

TESIS DOCTORAL

***PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE CARBURANTES
DE AVIACIÓN MEDIANTE CONDENSACIÓN ALDÓLICA
DE FURFURAL Y METIL-ISOBUTIL-CETONA CON
CATALIZADORES Zr-MOF CON PROPIEDADES MEJORADAS***

Autor:

Daniel de la Flor Sánchez

Directores:

Juan Antonio Melero Hernández

Gabriel Morales Sánchez

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

Escuela Internacional de Doctorado

2022



TESIS DOCTORAL

*PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE CARBURANTES
DE AVIACIÓN MEDIANTE CONDENSACIÓN ALDÓLICA
DE FURFURAL Y METIL-ISOBUTIL-CETONA CON
CATALIZADORES Zr-MOF CON PROPIEDADES MEJORADAS*

Autor:

Daniel de la Flor Sánchez

Directores:

Juan Antonio Melero Hernández

Gabriel Morales Sánchez

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

Escuela Internacional de Doctorado

2022

TRABAJOS CIENTÍFICOS

FRUTO DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Artículos publicados en revistas científicas

de la Flor, D., López-Aguado, C., Paniagua, M., Morales, G., Mariscal, R., & Melero, J. A. (2021). **Defective UiO-66 (Zr) as an efficient catalyst for the synthesis of bio jet-fuel precursors via aldol condensation of furfural and MIBK.** Journal of Catalysis, 401, 27-39. (DOI 10.1016/j.jcat.2021.07.006)

Congresos

Juan A. Melero, Gabriel Morales, Jose Iglesias, Marta Paniagua, Ricardo Bermejo-Deval, Clara López-Aguado, Daniel de la Flor. **CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE MOLÉCULAS PLATAFORMA DERIVADAS DE LA BIOMASA CON CATALIZADORES BASADOS EN Zr.** Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2019), Córdoba (España), junio 2019. *Comunicación oral.*

Daniel de la Flor, Gabriel Morales, Clara López-Aguado, Marta Paniagua, Juan A. Melero. **MOF IN THE PRODUCTION OF BIO-JET FUEL PRECURSORS BY USING MODULATOR SPECIES DURING THE SYNTHESIS.** CIS 2021 YOUNG RESEARCHERS Conference. On-line. Septiembre 2021. *Comunicación Oral.*

Gabriel Morales, Daniel De La Flor, Pedro Leo, Clara López-Aguado, Marta Paniagua, Juan A. Melero. **SÍNTESIS DE HÍBRIDOS DE Zr-MOF-808/SÍLICE MESOPOROSA Y APLICACIÓN CATALÍTICA EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y METIL ISOBUTIL CETONA.** Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2021), Valencia (España), octubre 2021. *Póster.*

Gabriel Morales, Juan A. Melero, Marta Paniagua, Pedro Leo, Clara López-Aguado, Daniel de la Flor, Héctor Hernando. **STRATEGIES TO BOOST THE CATALYTIC PROPERTIES OF ZR-BASED MOFS IN THE PRODUCTION OF BIO-JET FUEL PRECURSORS.** 8th International Workshop on Layered & Nanostructured Materials, Toledo (España) July 2022. *Comunicación oral.*



Defective UiO-66(Zr) as an efficient catalyst for the synthesis of bio jet-fuel precursors via aldol condensation of furfural and MIBK



Daniel de la Flor^a, Clara López-Aguado^a, Marta Paniagua^a, Gabriel Morales^a, Rafael Mariscal^b, Juan A. Melero^{a,*}

^a Chemical and Environmental Engineering Group, Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, Móstoles, 28933 Madrid, Spain

^b Energy and Sustainable Chemistry (EQS) Group, Institute of Catalysis and Petrochemistry, CSIC, Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2021

Revised 21 June 2021

Accepted 6 July 2021

Available online 15 July 2021

Keywords:

Bio-jet fuel

Lignocellulose

Furfural

Aldol condensation

UiO-66

Zirconium

MOF

ABSTRACT

The production of jet-fuel precursors from furfural (FUR) via aldol-condensation with methyl-isobutyl ketone (MIBK) over a defective UiO-66(Zr) catalyst is presented. The resultant C11 adduct (FuMe) would allow the selective production of branched alkanes in the range of jet fuel via a subsequent hydrogenation/hydrodeoxygenation process. The catalyst is prepared using formic acid as modulator, leading to the incorporation of defects on the microcrystalline structure of the metalorganic framework (MOF) material, which dramatically boosts the catalytic performance in this transformation. Thus, the benchmarking with different commercial solid acid catalysts and Zr-based heterogeneous catalysts has identified the defective MOF, UiO-66(Zr)-FA, as clearly superior. An extensive characterization of the modified catalyst by means of X-ray diffraction (XRD), argon adsorption isotherm, thermogravimetry (TGA), acid titration, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) of adsorbed deuterated acetonitrile, has confirmed the incorporation of missing-linker and missing-node defects within the structure, enabling to explain the enhancement in the catalytic process. The analysis of the reaction kinetics, together with the optimization of the reaction conditions by means of a response surface methodology (allowing predicting the behaviour of the catalytic system under very different conditions) have identified the temperature as the most relevant parameter affecting the selectivity to FuMe. Thus, under the optimized reaction conditions (130 °C; 4 h; FUR/Cat = 2; MIBK/FUR = 4), outstanding total FUR conversion and FuMe selectivity (~100%) can be achieved. However, the catalyst gets progressively deactivated in successive catalytic runs under the studied reaction conditions, which is attributed to the formation of organic deposits coming from furfural side reactions.

© 2021 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Decarbonizing the energy system is critical to reach the ambitious global climate objectives. Among the different sectors, transport accounts for a significant portion of the greenhouse gas (GHG) emissions, ca. 25% (Data & Statistics, IEA). To achieve climate neutrality, the most favourable scenarios foresee the necessity of about 90% reduction in transport GHG emissions by 2050. However, far from decreasing in the last few years, emissions from transport keep increasing with respect to the 1990 baseline. This is especially true for the aviation sector, the one with the fastest growth. In this context, the European Union has recently released "The European Green Deal", [1] presenting a preliminary roadmap of key policies and measures needed to transform the EU economy, aiming at a

sustainable future. In this strategy, the ramping-up of the production and deployment of sustainable alternative fuels, in particular for long-distance transport sectors such as aviation, marine, rail, and long-distance trucking –that are yet hard to electrify– appears as one of the priorities. Particularly, advanced biofuels are among the alternatives for introducing sustainable and renewable energy for transport. This category represents biofuels produced from non-food related and sustainable feedstock, such as energy crops, algae, and biomass wastes, as well as agricultural and forestry residues.

Lignocellulosic materials constitute the most abundant source of renewable biomass, being fully available from low-cost agriculture and forestry residues. The use of non-edible lignocellulosic biomass is thus a highly appealing alternative for the production of advanced biofuels with reduced, or even neutral, environmental impact. However, lignocellulose conversion into advanced biofuels is not a trivial task because of its chemical and structural variety

* Corresponding author.

E-mail address: juan.melero@urjc.es (J.A. Melero).

“No veo ningún Dios
por aquí arriba”

Frase atribuida a Yuri Gagarin,
primer cosmonauta de la humanidad

Juan Antonio Melero Hernández, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental, de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

Gabriel Morales Sánchez, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental, de la Universidad Rey Juan Carlos,

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación titulado “PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE CARBURANTES DE AVIACIÓN MEDIANTE CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y METIL-ISOBUTIL-CETONA CON CATALIZADORES Zr-MOF CON PROPIEDADES MEJORADAS” constituye la memoria que presenta el Ingeniero Químico Daniel de la Flor Sánchez para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 30 de Agosto de 2022.

Fdo: Juan Antonio Melero Hernández

Fdo: Gabriel Morales Sánchez

AGRADECIMIENTOS

A Teresa, por apoyarme y comprenderme a lo largo de mi vida, pero, en especial, en esta etapa. Estas primeras líneas son para ti. Esta Tesis y el trabajo que lleva detrás no habría salido adelante sin tu apoyo, ¡Gracias!

A mi madre, aunque hemos pasado momentos duros, Carmen, tú siempre has sido fuerte por los dos y me has apoyado cuando lo he necesitado, gracias de todo corazón.

A mis directores Juan Antonio Melero y Gabriel Morales sin quienes esta tesis no hubiera salido adelante y quienes han sabido dirigir esta investigación, sortear los baches que hemos ido encontrando y conducir este proyecto a los éxitos que se presentan a continuación, ¡gracias! También a Marta, que ha sufrido conmigo todas las etapas de esta tesis, desde las peleas con facturas y proveedores hasta los diseños de experimentos más complejos, gracias. A Clara, que trajo ideas frescas desde Alemania que son las que han hecho posible esta tesis, gracias. A José Iglesias, con quien empecé una tesis ahora lejana en bioplásticos que no pudo ser, pero estoy seguro de que será, gracias también.

A la siempre fiel Compañía de Greco, que en las noches más oscuras conjuró la luz suficiente para ver nuestras pisadas y no retroceder, habló con el dios de los caminos y puso rumbo de nuevo a la senda perdida. Siempre podré contar con vuestra espada, gracias.

A esa antesala que ya nunca podré olvidar: a Bea por las cancioncillas pegadizas de su prima, pero, sobre todo, por soportar la turra cafetera a la que has sido sometida por Javier y por mí en muchas ocasiones. A Javi, por sus consejos, su guía, la portada de esta Tesis Doctoral pero sobre todo por ser la mejor persona que alguien pueda desear como compañero y como amigo. A Mara, por su ayuda y sus consejos y enseñarme que, si no se resuelve con ciencia, se resuelve con vino.



A Almu, que no leerás estas líneas, pero tu apoyo me ha servido para aguantar siempre un poquito más. A Dani Sanz, que siempre ha sabido resolver cualquier situación y ha estado dispuesto a echar una mano cuando hiciera falta. A Miriam, que se fue sin terminar de irse pero que siempre ha estado ahí para nosotros. A JM2 por ser el joven científico entusiasta con el que he compartido días de docencia que han sido un poquito mejores gracias a ti y por ser la única persona a la que he visto pasar varias veces en la misma dirección en un mismo pasillo. También a Sara, por ser una luchadora e inspirarme a hacer cosas de las que no sabía que era capaz, también por el frikismo desmedido que no ha hecho sino descargar tormentas de turras sobre tu ser, por todo eso, gracias también. A Igor, por ser compañero dentro y fuera del trabajo, una persona noble y de buen corazón y un estupendo científico para hacerle juego. A Jorge Plaza por los consejos, las charlas, por todo el tiempo dedicado y lo vivido dentro y fuera de la universidad, eres de lo mejor que hay, ¡gracias Jorge!. A María del equipo de limpieza y a Mar de conserjería, todo el trabajo hecho en la Universidad también os pertenece. También a Flori, a quien comencé enseñando, pero de quien terminé aprendiendo, gracias. A Sara Jerez, Luismi, Luis, Jorge, Ángela, Isa, Julia, Elena, Cintia, Juanma... y tantos con los que he podido contar en tantos momentos y que me habéis ayudado a crecer.

A los mejores docentes y mejores personas que conozco y de los que me llevo muchos recuerdos, un artículo y algún que otro video... Rosalía, Juanjo, Calles, sois de lo mejor de la universidad, ojalá los alumnos puedan disfrutaros por muchos años más.

A Dani Martínez, cuya guía, ideas y predisposición a ayudar y facilitarme el trabajo me han hecho llegar hasta donde estoy hoy, pero, sobre todo, gracias por la amistad, esa amistad de trinchera que sólo los que han estado bajo el mismo fuego saben compartir.

A Pedro Leo, señor del Laboratorio IV y maestro de todos los MOFs, por permitirme beber de su conocimiento y estar dispuesto siempre a colaborar en lo que fuera necesario. Gracias también por una amistad y un apoyo que supera de nuevo las aulas y la investigación.

Por último, me gustaría agradecer esta tesis doctoral, a aquel con quien comencé este viaje por la ciencia y la I+D+i hace ya más de 9 años y que aún no se ha detenido pero que, con este documento, cierra una etapa. Gracias Bernardo Herradón por la confianza desde aquella conferencia en el National Geographic, que encendió en mí una curiosidad que aún hoy no han conseguido apagar ni cientos de artículos.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	29
1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO: SITUACIÓN ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE FUTURO	31
1.2 CONTEXTO ENERGÉTICO PARA EL SECTOR DEL TRANSPORTE	42
1.3 CONTEXTO EN EL TRANSPORTE AÉREO: HACIA UN TRANSPORTE AÉREO SOSTENIBLE	46
1.4 CARBURANTES EN EL SECTOR DE LA AVIACIÓN	50
1.4.1 COMBUSTIBLE TRADICIONAL: QUEROSENO	50
1.4.2 COMBUSTIBLES SOSTENIBLES ALTERNATIVOS: BIOQUEROSENO	56
1.4.2.1 Tecnologías actuales para la producción de biocarburantes en el sector de la aviación	58
1.5 TRANSFORMACIÓN DE INTERMEDIOS DE AZÚCARES LIGNOCELULÓSICOS EN BIOQUEROSENO	65
1.5.1 REACCIONES DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL PARA LA PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE BIOCABURANTES DE AVIACIÓN	72
1.6 CATÁLISIS HETEROGÉNEA CON MOFS	78
1.6.1 MOF DE ZIRCONIO: UiO-66(Zr)	78
1.6.2 MOF DE ZIRCONIO: MOF-808(Zr)	80
1.6.3 MODIFICACIONES EN LOS MOFS: VERSATILIDAD EN CATÁLISIS	81
1.6.4 APLICACIONES CATALÍTICAS DE LOS MOFS EN CONVERSIÓN DE BIOMASA	83



