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90268-5))
54. B. G. Hyde, M. O'Keeffe. Relations between the $DO_9(\text{ReO}_3)$ structure type and some 'bronze' and 'tunnel' structures. *Acta Cryst.* (1973) A29, 243-248. (DOI: [10.1107/S056773947300063X](https://doi.org/10.1107/S056773947300063X))
55. S. K. Haydon, D. A. Jefferson. Quaternary Lead-Niobium-Tungsten Oxides Based on the Tetragonal Tungsten Bronze Structure. *Journal of Solid State Chemistry* (2001) 161(1), 135-151 (DOI: [10.1006/jssc.2001.9301](https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9301))
56. J-D. Guo, M. Stanley Whittingham. Tungsten Oxides and Bronzes: Synthesis, Diffusion and Reactivity. *International Journal of Modern Physics B* (1993) 7(23,24), 4145-4164. (DOI: [10.1142/S0217979293003607](https://doi.org/10.1142/S0217979293003607))
57. D. Delgado, M.D. Soriano, B. Solsona, S. Zamora, S. Agouram, P. Concepción, J.M. López Nieto. Tungsten-titanium mixed oxide bronzes: Synthesis, characterization and catalytic behavior in methanol transformation. *Applied Catalysis A: General* (2019) 582, 117092. (DOI: [10.1016/j.apcata.2019.05.026](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.026))
58. D. Delgado, P. Concepción, A. Trunschke, J. M. López Nieto. Tungsten-niobium oxide bronzes: a bulk and surface structural study. *Dalton Transactions* (2020) 38 (DOI: [10.1039/D0DT02058C](https://doi.org/10.1039/D0DT02058C))
59. M. E. Domine, J. M. López-Nieto, D. Delgado, A. Fernández-Arroyo, WO 2017162900 (2017).
60. D. Delgado Muñoz. Catalytic valorization of natural gas and biomass-derived feedstocks by metal oxides [Tesis doctoral] Universitat Politècnica de València. (2019) (DOI: [10.4995/Thesis/10251/122298](https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/122298))
61. W. Scherer, B. Penugonda, K. Allen, M. Ruiz, and C. Poveda, *Bonding Amalgam to Tooth Structure: A Scanning Electron Microscope Study*, vol. 4, no. 6. 1992.
62. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. Bristol, UK: Institute of Physics Publishing, 1996.
63. M.V. Curia. Estudio Físicoquímico y Catalítico Del Sistema Mn-O-V. Capítulo IV Técnicas de caracterización. Conceptos generales, Universidad Nacional de La Plata, 2010. (DOI: [10.35537/10915/2681](https://doi.org/10.35537/10915/2681)).
64. Jenkins, R.; Sneyder, R. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*; Wiley-Interscience, Ed.; 1996.
65. D. B. Williams, C. B. Carter. (1996). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer.

66. Ebnesajjad, S. Surface and Material Characterization Techniques. In *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*; Elsevier, 2006; pp 43–75. (DOI: [10.1016/B978-081551523-4.50006-7](https://doi.org/10.1016/B978-081551523-4.50006-7))
67. C. Emeis. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. of Catalysis* (1993), 141, 347-354.
68. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* (1938) 60(2), 309–319.
69. K. S. W. S. J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. *Elsevier Science*, 2013.
70. J. C. Groen, L. A. A. Peffer, and J. Pérez-Ramírez. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* (2003) 60(1–3), 1–17 (DOI: [10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)).
71. M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisan. Green Chemistry Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidative hydration of glycerol into acrylic acid. *Green Chem.* (2011) 13, 2954-2962 (DOI: [10.1039/C1GC15622E](https://doi.org/10.1039/C1GC15622E))
72. M. G. Idriceanu. Desarrollo de catalizadores y proceso catalítico para la producción de compuestos aromáticos a partir de furanos derivados de la biomasa. [Trabajo de Fin de Máster] Universitat Politècnica de València (2020).
73. D. Delgado, A. Fernández-Arroyo, M. E. Domine, E. García-González, J. M. López Nieto. WNb-O oxides with tuneable acid properties as efficient catalysts for the transformation of biomass-derived oxygenates in aqueous systems. *Catal. Sci. Technol.* (2019) 9, 3126-3136. (DOI: [10.1039/C9CY00367C](https://doi.org/10.1039/C9CY00367C))
74. J. A. Mendoza Mesa, F. Brandi, I. Shekova, M. Antonietti, M. Al-Naji. *p*-Xylene from 2,5-dimethylfuran and acrylic acid using zeolite in a continuous flow system†. *Green Chem.* (2020), 22, 7398–7405. (DOI: [10.1039/d0gc01517b](https://doi.org/10.1039/d0gc01517b))