2. OBJETIVOS	87
3. METODOLOGÍA.....	95
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	97
3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	99
3.2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES MOF	99
3.2.1.1 Procedimiento de síntesis de MOF UiO-66(Zr)	99
3.2.1.2 Procedimiento de síntesis de MOF-808(Zr)	101
3.2.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS MODIFICADAS CON ZIRCONIO	102
3.2.2.1 Procedimiento de síntesis de zeolita Zr-Beta	102
3.2.2.2 Procedimiento de síntesis de la zeolita Zr-USY	103
3.2.3 SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS.....	104
3.2.3.1 Procedimiento de síntesis del material SBA-15.....	104
3.2.3.2 Procedimiento de síntesis del material Zr-SBA-15	105
3.2.3.3 Procedimiento de síntesis del material ZrO ₂ -SBA-15	106
3.2.4 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DEL MATERIAL SBA-16	106
3.2.5 SÍNTESIS DE HÍBRIDOS MOF-808-MATERIAL SILÍCEO.....	107
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	111
3.3.1 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y ESTRUCTURAL.....	111
3.3.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA.....	114
3.3.3 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA	115
3.3.4 CONDICIONES Y EQUIPOS DE CARACTERIZACION	116
3.4 ENSAYOS CATALÍTICOS DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK	119
3.4.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	119
3.4.2 PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN	120
3.4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE REACCIÓN	129

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	139
4.1 CONDENSACIÓN ALDÓLICA ENTRE FURFURAL Y MIBK: SELECCIÓN DE CATALIZADORES	141
4.1.1 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS COMERCIALES	141
4.1.2 CATALIZADORES DE ZIRCONIO	143
4.1.2.1 Zeolitas modificadas con Zr	146
4.1.2.2 Sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 modificadas con Zr... ..	148
4.1.2.3 Materiales MOF UiO-66 de Zr	151
4.1.3 Caracterización de los Materiales UiO-66(Zr)	152
4.1.4 CONCLUSIONES DE LA SELECCIÓN DE CATALIZADORES	162
4.2 CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON EL CATALIZADOR UIO-66(Zr)-FA: ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.....	163
4.2.1 ANÁLISIS CINÉTICO	164
4.2.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN: DISEÑO DE EXPERIMENTOS	169
4.2.3 ESTABILIDAD Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR UIO-66(Zr)-FA... ..	175
4.2.4 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	181
4.3 POTENCIACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL MOF UiO-66(Zr) A TRAVÉS DEL USO DE MODULADORES DURANTE LA SÍNTESIS	182
4.3.1 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE MODULADORES DE DIFERENTE NATURALEZA ÁCIDA EN LA SÍNTESIS DEL UiO-66(Zr).....	185
4.3.1.1 Caracterización de los materiales sintetizados	186
4.3.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES MOF UiO-66(Zr) SINTETIZADOS EN PRESENCIA DE MODULADORES	200
4.3.3 REUTILIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES CON MEJOR RENDIMIENTO CATALÍTICO.....	206
4.3.4 CONCLUSIONES PARA EL ESTUDIO CATALÍTICO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DERIVADOS DE LA MODULACIÓN DE UIO-66(Zr) CON FA Y TFA	211



4.4	CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON CATALIZADORES MOF-808 (Zr)	212
4.4.1	COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DEL MATERIAL MOF-808(Zr)	212
4.4.2	MATERIAL MOF-808(Zr) SOPORTADO SOBRE DIFERENTES SOPORTES SILÍCEOS	220
4.4.2.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MOF-808(Zr) SOPORTADOS SOBRE ESTRUCTURAS SILÍCEAS	221
4.4.3	EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MOF-808(Zr)@SOPORTE SILÍCEO	236
4.4.4	CONCLUSIONES CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON CATALIZADORES MOF-808(Zr) Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS MOF-808(Zr)@ESTRUCTURA SILÍCEA	243
5.	CONCLUSIONES	247
6.	RECOMENDACIONES	253
7.	ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	257
	BIBLIOGRAFÍA	269

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental, englobada en la línea de investigación “Valorización y caracterización de materiales residuales en el marco de la economía circular” siendo financiada por el proyecto BIOTRES (52018/EMT-4344 BIOTRES-CM; <https://madrid.bio3project.es>) de la Comunidad de Madrid.

El actual contexto europeo manifiesta una inminente crisis energética y de materias primas debida principalmente a la dependencia europea de mercados externos para alcanzar la sostenibilidad. La guerra provocada por la invasión de Ucrania por parte de Rusia ha acentuado estas carencias y fuerza a la Unión Europea a acelerar su avance hacia un horizonte de autoabastecimiento a través de una transición a energías autóctonas y a la vez menos contaminantes. En Europa, aproximadamente el 80% del mix energético pertenece a fuentes de energía no renovables como el petróleo, el gas natural y, en menor medida, el carbón. La combustión de estas materias primas y sus derivados es responsable de la emisión de gases de efecto invernadero, de los cuales el CO₂ es el mayor representante. La acumulación de CO₂ en la atmósfera provoca el aumento de la temperatura media del planeta, lo que conlleva un cambio en los patrones del clima con consecuencias potencialmente catastróficas. Es necesario por tanto poner el foco en la generación de fuentes de energía menos contaminantes, intentando además hacerlo de forma sostenible en el marco de la economía circular.

Tanto a nivel global como europeo los principales sectores de contaminación por combustión de dichas fuentes fósiles son la generación de electricidad y el transporte en todas sus vertientes (tierra, mar y aire). Una de las medidas que apunta a la descarbonización y el autoabastecimiento de energía es la producción de electricidad



a través de energías limpias (solar, eólica, etc.). En el sector del transporte rodado y, especialmente en el de última milla, se apuesta por la electrificación de motores en todo tipo de vehículos, que serían alimentados con estas energías limpias. Sin embargo, existe un subsector dentro del transporte cuya electrificación no se contempla a corto o medio plazo: el sector de la aviación. Este sector representa un importante volumen en transporte de pasajeros y mercancías y es responsable del 4,5% del total de emisiones de gases de efecto invernadero. Además, debido al crecimiento poblacional y el aumento del poder adquisitivo de países en vías de desarrollo, se espera una intensificación del transporte aéreo en los próximos años. Es por tanto necesario paliar los efectos de la contaminación derivada del transporte aéreo a través de una solución que sea compatible con la tecnología de turbinas de aviación actuales. Para ello, además de medidas de eficiencia energética y de mejora tecnológica, es necesario desarrollar nuevos combustibles de aviación, equivalentes al queroseno fósil, pero con menor huella de carbono.

La valorización de residuos de biomasa para la producción de moléculas de interés industrial es uno de los pilares de la Economía Circular (orientada a la sostenibilidad y al residuo 'cero'). Si se consigue transformar estos residuos de biomasa lignocelulósica (no competitivos con la biomasa destinada a la alimentación) en bioqueroseno de aviación, sería posible reducir la huella de carbono de este combustible atendiendo al balance neutro de carbono (un residuo lignocelulósico captura aproximadamente la misma cantidad de CO_2 para su desarrollo vegetal, que la que desprende en el proceso de su combustión como vector energético o biocombustible) a la vez que se reduce en gran medida la huella de carbono de los combustibles tradicionales.

Para poder llevar a cabo esta solución medioambientalmente beneficiosa es necesario recurrir a la transformación de moléculas de bajo número de carbono derivadas de los azúcares de la biomasa: celulosa (C_6) y hemicelulosa (C_5). El queroseno de referencia en Europa, jet fuel A1, posee porcentajes mayoritarios de alcanos ramificados de entre 9 y 13 átomos de carbono, por lo que si se utilizan los precursores de azúcares de 5-6 carbonos es necesario acudir a procesos de alargamiento de las cadenas para dar lugar a productos en el rango de longitud de cadena hidrocarbonada requerido.

Una de las moléculas procedentes de la biomasa celulósica con mayor potencial actualmente es el furfural (C_5), que actualmente ya cuenta con procesos de producción validados y optimizados. Sin embargo, por si solo el furfural es insuficiente para producir bioqueroseno, siendo necesario recurrir a otra molécula,

de origen renovable, para alcanzar el rango óptimo de átomos de carbono. Dicha molécula adicional puede ser una cetona, lo que permitiría la unión al furfural mediante un proceso de condensación aldólica, para el que se necesita el uso de catalizadores. Uno de los mejores candidatos para dicha cetona es la metil-isobutilcetona o MIBK (C_6), un disolvente industrial ampliamente conocido que puede obtenerse fácilmente de la dimerización de la acetona (molécula que a su vez puede tener un origen renovable o residual en multitud de procesos industriales).

Para producir esta unión y establecer las bases para un potencial escalado del proceso es necesario que el procedimiento catalítico seleccionado esté basado en catalizadores heterogéneos estables, reutilizables y, por tanto, fácilmente recuperables. La reacción de condensación aldólica ofrece la posibilidad de unión entre un aldehído (furfural) y una cetona (metil-isobutilcetona), dando lugar en este caso a un aducto de condensación de 11 carbonos (FuMe). Este aducto cuenta con insaturaciones y oxígenos aún enlazados a su estructura y deberá ser tratado en un proceso de hidrodesoxigenación (HDO) antes de poder ser utilizado como bioqueroseno.

La presente Tesis Doctoral consta de 4 capítulos que se corresponden con 4 aproximaciones catalíticas distintas para mejorar el actual estado del arte de la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK, estableciendo las bases para la viabilidad técnica y comercial de la producción de bioqueroseno a partir de moléculas derivadas de la biomasa lignocelulósica. Para ello, se ha recurrido a: 1) el estudio de materiales basados en zirconio y su comparación con catalizadores comerciales disponibles; 2) la optimización de las condiciones de reacción mediante la metodología de diseño de experimentos; 3) la mejora de las propiedades catalíticas del MOF UiO-66(Zr) a través de modulación en las propiedades físicas del catalizador, empleando ácidos de diferente naturaleza durante el proceso de síntesis y 4) el uso de nuevos catalizadores híbridos MOF-sílice basados en el MOF de zirconio MOF-808(Zr) soportado sobre diferentes estructuras síliceas, con propiedades mejoradas en términos de accesibilidad y estabilidad de la fase catalítica. En todos los casos, la reacción estudiada es la mencionada condensación aldólica de furfural y MIBK llevada a cabo en fase líquida y en reactor discontinuo.

A continuación, se describen de forma resumida los resultados y las conclusiones más destacadas de cada uno de los 4 capítulos que componen la presente Tesis Doctoral.

CAPÍTULO 1. CONDENSACIÓN ALDÓLICA ENTRE FURFURAL Y MIBK: SELECCIÓN DE CATALIZADORES

En este primer capítulo se realiza un estudio del comportamiento de los catalizadores disponibles comercialmente que, con base en estudios bibliográficos, han resultado catalíticamente activos para reacciones de condensación aldólica: la resina sulfónica comercial Amberlyst 15, las zeolitas ácidas H-Beta, H-USY, y los óxidos metálicos CaO y ZrO₂. Cabe destacar que esta reacción puede ser catalizada mediante materiales ácidos y básicos. Para realizar este estudio se fijan unas condiciones y se compara la conversión de furfural y la selectividad a FuMe de todos los catalizadores comerciales disponibles. Uno de los principales problemas de algunos de estos catalizadores comerciales es la lixiviación (y, por tanto, contaminación del producto y falsa contribución homogénea al proceso catalítico). Por tanto, el objetivo no es únicamente alcanzar un buen comportamiento catalítico sino también una adecuada estabilidad del catalizador utilizado. Para ello el estudio en el presente capítulo se centra en la obtención de nuevos catalizadores heterogéneos, que ofrezcan comportamientos catalíticos iguales o superiores a los mencionados catalizadores comerciales, maximizando la estabilidad y la selectividad (para evitar la formación de subproductos que deban ser tratados) y, permitiendo una fácil separación del medio para su posible regeneración o reciclado.

Una de las evidencias bibliográficas más ampliamente documentadas es la utilización de materiales basados en zirconio para la unión por condensación aldólica entre aldehídos y cetonas, manteniendo una alta selectividad. Por tanto, se recurre al estudio en las mismas condiciones de reacción de distintos materiales basados en zirconio, de distinta naturaleza sintética: por un lado, se recurre a las zeolitas Zr-beta, cuya cantidad de centros activos de zirconio puede modularse a través de métodos postsintéticos; se estudia el comportamiento catalítico de la zeolita Zr-USY, de distinta estructura y tamaño de poro. Y por otro lado se valora la actividad catalítica de estructuras silíceas mesoporosas tipo SBA-15 dopadas con Zr y ZrO₂. Por último, se estudia el comportamiento catalítico de un MOF de zirconio altamente estable (química y térmicamente) como es el UiO-66(Zr), alterando sus propiedades físicas a través de un proceso de modulación con ácido fórmico, para observar la influencia de las mismas en la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK.

De los catalizadores estudiados, es el MOF UiO-66(Zr)-FA (UiO-66(Zr) modulado con ácido fórmico durante su síntesis) el que presenta un mejor comportamiento

catalítico. Manteniendo una selectividad al producto de interés, FuMe, del 100% a la vez que presenta una conversión mucho más elevada que la obtenida por el resto de catalizadores estudiados. Esto se atribuye al rango adecuado de la fortaleza ácida moderada del material que, junto con el hecho de poseer un tamaño de poro mayor que la estructura MOF UiO-66(Zr) sin modular, establece un efecto sinérgico que potencia su comportamiento catalítico en la condensación aldólica de furfural e MIBK para dar FuMe.

Por tanto, los centros activos de tipo μ_3 -OH asociados a los clústeres de Zr_6 , de naturaleza Brønsted de fortaleza moderada, resultan mucho más accesibles en el MOF con defectos, siendo la causa más plausible para la mejora tan importante observada en los resultados catalíticos.