7. ANEXOS

7.1. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Componentes principales y estructura de la biomasa lignocelulósica.	4
Figura 2. Esquema general y selección de productos tipo obtenidos en biorrefinerías.	6
Figura 3. Moléculas Plataforma más prometedoras derivadas de la celulosa/hemicelulosa.	7
Figura 4. Rutas típicas de hidrogenación de 5-HMF y FF.	8
Figura 5. Conversión de D-glucosa a 5-HMF mediante ácidos de Lewis y Brönsted.	9
Figura 6. Principales rutas alternativas para la producción de bio-aromáticos.	11
Figura 7. Mecanismo de la reacción de Diels-Alder.	11
Figura 8. Detalles de la ruta sintética de <i>p</i> -xileno a partir de 2,5-DMF y etileno.	12
Figura 9. Mecanismo de reacción para la ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF y etileno, y la posterior deshidratación generando agua y <i>p</i> -xileno. Mecanismo superior: catálisis ácida de Lewis; mecanismo inferior: catálisis ácida de Brönsted.	13
Figura 10. Esquema de una conexión Si-O-Al en la estructura de la zeolita.	14
Figura 11. Ejemplos de aplicaciones de las zeolitas en la industria.	16
Figura 12. Estructura de la zeolita H-ZSM-5 vista a lo largo del plano [010].	17
Figura 13a. Representación de la formación de fase Magneli $W_{20}O_{58}$ a través de la generación de planos de corte cristalográficos (defectos de Wadsley ordenados) por pérdida de oxígeno. b. Esquema de la falla rotacional generada en la fase de óxido de tungsteno de tipo ReO_3 , que correlaciona su estructura con el polimorfo tetragonal de bronce de tungsteno (TTB).	18
Figura 14. Representación de la estructura hexagonal de tungsteno (HBT o h- WO_3) a lo largo de los planos [010] (A) y [001] (B).	19
Figura 15. Programa de calcinación en mufla para el catalizador comercial de referencia (Zeolita H-ZSM-5, Si/Al = 14).	22
Figura 16. A) Gel acuoso producto de la síntesis hidrotermal. B) Autoclave de acero inoxidable para síntesis hidrotermal.	24
Figura 17. Componentes del reactor autoclave.	30
Figura 18. Recta de calibrado para la determinación del factor de respuesta del <i>p</i> -xileno.	34
Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de óxidos mixtos del tipo WNb-O. a) W-1 (HTB); b) $W_{0,7}Nb_{0,3}O_x$; c) $W_{0,6}Nb_{0,4}O_x$; d) $W_{0,47}Nb_{0,53}O_x$; e) $W_{0,38}Nb_{0,62}O_x$; f) $W_{0,8}Nb_{0,2}O_x$; g) $W_{0,95}Nb_{0,05}O_x$; h) Nb-1 (PC).	40
Figura 20. Resultados de conversión del 2,5-DMF y etileno en la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF (0,15 g) y C_2H_4 (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253.	41

- Figura 21.** Resultados de selectividad a distintos productos para la reacción de aromatización de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253... 42
- Figura 22.** Rendimiento a distintos productos de la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253... 42
- Figura 23.** Resultados de balance de carbono de las distintas fases obtenidas tras la reacción de aromatización del 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar) en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, con la zeolita comercial H-ZSM-5, a distintos tiempos de reacción. A) Reactor n°276. B) Reactor n°253. *El balance de carbono de la fracción sólida se ha determinado mediante análisis elemental (sección 3.3.4)..... 43
- Figura 24.** Resultados de conversión de reactivos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y etileno sobre catalizadores WNb-O (con distintas composiciones). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h. *Se ha tomado como referencia el valor obtenido para la misma reacción y en las mismas condiciones con la zeolita H-ZSM-5 (0,15 g). 44
- Figura 25.** Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h, sobre catalizadores WNb-O (0,15g) con distintas composiciones..... 44
- Figura 26.** Rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h, sobre catalizadores WNb-O (0,15g) con distintas composiciones..... 45
- Figura 27.** Balance de carbono obtenido para distintas fases tras la reacción de 2,5-DMF (0,15 g) y C₂H₄ (30 bar), en 1,4-dioxano (3 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 6h, sobre catalizadores WNb-O (0,15g) con distintas composiciones. *El balance de carbono de la fracción sólida se ha determinado mediante análisis elemental (sección 3.3.4). 45
- Figura 28.** Síntesis de *p*-xileno y DMBA propuesta a partir de 2,5-DMF y ácido acrílico..... 47
- Figura 29.** Resultados de conversión del 2,5-DMF y ácido acrílico en la reacción de aromatización de 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, durante 3h. 47
- Figura 30.** Balance de carbono calculado para las distintas fases obtenidas tras la reacción del 2,5-DMF y ácido acrílico sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C, con agitación de 1000 rpm, durante 3h. 48