CAPÍTULO 2. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON EL CATALIZADOR UiO-66(Zr)-FA: ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

En este segundo capítulo de la Tesis Doctoral se ha estudiado en profundidad el comportamiento catalítico del catalizador óptimo seleccionado en el Capítulo anterior, el material UiO-66(Zr) modulado con ácido fórmico en la síntesis. En primer lugar, se ha analizado la cinética de la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK con este catalizador. Para ello se han llevado a cabo un estudio cinético a diferentes temperaturas, para obtener mediante ajuste a un modelo pseudohomogéneo las correspondientes constantes cinéticas (así como sus parámetros definitorios basados en la ecuación de Arrhenius: E_a y k_0) de cada una de las etapas de reacción implicadas, en las que intervienen los productos o subproductos derivados de las posibles reacciones en la condensación aldólica entre furfural y MIBK para las condiciones estudiadas. Siendo $E_a = 75,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $k_0 = 1,86 \times 10^9 \text{ h}^{-1}$ para la condensación de FUR y MIBK en FuMe. De este modo se han podido determinar las condiciones de reacción que conducen de forma selectiva a la formación de FuMe, minimizando la formación de productos no deseados (humins) y de productos de condensación de mayor tamaño, favorecidos principalmente a temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos

A continuación, una vez conocida la cinética que rige la transformación de furfural y MIBK en la molécula FuMe sobre el catalizador UiO-66(Zr)-FA, se procede a un diseño de experimentos para analizar la influencia de las diferentes condiciones de reacción y la de sus posibles sinergias. Para ello se hace un estudio preliminar



de la relación MIBK/furfural y, posteriormente se establecen unos límites para la temperatura y la relación másica de furfural/catalizador dentro de los cuales quede comprendido el máximo rendimiento catalítico a FuMe. A través de esta estrategia se pretende, mediante la selección del mejor catalizador estudiado en capítulo anterior, encontrar la manera de maximizar la conversión de furfural y la selectividad a FuMe optimizando las condiciones de reacción (temperatura, relación MIBK/furfural, carga de catalizador, tiempo). Estas condiciones proporcionan un rendimiento a FuMe del 100% en un reactor discontinuo y resultan: 130°C; 4 h; relación másica FUR/Catalizador = 2; relación molar MIBK/FUR = 4.

Por último, se estudia la estabilidad y la posibilidad de reutilización del catalizador, parámetros fundamentales a tener en cuenta en un posible futuro escalado industrial de este proceso de condensación. Para ello, se realiza un estudio de lixiviación de especies activas (uno de los principales problemas presentados por los catalizadores comerciales de naturaleza básica) y un estudio de reutilización del catalizador en varios ciclos consecutivos, explorando además distintas condiciones de reacción (en especial de concentración de furfural, ya que una de las posibles reacciones secundarias apuntaba a la formación de humins que pueden envenenar el catalizador e inhibirlo a lo largo de los ciclos de uso). De donde se obtiene que el UiO-66(Zr)-FA se desactiva progresivamente tras sucesivas reacciones catalíticas bajo las condiciones ensayadas (130°C; t =1 h; relación molar MIBK/FUR = 4 y relaciones másicas FUR/Catalizador 2 y 10), desactivación que muestra una fuerte dependencia de la concentración de furfural. Esta desactivación se atribuye a la formación de depósitos orgánicos procedentes de las reacciones secundarias del furfural, probablemente de tipo policíclico que se evidencia en los análisis termogravimétricos.

CAPÍTULO 3. POTENCIACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL MOF UiO-66(Zr) PARA LA CONDENSACIÓN ENTRE MIBK Y FURFURAL A TRAVÉS DEL USO DE MODULADORES DURANTE LA SÍNTESIS

En el tercer capítulo de la presente Tesis Doctoral se estudia la estrategia de maximización del rendimiento catalítico de la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK. Para ello se recurre al estudio del efecto sobre las distintas propiedades físicas derivadas de la modificación mediante el uso de moduladores en la síntesis del catalizador MOF UiO-66(Zr). Para ello se seleccionan dos ácidos carboxílicos de distinta fortaleza y naturaleza que, en base al estudio bibliográfico

realizado, son potencialmente capaces de modular la estructura del material MOF UiO-66. Los ácidos seleccionados son el ácido trifluoroacético y el ácido fórmico de manera que permite el estudio del efecto de los distintos ácidos en las propiedades físicas del catalizador. Se procede entonces al estudio detallado mediante técnicas de caracterización (isoterma de adsorción de Ar, valoración-ácido base por retroceso, DRX, TGA e FT-IR) de las propiedades físicas asociadas a los catalizadores resultantes de cada una de las series moduladas con el mismo ácido, pero con distintas relaciones modulador/dimetilformamida (medio sobre el que se produce la síntesis tradicional del UiO-66(Zr)). Según se aumenta la relación [modulador]/DMF, se modifica la estructura del MOF generado promoviendo los mecanismos de unión competitiva y, posteriormente, de desaparición de nodos. Esta modulación incrementa notablemente las propiedades texturales respecto al material UiO-66(Zr) sintetizado en ausencia de modulador.

Una vez identificado el efecto de la modulación con ácidos carboxílicos, en función de la cantidad añadida, sobre las propiedades físicas del catalizador resultante se procede a la comparación catalítica de los mismos. De esta manera se logran identificar las propiedades físicas de cada uno de los catalizadores que dan lugar a la maximización del rendimiento catalítico en igualdad de condiciones de reacción. El aumento de la relación [modulador]/DMF utilizada en síntesis produce la aparición de una porosidad jerarquizada en valores de diámetro de poro situados entre los 15-20 Å (diámetro asociado a los poros generados por la pérdida de nodos metálicos Zr₆). Esta porosidad de mayor rango mejora la accesibilidad a los centros activos a costa de una disminución de los mismos. Siendo, para la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK, el MOF UiO-66(Zr)-FA4 y el UiO-66(Zr)-TFA3 los que arrojan mejores resultados catalíticos, mostrando una conversión de furfural en el rango de 73-78%, con un 100% de selectividad a FuMe.

Es necesario estudiar también el comportamiento de los catalizadores con mejores resultados catalíticos en ensayos experimentales que simulen varios usos consecutivos en reacción de dichos catalizadores. De esta manera es posible determinar su capacidad de reutilización en futuros procesos industriales y, mediante el estudio de los catalizadores tras estos ciclos de reutilización, las causas asociadas a su posible pérdida de actividad catalítica. Se concluye que, el tanto el tipo de porosidad generada, como la naturaleza de los grupos carboxílicos unidos a los nodos de zirconio influyen en la resistencia al envenenamiento de los catalizadores. De manera que, una mayor accesibilidad a los centros activos, favorece el proceso de regeneración de los mismos y la hidrofobicidad otorgada por los grupos fluorados superficiales del TFA disminuye el envenenamiento

del catalizador, siendo el UiO-66(Zr)-TFA3 el catalizador que mejor resiste la reutilización (al menos 3 usos sin pérdida de actividad).

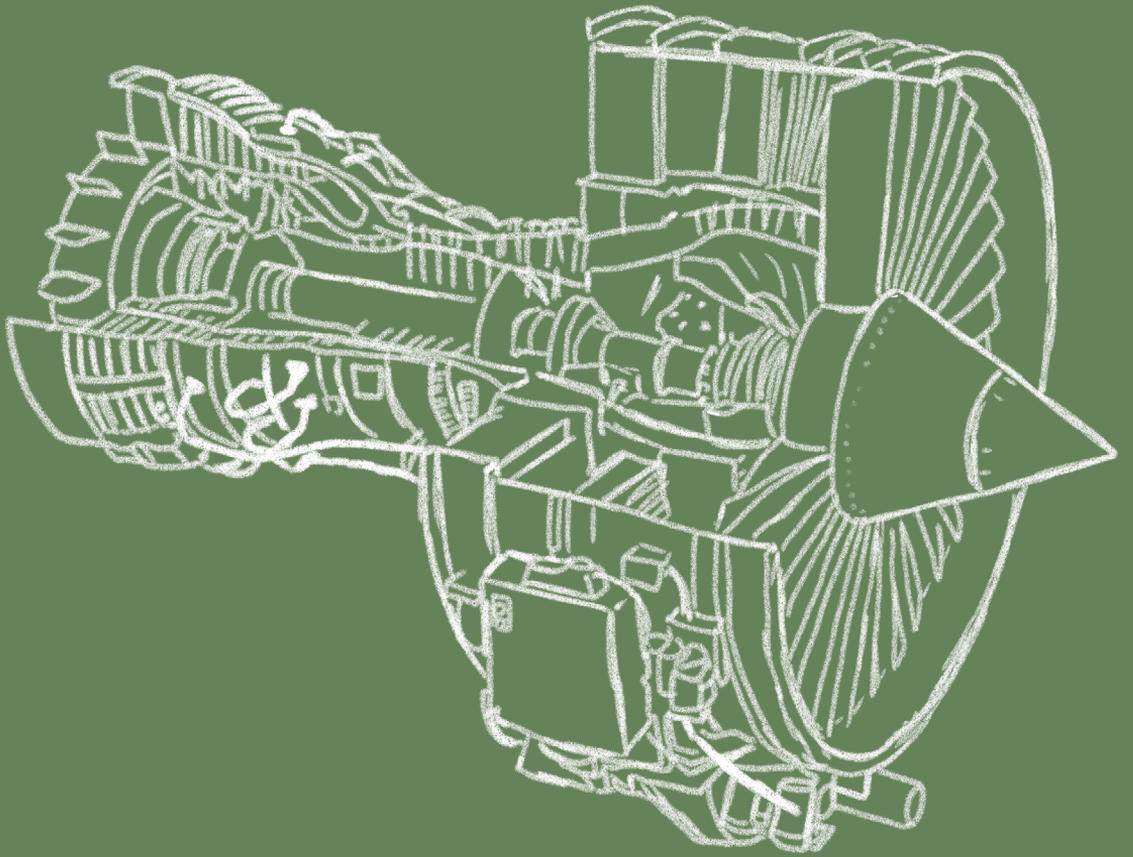
CAPÍTULO 4. ESTUDIO COMPARATIVO DE HÍBRIDOS BASADOS MOF-808(Zr) Y ESTRUCTURAS SILÍCEAS MESOPOROSAS PARA LA CONDENSACIÓN ENTRE MIBK Y FURFURAL

En el último capítulo de la presente Tesis Doctoral se ha seleccionado una estructura MOF que cumpla con las características físicas identificadas como óptimas en el Capítulo anterior sin necesidad de modulación, el MOF-808(Zr), y se ha establecido una comparación de sus propiedades catalíticas con el catalizador seleccionado como el más óptimo en el capítulo anterior, el material UiO-66(Zr)-FA. Se observa que, el principal problema para el uso del MOF-808(Zr) como catalizador en la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK es la alta inestabilidad de este MOF, que se desactiva totalmente tras el primer uso. Sin embargo, se ha demostrado más activo catalíticamente en igualdad de condiciones de reacción (rendimiento del 97,6% a FuMe) que el UiO-66(Zr)-TFA3 (rendimiento FuMe de 73,1%).

A continuación, en vista de los resultados de estabilidad del material puro, se ha abordado una estrategia de aumento de la estabilidad de dicho MOF a través un procedimiento de hibridación con distintas estructuras silíceas (tanto comerciales como sintetizadas) para combinar la alta actividad catalítica de este MOF de Zr con las excelentes propiedades texturales que proporcionan los soportes silíceos. Las estructuras silíceas seleccionadas son: SIPERNAT 50, una sílice amorfa comercial de muy fácil síntesis, MCM-41, una sílice amorfa mesoporosa de síntesis sencilla, también comercial, SBA-15, una sílice mesoporosa no comercial con mayor área BET disponible que las anteriores, y SBA-16, una sílice mesoporosa no comercial con estructura cúbica tridimensional, que permiten cubrir algunas de las propiedades físicas seleccionadas como óptimas en el capítulo anterior como la mesoporosidad en el rango adecuado. Por otro lado, a través de esta estrategia se pretende disminuir la cantidad de Zr (y de estructura MOF) necesaria para alcanzar un mismo rendimiento catalítico, ventaja habitual de emplear soportes de este tipo para fases activas que pueden dispersarse de forma uniforme por la superficie. Esta unión genera una fina película (no se observa a través de patrón de difracción por TEM) pero muy bien distribuida (determinado a través de mapeo con STEM) en la superficie de la estructura silícea. Para asegurar la correcta unión,

es necesario acudir a diversas técnicas complementarias entre sí: UV-Visible, FTIR, TGA, isoterma de adsorción-desorción de N_2 y DRX. Con esto se podría abaratar el coste del catalizador, y mejorar la rentabilidad del potencial proceso industrial de producción de bioqueroseno de aviación basados en esta ruta catalítica. En términos de rendimiento catalítico, el MOF-808(Zr)@MCM-41 proporciona las mejores condiciones en tanto que es el catalizador que presenta una mayor conversión de furfural y, tras el ajuste de las condiciones de reacción, es posible alcanzar la máxima conversión de FUR manteniendo una selectividad total a FuMe.

En última instancia se compara la estabilidad catalítica del híbrido con mejores propiedades catalíticas (MOF-808(Zr)@MCM-41) frente al MOF seleccionado sin hibridar (MOF808), para demostrar su posible uso industrial con varios ciclos de reutilización y demostrar el aumento de la estabilidad adquirido tras el proceso de hibridación. Tras estos ensayos que involucran la reutilización de ambos materiales con diferentes relaciones másicas de furfural ($FUR/Zr = 150$ y $FUR/Zr = 75$) se observa que, el material silíceo proporciona estabilidad a la fase MOF permitiendo su reutilización en la reacción estudiada, con una ligera desactivación del mismo en función de la concentración de furfural del medio de reacción: un 20% en 3 usos en el caso del MOF-808(Zr)@MCM-41.



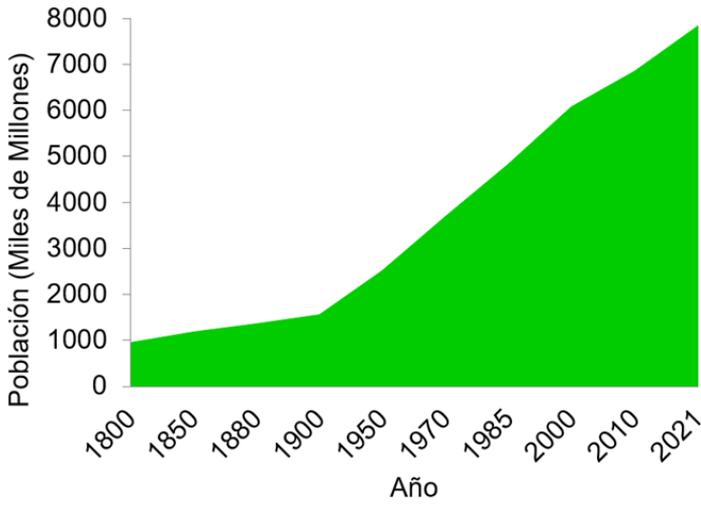
1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO: SITUACIÓN ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

Una de las características que definen el desarrollo del ser humano en la actualidad es el consumo energético, que se reconoce como el medio necesario para poder cumplir con algunos de los aspectos englobados en el marco de los derechos humanos [1,2,3]. El continuo crecimiento de la población mundial (*Figura 1.1a*), unido al rápido desarrollo tecnológico de países emergentes hacen de la energía un recurso imprescindible. Esta demanda energética comenzará a ser cada vez mayor a medida que los países, en especial los países económicamente débiles y emergentes, vayan industrializándose y mejorando sus condiciones de vida (y tal y como se muestra en el crecimiento del consumo energético sostenido evidenciado en el último siglo; *Figura 1.1b*).

a)



b)

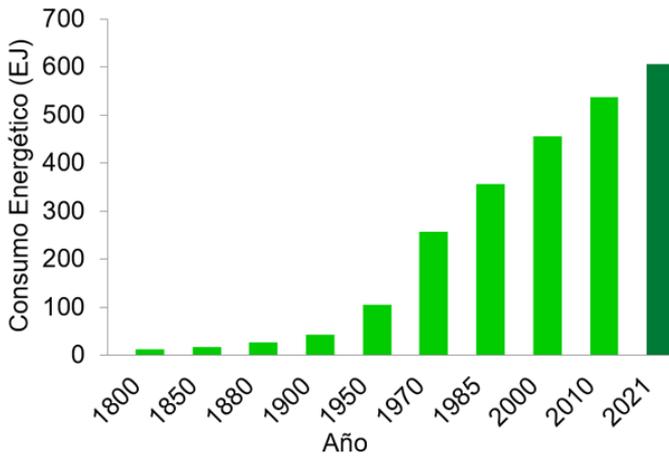


Figura 1.1. Evolución mundial (a) de la población (1800-2019) [4,5] (b) del consumo energético (1800-2019) [5,8].

Por otro lado, el 50% de la población mundial actual se encuentra en países con economías débiles o emergentes [6,7]. Se espera que los países que no pertenecen a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) soporten la mitad del crecimiento del producto interior bruto mundial en los próximos veinte años. Para ello será necesario alcanzar cuotas de consumo de energía muy superiores a las actuales y, por tanto, es claramente previsible que las necesidades energéticas a nivel mundial van a seguir creciendo en las próximas décadas.

Si se realiza un análisis del consumo energético mundial de los últimos 25 años por tipo de energía (*Figura 1.2*) se observa todavía un claro dominio de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). El gas natural se contempla como un combustible de transición, más limpio al poseer una mayor relación hidrógeno a carbono, entre los combustibles fósiles. Su consumo ha pasado de representar un 16% en 1971 a un 24,2% del mix de energía primaria en 2020. Las economías en transición o plenamente desarrolladas están desplazando sus recursos energéticos cada vez más hacia energías renovables y modelos energéticos sostenibles. Sin embargo, debido a que el crecimiento poblacional de los últimos años se ha dado principalmente en países en desarrollo o emergentes, la demanda energética asociada a este crecimiento ha sido suplida con fuentes energéticas de origen principalmente fósil. Como consecuencia de este panorama, en los últimos cincuenta años, el mix energético apenas ha experimentado una variación significativa: en 1971 carbón, petróleo y gas natural copaban el 86% del consumo de energía primaria mundial, y actualmente dicho porcentaje apenas se ha reducido al 81% [8]. Aunque es previsible que siga disminuyendo (en gran parte debido al esfuerzo de los países industrializados en la descarbonización de la economía), esta reducción podría verse contrarrestada en parte por el desarrollo ligado al consumo de fuentes fósiles por parte de países menos industrializados, o a efectos geopolíticos coyunturales como la actual situación mundial derivada del conflicto en Ucrania.

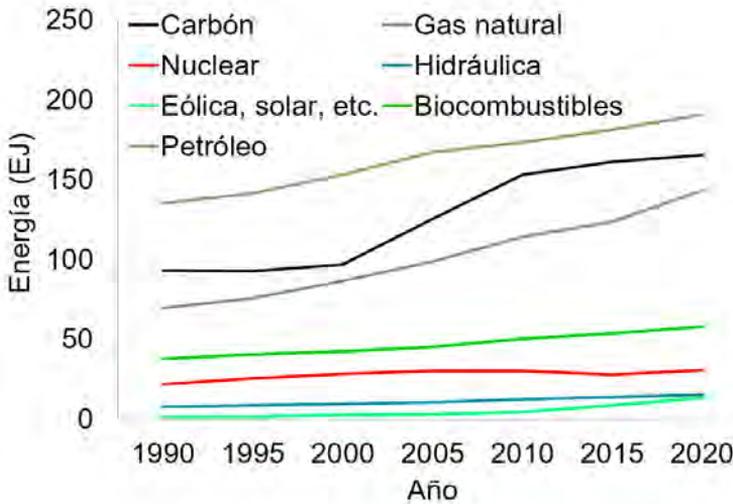


Figura 1.2. Evolución del consumo mundial de energía primaria por tipo de energía en el periodo (1990-2019) [8].

En la **Figura 1.3** se muestran las perspectivas futuras de consumo energético por tipo de energía publicado en un estudio realizado DNV GL [9]. A corto plazo se espera que el consumo energético mundial siga creciendo alcanzado su cota máxima en torno a 2030. A partir de este punto se prevé un descenso de las necesidades energéticas a pesar de que la población siga aumentando y que las economías en desarrollo sigan creciendo, como consecuencia de la mejora en la eficiencia energética de los procesos. También es destacable el menor papel de los combustibles fósiles, dando paso gradualmente a las energías renovables. Se espera que el porcentaje de combustibles fósiles en el mix energético mundial descienda del 81 % actual a aproximadamente un 50 % en el 2050. No obstante, en dicho estudio se indica que para lograr estos objetivos tan ambiciosos son necesarios desarrollos tecnológicos y políticas medioambientales adecuadas.

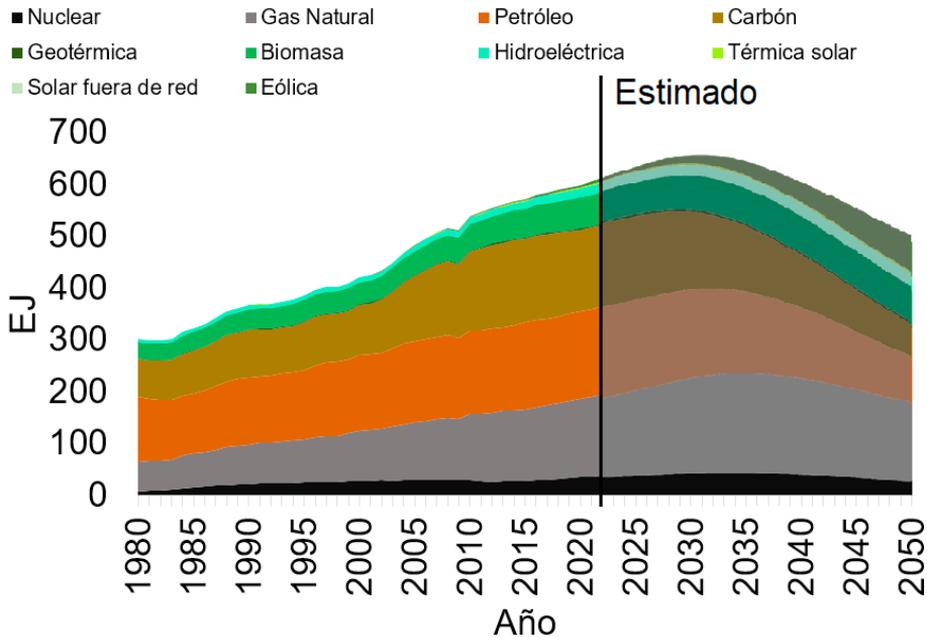


Figura 1.3. Perspectivas en la evolución del consumo energético mundial hasta 2050 [9].

El uso masivo de recursos energéticos basados en tecnologías fósiles conlleva un aumento de los niveles dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera. El CO_2 es el principal gas de efecto invernadero de origen antropogénico. Indicadores de la Agencia Aeroespacial Norteamericana (NASA) y de la Administración Atmosférica y Oceánica Nacional de los Estados Unidos (NOAA) muestran un crecimiento de aproximadamente un 6,5% en la concentración troposférica de CO_2 en los últimos años [10,11] (Figura 1.4). En la actualidad este valor se sitúa en torno a las 414 ppm [12] y sin intervención mediante las correspondientes estrategias de descarbonización del sistema energético este valor seguirá aumentando progresivamente. Este aumento cada vez mayor de la concentración de CO_2 en la atmósfera es el principal responsable del calentamiento global que sufre nuestro planeta (Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) [13,14,15]).

Según el IPCC, algunos de los efectos del calentamiento global sobre el clima son: el aumento de las temperaturas, el alargamiento de las estaciones calurosas, cambios en los patrones de precipitación dando como resultado lluvias más intensas y continuadas, mayor frecuencia e intensidad de sequías y olas de calor, mayor

número de huracanes, que serán más fuertes e intensos, el aumento del nivel del mar (entre 30 y 120 cm), que podría inundar las zonas costeras más vulnerables, y el deshielo de glaciares y del océano ártico [16,17].

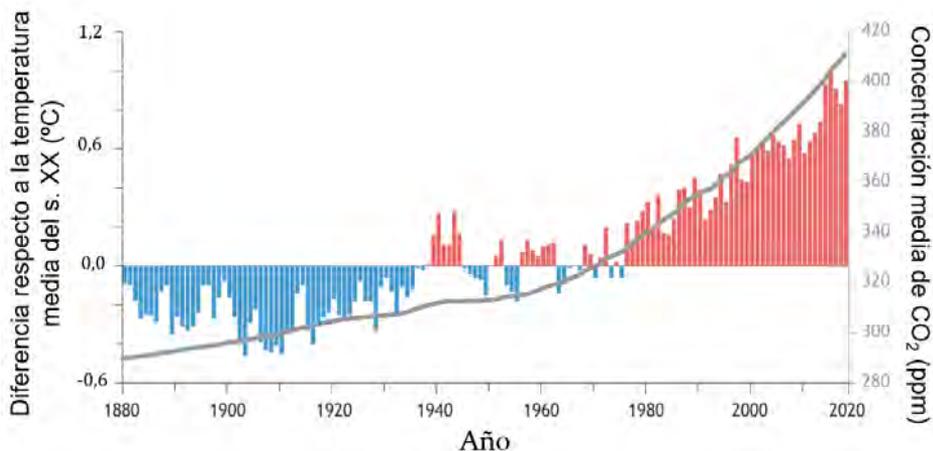


Figura 1.4. Evolución de la temperatura media y de la concentración histórica de CO₂ en la atmósfera en el periodo 1880-2020 [18].

Las políticas de la Unión Europea durante los últimos años han sido cada vez más restrictivas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, reduciendo el uso de carbón y petróleo, favoreciendo el uso de gas natural, pero sobre todo mediante la sustitución de los combustibles fósiles tradicionales por biocombustibles (combustibles con origen en biomasa renovable) u otras fuentes de energía renovables [19,20], apoyando la electrificación del parque móvil [21] o promoviendo la creación de escenarios cada vez más favorables desde el punto de vista medioambiental [22]. Estas políticas europeas se enmarcaron originalmente en el plan de actuación “Estrategia Europa 2020” que establecía: una reducción del 20% de las emisiones de CO₂, un 20% más del uso de energía procedente de fuentes renovables y un 20% de aumento en la eficiencia del uso de la energía respecto a los valores de 1990 [23], todo ello para el horizonte del año 2020. Y, además, promovía que el 10 % de la energía consumida en el transporte fuese de origen renovable.

Estas actuaciones han demostrado su eficacia a lo largo de tiempo, pero todavía no son suficientes. Si se observa la *Figura 1.5* se aprecia un descenso considerable tanto en el uso del petróleo como en el uso de los combustibles fósiles sólidos (principalmente carbón). Además, se observa una tendencia creciente de las energías renovables y la bioenergía. No obstante, en la UE los combustibles fósiles representan todavía un porcentaje importante del mix energético (aproximadamente un 80% del consumo de energía primaria), lo que implica una fuerte dependencia energética del exterior, así como un elevado impacto ambiental.

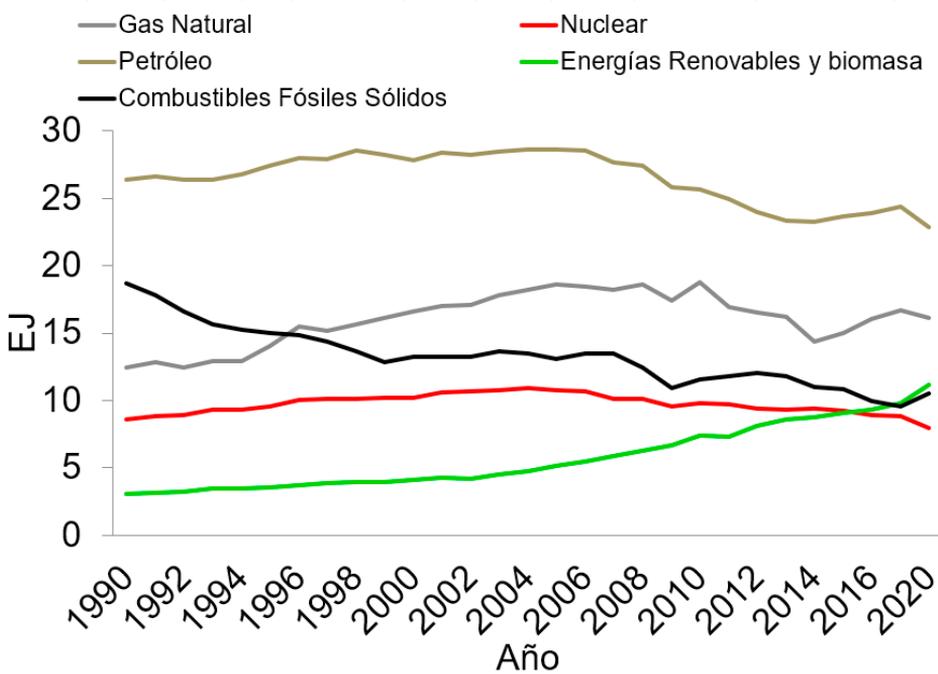


Figura 1.5. Evolución del consumo energético por tipo de energía en la Unión Europea [24].