- Figura 31.** Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, durante 3h..... 48
- Figura 32.** Rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y ácido acrílico sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: **i) n-heptano:** 2,5-DMF (0,135 g) y AA (0,225 g), en n-heptano (4 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 200°C y 1000 rpm, durante 3h. **ii) 1,4-dioxano:** 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), 0,15 g de catalizador, 30 bar N₂, a 250°C, con agitación de 1000 rpm, durante 3h. 49
- Figura 33.** Patrón de fragmentación del éster 2-hidroxietil-2-propenoato obtenido por análisis cromatográfico GC-MS..... 49
- Figura 34.** Resultados de conversión en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción. 50
- Figura 35.** Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción. 50
- Figura 36.** Rendimientos a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción. 51
- Figura 37.** Balance de carbono calculado para las distintas fases tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, a distintos tiempos de reacción. 51
- Figura 38.** Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas. 52
- Figura 39.** Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas. 53
- Figura 40.** Rendimiento a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación:

2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas..... 53

Figura 41. Balance de carbono calculado para las distintas fases tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 30 bar N₂, 1000 rpm, durante 3h, a distintas temperaturas..... 54

Figura 42. Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones de N₂. 55

Figura 43. Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones de N₂. 55

Figura 44. Rendimiento a distintos productos en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones N₂. 56

Figura 45. Balance de carbono para las distintas fracciones analizadas de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 250°C, 1000 rpm, durante 3h, a distintas presiones de N₂. 56

Figura 46. Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente) en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a 20 bar N₂. 58

Figura 47. Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a 20 bar de N₂..... 58

Figura 48. Resultados de rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente), en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), a 250°C y 1000 rpm, durante 3h, a 20 bar de N₂..... 59

Figura 49. Balance de carbono para las distintas fases obtenidas tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre catalizador comercial de referencia (zeolita H-ZSM-5). Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 y 0,26 g, respectivamente) en 1,4-dioxano (3 g), zeolita H-ZSM-5 (0,15 g), 20 bar N₂, a 250°C y 1000 rpm, durante 3h. 59

Figura 50. Resultados de conversión del 2,5-DMF y AA en la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación:

2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N ₂ y 1000 rpm, durante 3h.	60
Figura 51. Resultados de selectividad a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15g), a 250°C, 20 bar N ₂ y 1000 rpm, durante 3h.	61
Figura 52. Rendimiento a distintos productos de la reacción de aromatización del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar de N ₂ y 1000 rpm, durante 3h.	61
Figura 53. Balance de carbono para las distintas fases obtenidas tras la reacción del 2,5-DMF y AA sobre distintos catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de operación: 2,5-DMF (0,15 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar de N ₂ y 1000 rpm, durante 3h.	62
Figura 54. Patrón de fragmentación del ácido p-toluico obtenido por GC-MS.	63
Figura 55. Resultados de conversión de 2-MF y AA en la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto W _{0,7} Nb _{0,3} O _x . Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N ₂ y 1000 rpm, 3h.	64
Figura 56. Resultados de selectividad a distintos productos en la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto W _{0,7} Nb _{0,3} O _x . Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N ₂ y 1000 rpm, 3h.	64
Figura 57. Rendimientos a distintos productos en la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto W _{0,7} Nb _{0,3} O _x . Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N ₂ y 1000 rpm, durante 3h.	65
Figura 58. Balance de carbono calculado para las distintas fases obtenidas tras la reacción de aromatización del 2-MF y AA sobre el óxido mixto W _{0,7} Nb _{0,3} O _x . Condiciones de operación: 2-MF (0,128 g) y AA (0,52 g), en 1,4-dioxano (3 g), catalizador (0,15 g), a 250°C, 20 bar N ₂ y 1000 rpm, durante 3h.	65

7.2.ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de los poros de su estructura....	15
Tabla 2. Clasificación de las zeolitas en función de la relación molar Si/Al.	15
Tabla 3. Principales reactivos, disolventes, estándares y patrón interno utilizados.	21
Tabla 4. Información sobre la zeolita H-ZSM-5 comercial empleada en los experimentos catalíticos.	21
Tabla 5. Precursores y reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores basados en óxidos de wolframio con estructura tipo bronce.	22
Tabla 6. Cantidades utilizadas en las reacciones estándar.	30

Tabla 7. Parámetros experimentales en las reacciones de aromatización de 2,5-DMF con etileno.....	30
Tabla 8. Parámetros experimentales de nuevas reacciones catalíticas.	31
Tabla 9. Parámetros experimentales óptimos para las reacciones de aromatización con ácido acrílico y distintos reactivos furánicos.	32
Tabla 10. Datos de interés de los compuestos partícipes para el cálculo de factores de respuesta.....	33
Tabla 11. Factores de respuesta calculados en este TFM.	34
Tabla 12. Parámetros principales del cromatógrafo de gases empleado en el análisis de muestras.....	35
Tabla 13. Programa de temperaturas empleado en el análisis de muestras por GC-FID.	35
Tabla 14. Factores de respuesta de los productos esperados en la fracción gaseosa.	36
Tabla 15. Caracterización de la zeolita H-ZSM-5.	39
Tabla 16. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos mixtos de WNb-O.....	39