En la *Figura 1.6* se muestran las emisiones CO_2 a nivel mundial y en la UE distribuidas por sectores de actividad. Se observa que el **transporte** es el responsable de un 24,5 % de las emisiones de CO_2 a la atmósfera a nivel mundial, y este valor se incrementa hasta un 28,5 % en la UE. Pero además las emisiones de CO_2 en este sector no han dejado de crecer en los últimos años como consecuencia del aumento del consumo de energía en el transporte y la dependencia casi total de los combustibles fósiles en dicho sector.

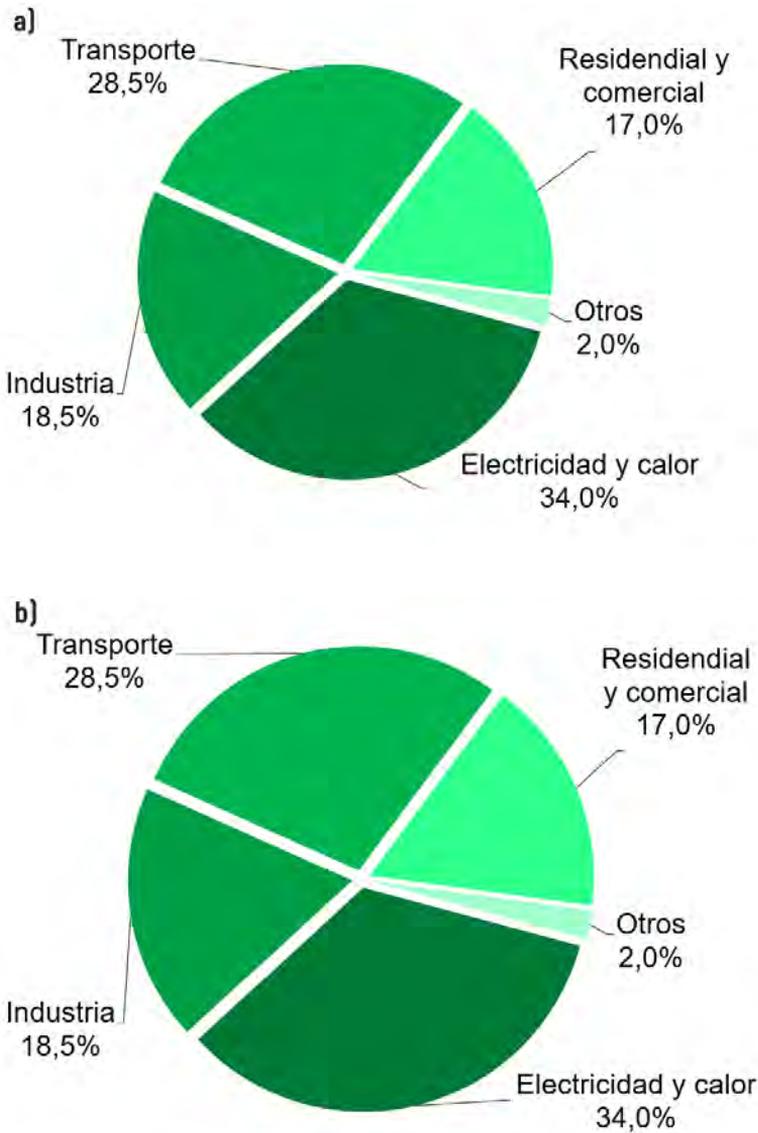


Figura 1.6. Emisiones de CO₂ por sector, (a) globales y (b) Unión Europea, en el año 2019 [25].

Todos los indicadores y previsiones, tanto europeos como globales, apuntan a que el crecimiento poblacional y energético irán en aumento durante las próximas décadas [26,27]. Pero no todos los sectores energéticos ni todos los tipos de energía presentan la misma tendencia ascendente. De hecho, al observar la *Figura 1.7* se puede concluir que la tendencia a la baja de las fuentes fósiles se mantendrá

en las próximas décadas en la Unión Europea [28]. Por otro lado, las energías renovables y la bioenergía son las que mayor tasa de crecimiento experimentarán los próximos años [28 y 29].

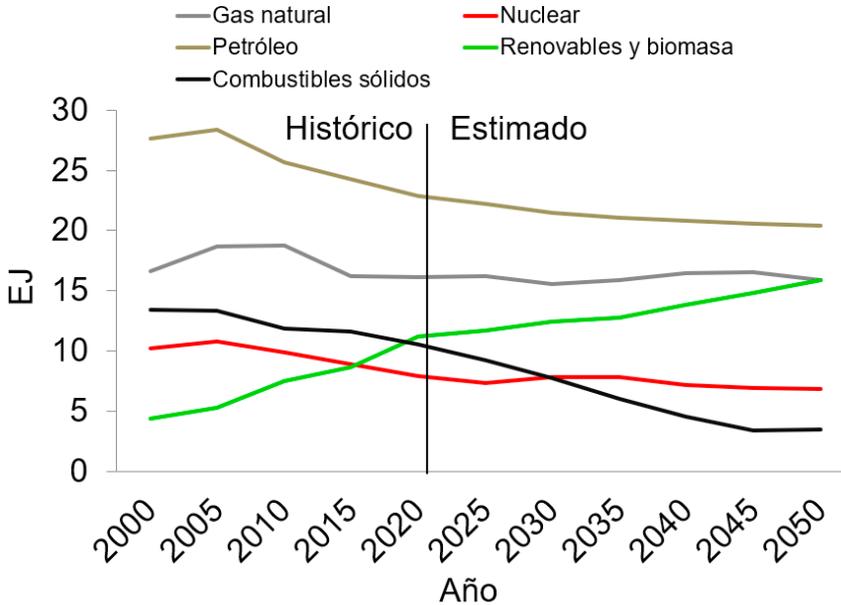


Figura 1.7 Evolución del consumo energético por tipo de energía en la Unión Europea y previsiones hasta 2050 [28].

No obstante, estas previsiones en la evolución del consumo energético en la UE no permitirían alcanzar los ambiciosos objetivos establecidos por la UE para el año 2050 de “neutralidad climática”. Es necesario realizar mayores esfuerzos desde todos los ámbitos para poder hacerlo realidad. Así, la actual directiva de energía renovables aprobada en 2018 (RED II) ha fijado los siguientes compromisos para el año 2030 [30]:

- Reducción del 55% de las emisiones globales de CO₂ con respecto a los valores de 1990 (como uno de los hitos intermedios anunciados por la Unión Europea [31] para lograr la neutralidad de emisiones en Europa para 2050).
- Uso de un 32% de energías renovables en el mix de energía primaria.
- Aumento del 32,5% en la eficiencia del uso de la energía respecto a niveles de 1990.

- Alcanzar una cuota del 14 % en términos energéticos de energía renovable en el sector transporte, priorizando los **biocarburantes avanzados** (junto con el biogás, deben representar en el año 2030 un mínimo del 3,5 % del total consumido por el sector del transporte, de acuerdo con la directiva RED II [30 y 32]).

La aplicación de estas políticas, y tal y como se observa en la *Figura 1.8*, debe tener como resultado una reducción gradual de las emisiones de CO₂ en todos los sectores. Esta figura también indica claramente en qué sectores es necesario focalizar el trabajo en los años venideros. Destaca el **sector transporte**, donde se observa que las reducciones de las emisiones de CO₂ han sido inexistentes desde 1990 como consecuencia de su elevada dependencia de los combustibles fósiles (superior al 97 %). En el resto de los sectores se ha avanzado de forma significativa desde 1990 en la reducción de emisiones de CO₂.

Si bien es cierto que los mayores esfuerzos de la descarbonización del sector energético deben estar focalizados en el transporte, no es menos cierto que no existe una única solución sencilla que logre reducir las emisiones de CO₂ en este sector. Por tanto, en la UE se plantean en la actualidad estrategias globales para el transporte, que engloban: aumento de la eficiencia energética de los motores de combustión; el uso de carburantes alternativos limpios; la electrificación (motor eléctrico alimentado por baterías); y una apuesta por el cambio hacia modos de transporte más sostenible de los ciudadanos. En este contexto los “**biocarburantes avanzados**” obtenidos a partir de biomasa no alimenticia (de origen residual) se presentan como una excelente alternativa que presenta una significativa reducción de las emisiones de CO₂ con respecto a los combustibles fósiles equivalentes. Además, poseen un gran potencial para adaptarse a todos los modos de transporte (terrestre, aéreo y marítimo) y a las actuales infraestructuras logísticas y tecnológicas (distribución y motores).

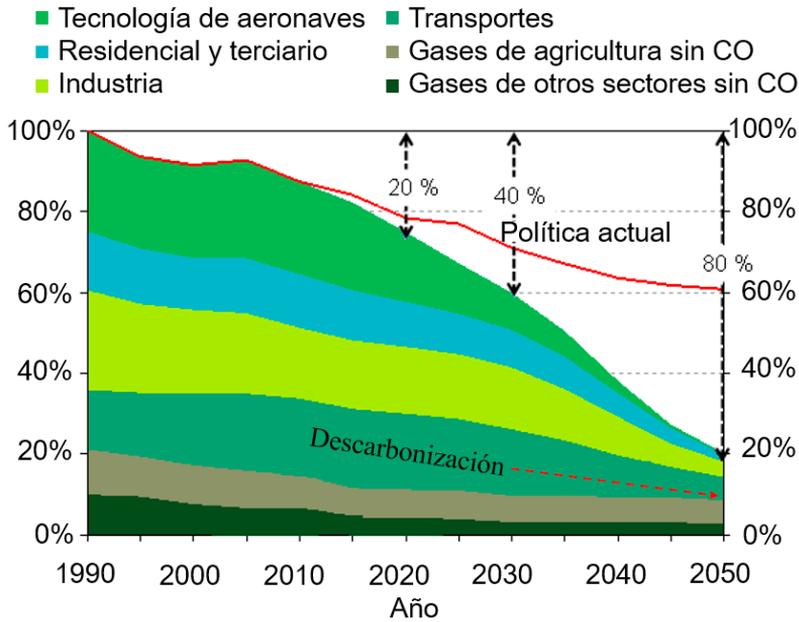


Figura 1.8. Previsión de la evolución de las reducciones en las emisiones de CO₂ en Europa por sectores, según la política actual y aplicando la directiva RED II [32].

A más largo plazo las políticas de la Unión Europea se apoyan sobre el llamado “Pacto Verde” o “Green Deal”, por el cual se establece como objetivo un impacto climático neutro para 2050. El Pacto Verde actúa en diferentes ámbitos: mitigación del cambio climático, energía segura, limpia y asequible, estrategia industrial para una economía circular y limpia, una política agrícola verde, preservación y protección de la biodiversidad, un medioambiente libre de tóxicos y polución, el liderazgo de la UE en materia medioambiental, la puesta en valor de la sostenibilidad en todas las políticas de la UE, la colaboración en aspectos medioambientales de los estados miembro y la apuesta por una movilidad inteligente y sostenible [33,34]. Entre las medidas para un Pacto Verde Europeo por la movilidad sostenible, que persigue una reducción del 90 % de las emisiones en el transporte para 2050, se encuentran:

- **Digitalización.** La movilidad automatizada y los sistemas inteligentes de gestión del tráfico harán que el transporte sea más eficiente y menos contaminante.
- **Modos de transporte.** Se debe potenciar el transporte de mercancías por ferrocarril o por vías navegables, y el Cielo Único Europeo debe reducir

de forma significativa las emisiones de la aviación sin coste alguno para los consumidores y las empresas.

- **Combustibles alternativos.** Impulsar el suministro de combustibles alternativos sostenibles para el transporte.
- **Reducir la contaminación.** El Pacto Verde abordará las emisiones y la gestión urbana y mejorará el transporte público. Normas más estrictas en materia de contaminación por automóviles.

Por otro lado, en el contexto nacional español, la **Ley de Cambio Climático y Transición Energética** pone el foco en su Título IV en la reducción de emisiones en el transporte mediante: la obligación de instalación de puntos de recarga para un determinado volumen de ventas de combustibles fósiles como gasoil y gasolina, la generación de 0 g CO₂/km en vehículos ligeros para el 2040 o la reducción a cero de las emisiones del transporte marítimo para 2050. Además, en el Título III de esta misma ley, en su artículo 13, indica que se establecerán objetivos anuales de suministro de **biocarburantes** en el transporte aéreo, con especial énfasis en **biocarburantes avanzados**, y otros combustibles renovables de origen no biológico.

1.2 CONTEXTO ENERGÉTICO PARA EL SECTOR DEL TRANSPORTE

En la **Figura 1.9** se muestra la distribución del consumo de energía mundial para cada uno de sus usos (generación de calor, electricidad o transporte) y la participación de las energías renovables. Se observa claramente cómo el porcentaje de energía renovable destinado al sector del transporte es significativamente inferior (tan solo del 3%) a la cuota de energía renovable destinada a otros sectores como el calor (27%) o la electricidad (25%). También cabe destacar que el 2,8 % de la energía empleada en el sector del transporte es debida al uso de biocombustibles en sustitución de los combustibles fósiles tradicionales (lo que supone un 93% de la cuota renovable, siendo el resto electricidad de origen renovable para vehículos eléctricos). Estos datos evidencian de nuevo cómo los mayores esfuerzos para la descarbonización del sistema energético deben centrarse en el transporte y cómo los biocarburantes tendrán un papel relevante.

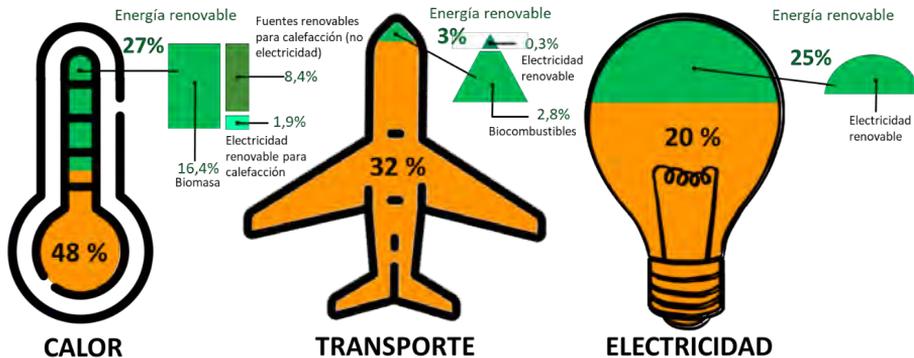


Figura 1.9. Cuota de energía renovable por sector, a nivel mundial 2015 [35].

En la *Tabla 1.1* se muestran los consumos energía en los diferentes medios de transporte en la UE en 2018. Analizando los datos se observa una contribución mínima de los biocarburantes en general (3,9%) y que ésta es prácticamente nula en transporte aéreo y marítimo, los cuales suponen el 26% del consumo total de energía en transporte. Estos datos evidencian la dependencia de los combustibles fósiles para cualquier modo de transporte, siendo ésta más acentuada en el transporte aéreo y marítimo. Por tanto, mientras que en los últimos 30 años las emisiones de CO₂ globales en la UE se han visto reducidas en un 17,9% (4561 Mt en 1990 a 3818 Mt en 2017) en el sector del transporte se ha producido un incremento del 29,2% (de 956 Mt en 1990 a 1236 Mt en 2017) [36].

Tabla 1.1. Consumo final de energía en el sector transporte en la EU28 (en terajulios, 2018) [37].

	Total	Crecimiento (2017-18)	Comb. sólido
Total	13.757,4	0,5%	0,5
Ferroviario	272,1	-0,6%	0,5
Carretera	12.839,9	0,5%	0
Aviación interna	304,2	4,1%	0
Navegación interna	215,7	-0,9%	0
Transporte por tubería	87,5	10,0%	0
Resto	38,0	-1,2%	0
Transporte internacional	4.131,1	3,9%	0
Envío internacional	1.916,2	3,6%	0
Aviación Internacional	2.214,9	4,2%	0

En la *Figura 1.10* se muestra la estimación de la demanda energética para los diferentes modos de transporte a escala mundial. La electrificación gradual del transporte en carretera permitirá una reducción de la demanda energética en los próximos años (mayor eficiencia del motor eléctrico), aunque el número de vehículos aumente. Como consecuencia, la demanda energética global en transporte tenderá a estabilizarse. En un informe emitido por SGS en 2022 se indica que un 6% del consumo energético en transporte en 2020 (662,7 TJ), está asociado a biocombustibles, aunque debido a la crisis del COVID19 estos datos podrían no ser representativos y se recomienda observar su crecimiento en un histórico de datos. Por su parte, en el **transporte aéreo** se espera un crecimiento continuado de la demanda energética, que hará necesaria la búsqueda de alternativas al queroseno de origen fósil utilizado en la actualidad de forma casi exclusiva en este tipo de transporte.

Gas Nat.	Petróleo y derivados	Biocombustibles	Electricidad
148,9	12.674,5	703,5	230,1
0	78,6	1,1	192,0
68,5	12.062,6	701,9	6,9
0	304,2	0	0
0	215,4	0,3	0
80,1	0	0	7,4
0,3	13,6	0,3	23,8
1,8	4.128,6	0,7	0
1,8	1.913,7	0,7	0
0	2.214,9	0	0

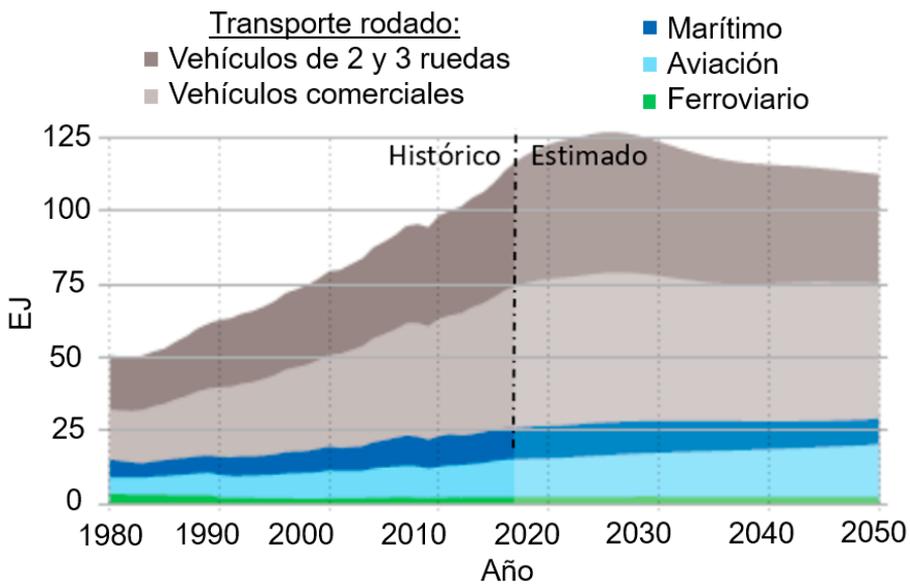


Figura 1.10. Demanda energética global en el sector del transporte por tipo [38].

Sin embargo, el sector de la aviación actualmente no puede beneficiarse de la electrificación de los motores. El peso de las baterías necesarias para el almacenamiento de dicha energía eléctrica, con la tecnología actualmente disponible, imposibilitaría el transporte de mercancías y supondría una importante merma en el transporte de pasajeros. Además, el 80% de las emisiones en el sector de la aviación se producen en vuelos de más de 1.500 km, para los que no hay otra alternativa viable de transporte.

Ante estos inconvenientes, y unido al hecho de los lentos procesos de certificación y aprobación en términos de seguridad que debe superar el diseño de nuevas aeronaves, **no se esperan avances en la electrificación del sector de la aviación a corto o medio plazo**. En este contexto, los **biocarburantes**, y en especial los **avanzados** obtenidos a partir de biomasa no alimenticia, deberán jugar un papel destacado para la consecución del objetivo de disponer de un transporte aéreo más sostenible.

1.3 CONTEXTO EN EL TRANSPORTE AÉREO: HACIA UN TRANSPORTE AÉREO SOSTENIBLE

Según los datos del “*International Council on Clean Transport*” el transporte aéreo a nivel mundial ha sido el responsable de la emisión de 918 Mt de CO₂ en 2019 (lo que supone un 2,4% del total de las emisiones) [39]. En Europa el transporte aéreo ha duplicado sus emisiones de CO₂ en el período comprendido entre 1990 y 2018 (desde las 82 Mt hasta las 173 Mt) y se espera que el número de vuelos aumente un 42% para el año 2040 [40]. De acuerdo con la Agencia Medioambiental Europea (EEA), las emisiones derivadas del sector aéreo europeo se incrementarán para el 2035 un 45% respecto a 2014. Actualmente, el tráfico aéreo europeo representa el 14% de las emisiones globales de CO₂ debidas al transporte y un 4,5% del total de las emisiones. Aunque en valor absoluto las emisiones debidas al transporte aéreo son muy inferiores a los datos mostrados por el transporte en carretera (que suponen aproximadamente el 72% del total de las emisiones de CO₂ en transporte), en valores relativos son muy superiores: 285 gramos de CO₂ por viajero y km frente a los 50-150 gramos de CO₂ por viajero y km asociados al transporte en carretera [41].

En este contexto, la Asociación Internacional de Transporte Aéreo (IATA) ha establecido como objetivo para el 2050 reducir las emisiones del sector en un 50% con respecto a los niveles de 2005. Para lograr este ambicioso objetivo se han propuesto las siguientes medidas:

1. INTRODUCCIÓN

- Utilizar el comercio de derechos de emisiones de CO₂.
- Mejorar la gestión en las operaciones de tráfico aéreo: mejorar la eficiencia operacional.
- Investigar tecnologías y diseños más eficientes en la industria aérea: construir aviones más eficientes en el uso de combustible.
- Fomentar el uso de combustibles sostenibles procedentes de la biomasa (biocarburantes) o de combustibles sintéticos obtenidos a partir de CO₂ e hidrógeno renovable (e-fuels), definidos en la Directiva Europea 2018/2001 sobre Energías Renovables [42]

En la **Figura 1.11** se muestra la evolución estimada de las emisiones de CO₂ en el transporte aéreo en ausencia de medidas correctivas y con la aplicación de las medidas indicadas. Se observa claramente que la medida que mayor impacto generará sobre la reducción de emisiones en el transporte aéreo es el uso de combustibles sostenibles.

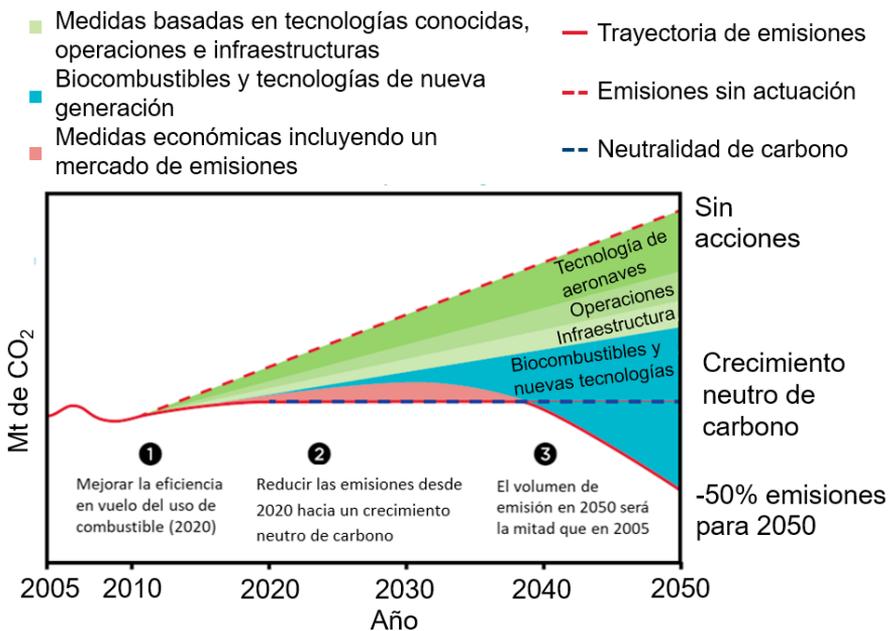


Figura 1.11. Previsión de emisiones en el sector de la aviación en ausencia de acciones mitigadoras y efectos derivados de la consecución de las medidas propuestas [43].

El uso de combustibles alternativos sostenibles en el campo de la aviación (en particular los biocarburantes avanzados de origen biológico) es una alternativa a corto y medio plazo para desbancar a los combustibles fósiles, teniendo en cuenta que las nuevas tecnologías limpias en el sector aéreo, así como la electrificación o las aeronaves impulsadas por hidrógeno, aún no han alcanzado la madurez necesaria como para jugar un papel decisivo en el corto y medio plazo. Se espera que el mix de combustibles en el sector de la aviación cambie drásticamente para el 2050 con el uso predominante de combustibles sostenibles (que cubrirán aproximadamente el 50% de la demanda energética de la aviación) [9].

El consumo de combustible debido al tráfico aéreo internacional podría llegar a ser de 853 Mt en 2050, lo que supondría la necesidad 426 Mt de bioqueroseno de aviación para alcanzar los objetivos de reducción de gases de efecto invernadero propuestos. Sin embargo, la producción actual de este tipo de combustibles es bastante limitada y su consumo global representa tan solo un 0,1 % del total de carburante de aviación utilizado.

En este sentido la Unión Europea se encuentra en proceso de desarrollo del plan "RefuelEU Aviation" [44], un plan recogido en el paraguas de medidas de la hoja de ruta "Fit for 55" del objetivo de descarbonización europeo "Green Deal". El plan "RefuelEU Aviation" tiene como objetivo el fomento de una aviación sostenible para el año 2050. Una de las medidas aprobadas en Julio de 2022 es la introducción gradual de porcentajes de biocombustible de obligada disponibilidad en gasolineras aeroportuarias: 2% en 2025, 37% en 2040 y 85% en 2050.

Por tanto, es necesario el desarrollo de una política favorable a la introducción de nuevas tecnologías a escala comercial, así como una mejor cadena logística de distribución para el impulso de estos combustibles limpios en el transporte aéreo.

En la *Figura 1.12* se muestra la importancia que se prevé que va a adquirir a corto y medio plazo el uso de la biomasa como fuente energética en el sector aéreo en los próximos 30 años, lógicamente en detrimento del uso de petróleo [9].

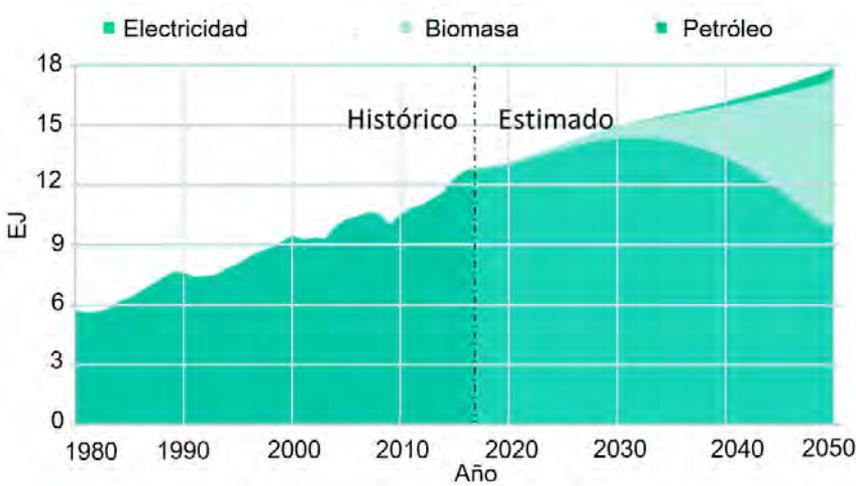


Figura 1.12. Demanda energética global en el sector aéreo por fuente [9].

En el contexto nacional, la Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética, especifica directamente la necesidad de alcanzar los objetivos del Pacto Verde Europeo a través del uso de combustibles alternativos en el transporte aéreo (Artículo 13):

Artículo 13. Objetivos de combustibles alternativos sostenibles en el transporte aéreo.

1. El Gobierno establecerá objetivos anuales de integración de energías renovables y de suministro de combustibles alternativos en el transporte con especial énfasis los biocombustibles avanzados y otros combustibles renovables de origen no biológico. En el caso del transporte aéreo, los objetivos se establecerán a propuesta conjunta de los Ministerios de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana y para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, debiendo tener en cuenta la lejanía y realidad propias de los territorios insulares

2. Reglamentariamente el Gobierno adoptará las medidas necesarias para lograr el cumplimiento de los objetivos de suministro de biocombustibles en el transporte aéreo, con especial énfasis en los biocombustibles avanzados y otros combustibles renovables de origen no biológico en el transporte aéreo, incluidos los combustibles



sintéticos en cuya fabricación se hayan usado exclusivamente materias primas y energía de origen renovable. En particular, estas medidas podrán incluir:

- a) Los tipos de producto con que se deberán cumplir los objetivos y los sujetos obligados.*
- b) Un sistema de certificación que permita la supervisión y control de las obligaciones, así como mecanismos de flexibilidad que favorezcan la máxima eficiencia en el logro de los objetivos.*

3. A los efectos de lo dispuesto en este artículo, los biocarburantes y otros combustibles renovables de origen no biológico que se incorporen en el transporte aéreo deberán cumplir con los criterios de sostenibilidad definidos por la normativa de la Unión Europea y nacional sobre biocombustibles y otros combustibles renovables de origen no biológico, en particular, los previstos en la Directiva 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de diciembre de 2018, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, con el fin de evitar el empleo de materias primas con efectos negativos indirectos sobre el medio ambiente y la calidad del aire.

1.4 CARBURANTES EN EL SECTOR DE LA AVIACIÓN

1.4.1 COMBUSTIBLE TRADICIONAL: QUEROSENO

Actualmente el queroseno utilizado por el sector de la aviación procede del petróleo, del que se obtiene mediante procesos de destilación. En la **Figura 1.13** se puede observar la composición media del queroseno utilizado habitualmente en aviación comercial en Europa, conocido como Jet Fuel A1. Este combustible está formado principalmente por mezclas de alcanos ramificados y lineales de cadenas hidrocarbonadas en el rango C_8 - C_{15} y, en menor medida, por compuestos nafténicos y aromáticos. Los alcanos en el rango C_{10} - C_{14} representan el 64% de la composición total.

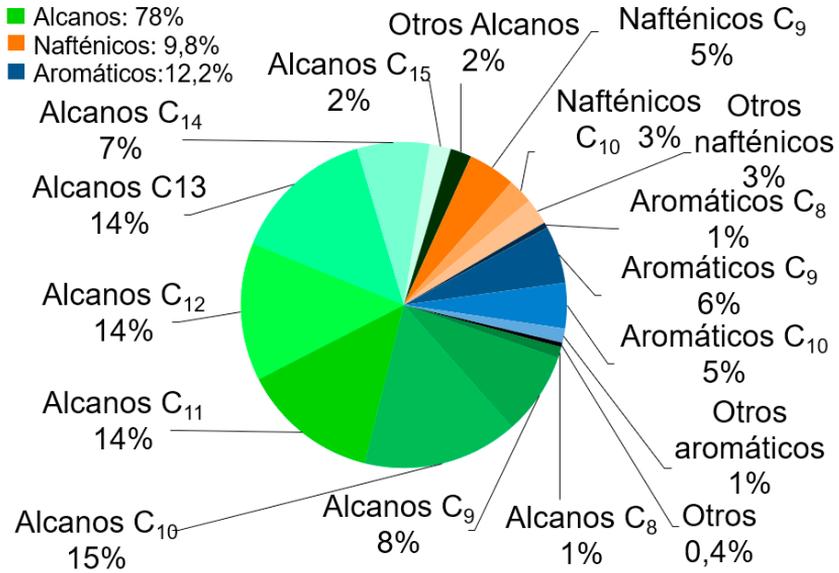


Figura 1.13. Composición másica media del queroseno Jet Fuel A1 [45].

La **Tabla 1.2** muestra las propiedades del carburante de aviación que se utilizan actualmente en transporte aéreo.

Tabla 1.2. Propiedades típicas de los carburantes de aviación comerciales a P_{atm} [46].

Propiedades	Jet-Fuel
Fórmula media	$C_{12,5}H_{24,1}$
Temperatura de ebullición (°C)	167-266
Tempera de congelación (°C)	-50
Densidad a la temperatura de ebullición (g/cm ³)	0,8
Temperatura adiabática de llama (°C)	2022
Calor de combustión (kJ/g)	42,8
Calor de vaporización (J/g)	360

En la *Figura 1.14* se muestra un análisis cuantitativo de los contaminantes principales en la combustión de queroseno en una turbina de aviación típica: dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos inquemados (HC), monóxido de carbono (CO), partículas y hollín (PM). Aunque el CO₂ es el de mayor porcentaje, existen otros contaminantes minoritarios que también provocan un importante impacto ambiental, destacando especialmente los óxidos de nitrógeno (también se han propuesto reducciones de NO_x en el transporte aéreo del 40% para 2035).

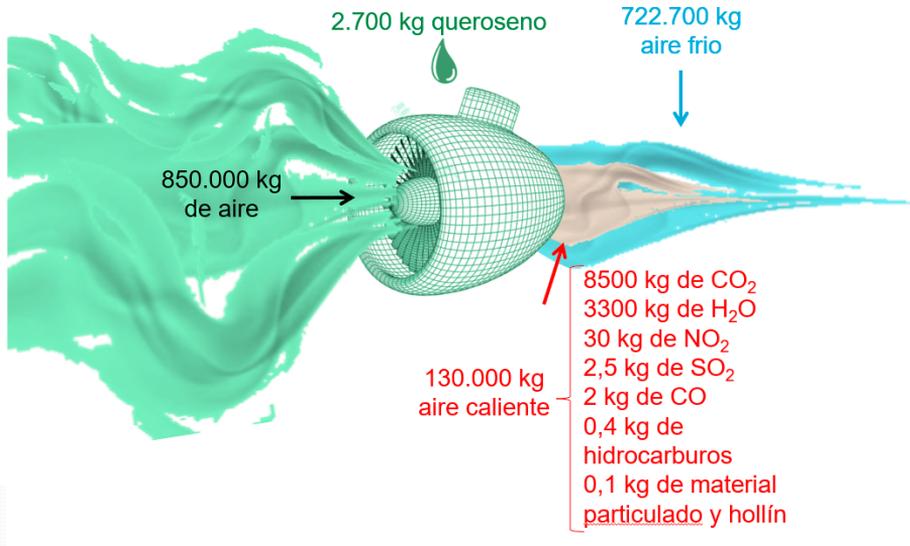


Figura 1.14. Promedio de emisiones de un motor de aviación típico en un vuelo con 150 pasajeros durante una hora [46].

El queroseno utilizado en aviación comercial (Jet Fuel A-1 de referencia en Europa) debe cumplir unas especificaciones muy estrictas que vienen determinadas por diferentes normas. Los valores límite que deben cumplirse para los diferentes parámetros de calidad de acuerdo con las distintas normas se muestran en la **Tabla 1.3**. Los parámetros más importantes son: contenido energético, estabilidad, lubricidad, fluidez (viscosidad y punto de congelación), volatilidad (adecuada curva de destilación) y corrosión. Cualquier combustible alternativo (o mezclas) deberán cumplir las especificaciones de estas normas para que su uso sea autorizado en el transporte aéreo.

Tabla 1.3. Especificaciones del JET-FUEL A1 según normativa [47].

ASTM D1655-04a	
Composición	
Acidez total (KOH/g)	0,1; max
Aromáticos (vol %)	25; max
Azufre total (peso %)	0,3; max
Volatilidad	
Temperatura de destilación:	
10% de recuperación (°C)	205; max
50% de recuperación (°C)	-
90% de recuperación (°C)	-
Punto de ebullición final (°C)	300; max
Temperatura flash (°C)	38; min
Densidad a 15°C (kg/m ³)	775-840
Fluidez	
Punto de congelación (°C), max	-47
Viscosidad a -20°C (cSt)	8; max
Combustión	
Calor neto de combustión (MJ/kg)	42,8; min
Punto de humo (mm)	25; min
Punto de humo (mm) y naftalenos (vol%)	19 (min); 3 (max)
Estabilidad térmica	
Presión test de oxidación térmica a 260°C (mm Hg)	25, max
Relación de depósito en tubería	<3
Conductividad	
Conductividad (pS/m)	50-450
Lubricación	
Diámetro de la banda de desgaste B ^o CLE (mm)	-

ASTM D1655. International Air Transport Association Guidance Material (Kerosene Type). Def Stan 91-91. United Kingdom Ministry of Defense, Defense Standard. ASTM D7566. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. IATA. International Association of Air Transport.

JET FUEL A1		
IATA	DEF-Stan 91-91	ASTM D7566
0,015; max	0,012; max	0,1; max
25; max	25; max	25; max (8, min)
0,3; max	0,3; max	0,3; max
205; max	205; max	205; max
-	-	(15, min)
-	-	(40, min)
300; max	300; max	300; max
38; min	38; min	38; min
775-840	775-840	775-840
-47	-47	-40 Jet A; -47 Jet A-8; max
8; max	8; max	8; max
42,8; min	42,8; min	42,8; min
25; min	25; min	25; min
19 (min); 3 (max)	19 (min); 3 (max)	19 (min); 3 (max)
25, max	25, max	25, max
<3	<3	<3
50-450	50-600	-
0,85; max	0,85; max	0,85; max

De esta estricta normativa, necesaria para garantizar el vuelo seguro en motores de combustión, se hace patente que los compuestos oxigenados, incluidos en la formulación de algunos biocarburantes, no permiten cumplir mucha de estas especificaciones (especialmente el punto de congelación o el calor neto de combustión). Por lo tanto, será necesario acudir a transformaciones posteriores (como la HDO) para garantizar la presencia de hidrocarburos equivalentes a aquellos obtenidos del petróleo.

1.4.2 COMBUSTIBLES SOSTENIBLES ALTERNATIVOS: BIOQUEROSENO

Los biocarburantes avanzados de origen biológico y los e-fuels producidos a partir de energías renovables tienen el potencial de contribuir de una manera destacable a la reducción de las emisiones contaminantes en el sector de la aviación (considerando todo el ciclo de vida, el ahorro de emisiones puede llegar a ser del 80% respecto a un queroseno tradicional; *Figura 1.15*). Sin embargo, a pesar de que estos combustibles sostenibles son adecuados para su uso en las turbinas de aviación modernas, su producción actualmente es mínima y existen aún grandes barreras que deben superarse para su implantación comercial en el sector de la aviación.

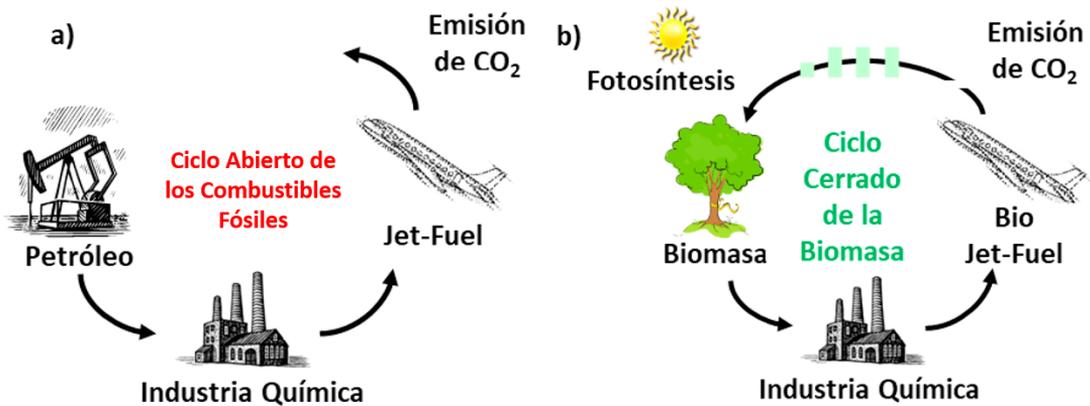


Figura 1.15. Ciclo del CO₂ en (a) queroseno fósil, (b) queroseno de origen biológico.

Una de las principales barreras es el coste de producción de estos combustibles alternativos. En el caso de los biocarburantes su coste de producción es entre dos y siete veces superior al coste de producción de un queroseno tradicional (dependiendo de la tecnología seleccionada). En el caso de los e-fuels se requieren grandes cantidades de electricidad procedente de fuentes renovables para la producción del hidrógeno necesario, y la eficiencia actual de los procesos de transformación los hace a día de hoy poco competitivos (coste de producción actual 7 €/L) [48].

Se debe destacar que alrededor del 30% de los gastos operativos de una aerolínea se deben exclusivamente al coste del combustible, por lo que el uso de estos combustibles alternativos supondría un sobrecoste importante que seguramente se trasladaría a los pasajeros. Por lo que, a medio y corto plazo, se hace necesario focalizar los esfuerzos en la mejora de la **eficiencia y el escalado de estas tecnologías de transformación** con el objeto de reducir sus costes de producción y que sean más competitivos con el queroseno convencional de origen fósil (cuyo coste de producción oscila entre 0,6-0,8 €/L, dependiendo del precio del crudo del petróleo).

Por otro lado, la disponibilidad de materias primas de origen biológico sigue siendo otro factor limitante para el escalado de las tecnologías de producción de biocarburantes avanzados. Estas materias primas deben ser de origen residual y en especial no competir con el mercado alimentario. Pero la disponibilidad de estos residuos se encuentra actualmente limitada por la complicada logística asociada en su recogida, distribución y transporte. Sin embargo, de entre todas las posibles alternativas, los **residuos lignocelulósicos** ofrecen una excelente ventaja para la producción de este tipo de biocarburantes a gran escala debido a su relativo bajo coste (60-70 €/t) y a su alta disponibilidad. No obstante, su cadena de suministro necesita ser optimizada para poder dar servicio a gran escala.

Por ello, en la actualidad los esfuerzos en investigación se están centrando en la valorización de estos **residuos lignocelulósicos** a través de procesos viables desde el punto de vista económico y ambiental para la producción eficiente de biocarburantes avanzados. Por último, es necesario recordar que para la implantación de estos combustibles alternativos en el sector de la aviación se debe recorrer un largo y tedioso proceso de aprobación y certificación de los mismos, lo cual supone en la actualidad otra barrera importante.

Hoy en día son pocos los vuelos que han utilizado estos combustibles alternativos, por ejemplo en 2017 representaron sólo el 0,3 % del tráfico aéreo mundial. Algunos casos de éxito se enumeran a continuación, utilizando distintos porcentajes de mezcla [49,50]:

- *Virgin Atlantic* operó un vuelo con una mezcla del 20% de bioqueroseno procedente de aceite de palma y coco junto con queroseno A1 tradicional.
- *Air New Zealand* operó un vuelo con una mezcla del 50% de bioqueroseno procedente de semillas de *Jatropha* y queroseno A1 tradicional.
- *Porter Airlines* llevó a cabo un vuelo con una mezcla del 50% de bioqueroseno procedente de *Camelina* y *Brassica* y queroseno A1 tradicional.
- *Iberia* operó un vuelo utilizando como combustible una mezcla del 30% de bioqueroseno procedente de semillas de *Jatropha* y queroseno A1 tradicional.

Más recientemente se han documentado varios vuelos utilizando biocombustibles como es el caso de *Iberia* y *Repsol* que operaron el primer vuelo de largo radio Madrid-Washington (2022) en un avión Airbus A330-200 MTOW 242 TN. Además, le han seguido otros como el Madrid-San Francisco o Madrid-Dallas y se prevé que esta colaboración avance hasta operar un vuelo de largo radio en 2024 con bioqueroseno sintético (e-fuel).

1.4.2.1 Tecnologías actuales para la producción de biocarburantes en el sector de la aviación

El sector de la aviación requiere de biocarburantes que sean funcionalmente equivalentes al jet-fuel de origen fósil y totalmente compatibles con las infraestructuras existentes. El queroseno es un combustible de altas especificaciones que debe cumplir con los requisitos expresados en la norma ASTM D1655 (o en la DEF STAN 91-91). Por tanto, los biocarburantes alternativos deben cumplir los mismos requisitos normativos y además deben superar con éxito el proceso de certificación de la ASTM D7566 (proceso largo y costoso).

En bibliografía se describen diferentes tecnologías para la producción de biocarburantes de aviación alternativos, pero la mayoría se encuentran aún en una escala pre-comercial (incluso algunas de ellas todavía a escala de laboratorio) [43]. En la **Figura 1.16** se ilustran las diferentes materias primas y procesos

para la producción de jet fuel de origen biológico. Desde el punto de vista de la sostenibilidad, la materia prima más interesante es la biomasa lignocelulósica, pues tanto los triglicéridos como los azúcares son materias primas que se utilizan también en alimentación y que además tienen costes más elevados. Aunque también debe indicarse que en estos casos son tecnologías más desarrolladas y maduras en la actualidad.

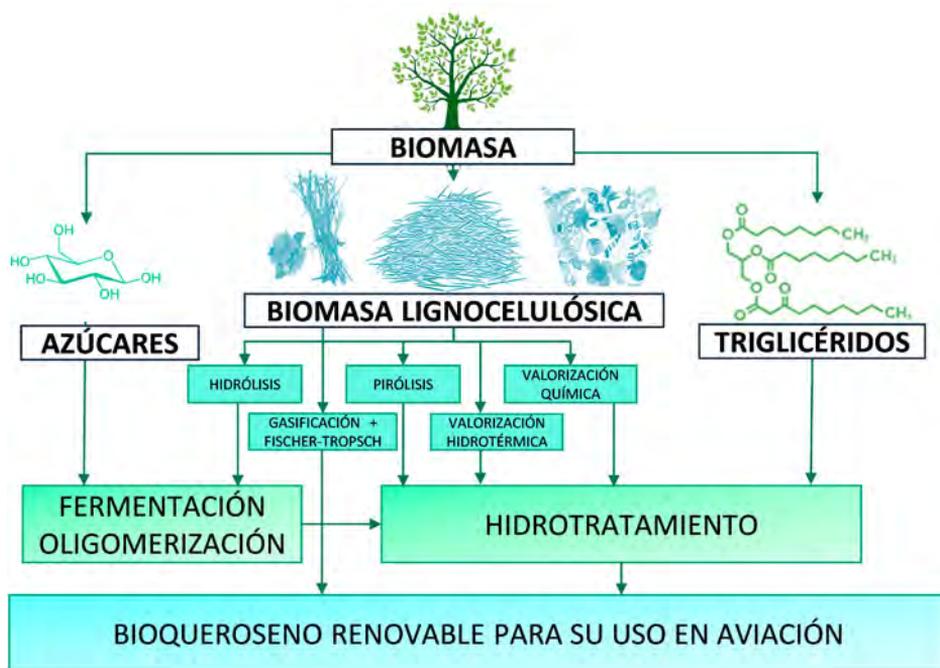


Figura 1.16. Materias primas y procesos para la producción de biocarburantes de aviación.

En la *Tabla 1.4* se resumen con más detalle estas tecnologías indicando su índice de madurez tecnológica (TRL) y si el biocarburante obtenido se encuentra certificado por la ASTM D7566, así como el máximo porcentaje de mezcla permitido para uso en los motores actuales.

La mayor parte del bioqueroseno comercializado en la actualidad (TRL de 9) utiliza como materias primas aceites vegetales, grasas animales y aceite de cocina usado debido a sus bajos costes de producción y al elevado rendimiento en biocarburante (en torno al 90%) si se compara con las rutas que utilizan biomasa lignocelulósica (por ejemplo, la vía HEFA; *Tabla 1.4*). Sin embargo, los costes asociados a estas



materias primas oleaginosas (600-800 €/t), la disponibilidad de las mismas y la sostenibilidad ambiental del proceso reflejan importantes limitaciones en su producción a gran escala, que dificultan alcanzar los objetivos marcados de reducción de emisiones y cubrir la demanda energética necesaria en el sector de la aviación. Por otra parte, el uso de carbohidratos comestibles adolece de limitaciones similares a las descritas para la materia prima rica en triglicéridos.

Por estas razones, la **transformación catalítica de residuos lignocelulósicos** ha despertado gran interés en los últimos años en procesos de producción de biocarburantes de aviación a gran escala, en especial por su bajo coste (60-70 €/t) y por su elevada disponibilidad como materia prima. Como se puede observar, la mayor parte de las rutas descritas en la *Figura 1.16* y en la *Tabla 1.4* parten del aprovechamiento de residuos de biomasa lignocelulósica como materia prima, aunque todavía existen importantes barreras tecnológicas para afrontar su comercialización (TRL < 8).

La vía Fischer-Tropsch (FT), primera en ser certificada por la ASTM, hoy en día sigue sin alcanzar completamente el grado de desarrollo comercial. Existen multitud de iniciativas para desarrollar procesos de FT a partir de biomasa lignocelulósica, pero actualmente no pueden cubrir las expectativas del sector de la aviación. El proceso de FT debe afrontar numerosos retos, como la limpieza de los gases de síntesis producidos, la contaminación de los catalizadores y el escalado de la tecnología para alcanzar rentabilidades aceptables. El proceso de **pirólisis** presenta como principal inconveniente la calidad de los bioaceites obtenidos, lo que dificulta la necesaria etapa de hidrogenación (por desactivación de catalizadores y alto consumo de hidrógeno). La fermentación de azúcares (HFS) y la síntesis a partir de alcoholes (ATJ) presentan como principal limitación sus altos costes de producción, típicos de los procesos biotecnológicos. Por otro lado, los intermedios sintetizados (butanol y farneseno) tienen un alto valor de mercado debido a su uso como materias primas en las industrias cosmética y farmacéutica. Además, estas rutas ofrecen rendimientos máxicos a biocarburantes inferiores al 20% [51].



Por estas razones, la síntesis de biocarburantes a partir de intermedios moleculares procedentes de azúcares lignocelulósicos por vía catalítica **ha despertado gran interés en los últimos años** [52]. Para desarrollar esta vía es necesario despolimerizar en primer lugar la biomasa lignocelulósica en intermedios moleculares que mediante reacciones de acoplamiento carbono-carbono (reacciones de condensación aldólica, hidroalquilación, cetonización, oligomerización, etc.) permiten originar moléculas oxigenadas de mayor número de átomos de carbono [53]. Posteriormente, dichos aductos se someten a procesos de hidroxidesoxigenación (HDO) para dar lugar a hidrocarburos en el rango del queroseno de aviación. Las condiciones relativamente suaves en que se llevan a cabo las transformaciones de esta ruta permiten obtener una alta selectividad hacia los productos de interés, así como mayores rendimientos máxicos con un bajo coste energético, en especial si se compara con los procesos termoquímicos.

Por tanto, la presente investigación pretende abordar la síntesis de precursores para la producción de carburantes de aviación sostenibles mediante la valorización química de la biomasa lignocelulósica.

Tabla 1.4. Vías de conversión de la biomasa en carburante de aviación [47, 51, 54].

VÍA	MATERIA PRIMA	PROCESO
ACEITES A QUEROSENO		
Hydroprocesado de Ésteres y Ácidos Grasos (HEFA)	Restos de aceites vegetales de consumo y aceites de cocinar usados	Hydrogenación catalítica de triglicéridos seguida de un proceso de hidrocrqueo e hidroisomerización.
Hydrotermólisis Catalítica (CH)	Restos de aceites vegetales de consumo, aceites de cocinar usados y aceites de algas	Procesado hidrotermal de triglicéridos hasta transformarlos en una mezcla de cadenas lineales, ramificadas y cíclicas
Pirólisis	Bioaceites procedentes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica	Bioaceites procedentes de pirólisis a la que siguen pasos de hidrotreamiento para dar lugar a productos del rango del queroseno.
GAS A QUEROSENO		
Fischer-Tropsch (FT)	Gas de síntesis procedente de la gasificación de residuos lignocelulósicos	Gas de síntesis (CO + H ₂) procedente de la gasificación es transformado en una mezcla de hidrocarburos líquidos a través de un proceso de síntesis FT.
Fermentación Gaseosa	Gas de síntesis procedente de la gasificación de residuos lignocelulósicos	Fermentación biológica de gas de síntesis a alcoholes. A continuación: deshidratación, oligomerización e hidrogenación para dar lugar a productos del rango del queroseno.
AZÚCAR A QUEROSENO		
Procesado Catalítico	Azúcares procedentes del pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos	Procesado Catalítico de azúcares y moléculas plataforma a hidrocarburos mediante procesos de reformado en fase acuosa, oligomerización, condensación e hidroxigenación.
Fermentación de Azúcares (HFS)	Azúcares procedentes del pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos	Fermentación de azúcares a farneseno para después producir farnesano (2,6,10-trimetil dodecano) mediante hidrogenación.
ALCOHOL A QUEROSENO		
Alcohol a Queroseno (ATJ)	Etanol, n-butanol e iso-butanol procedentes de la fermentación de azúcares lignocelulósicos	Deshidratación de alcoholes a olefinas que son, oligomerizadas e hidrogenadas para dar lugar a una mezcla de hidrocarburos líquidos.

ESTADO	CERTIFICACIÓN	Coste (€/L)
Comercial TRL: 9	Aprobada en la ASTM D7566 de 2011. HEFA-SPK mezcla hasta 50 (% v/v)	1
Demostración TRL: 6-8	Aprobada en la ASTM D7566 de 2020. CHJ mezcla hasta 50 (% v/v)	-
Piloto / Demo TRL: 6-8	No aprobada	1,7
Demostración TRL: 6-8	Aprobada en la ASTM D7566 de 2009. FT-SPK mezcla hasta 50 (% v/v). Aprobada en la ASTM D7566 de 2015. FT-SPK/A con la incorporación de aromáticos ligeros, mezcla hasta 50 (% v/v).	2,4
Laboratorio TRL: 2	No aprobada	-
Demostración TRL: 6-8	No aprobada	2,4
Comercial a Pequeña Escala TRL: 7-8	Aprobada en la ASTM D7566 de 2014. HFS-SIP mezcla hasta 10 (% v/v)	3,8
Demostración TRL: 7-8	Aprobada en la ASTM D7566 de 2016 (isobutanol) y 2018 (etanol). ATJ-SPK mezcla hasta 50 (% v/v)	2,4

Actualmente existen en la Unión Europea un total de 13 plantas dedicadas a la generación de bioqueroseno para su mezcla con combustible tradicional de origen fósil y su posterior uso en aviación. El método más utilizado es el método HEFA de hidroprocesado de ésteres y grasas reciclados, bien con materia prima de origen exclusivamente reciclado o bien con mezclas de dicha materia prima con otras de origen no renovable (co-procesado). En la siguiente tabla (*Tabla 1.5*), se desglosa la capacidad productiva de cada una de estas plantas, así como la materia prima alimentada:

Tabla 1.5. Plantas de producción de bioqueroseno operativas en la UE en el año 2020 [48]

Tecnología	País	Materia Prima	Capacidad en 2020 (kt/año)
Fischer-Tropsch	Finlandia	restos de poda	115
HEFA	Italia	aceite, grasas	310
HEFA	Italia	aceite, grasas	530
HEFA	España	aceite, grasas	80
HEFA	Italia	aceite, grasas	360
HEFA	Finlandia	aceite, grasas	190
HEFA	Finlandia	aceite, grasas	190
HEFA	Países Bajos	aceite, grasas	800
HEFA	Suecia	aceite, grasas	100
HEFA	Francia	aceite, grasas	500
Co-procesado	España	aceite, grasas	180
Co-procesado	España	aceite, grasas	60
HEFA	Finlandia	talloil ¹	100
Total			3515

1 Se denomina talloil a la corriente resultante del proceso Kraft para la fabricación de pasta de papel, rica en aceites resínicos y ácidos grasos libres.

1. INTRODUCCIÓN

Este dato de 3,5 Mt supone aún el 0,82% del total de producción de biocombustibles estimado como necesario para cumplir con los objetivos de emisiones proyectados en Europa para 2050 (426 Mt). La principal vía utilizada, HEFA, no cuenta con la materia prima necesaria para cubrir esta demanda, por tanto, se hace necesario explorar nuevas vías que, contribuyendo a la economía circular, sean capaces de minimizar el impacto ambiental. Algunos ejemplos serían el reciclado RSU a través de procesos de gasificación (y tratamientos posteriores como el proceso de FT) o la valorización de residuos lignocelulósicos a través de su procesado catalítico a biocombustibles.

1.5 TRANSFORMACIÓN DE INTERMEDIOS DE AZÚCARES LIGNOCELULÓSICOS EN BIOQUEROSENO

La biomasa lignocelulósica está compuesta por celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-35%) y lignina (15-20%). La celulosa es un polisacárido de hexosas mientras que la hemicelulosa es un polisacárido constituido principalmente por pentosas (*Figura 1.17*).

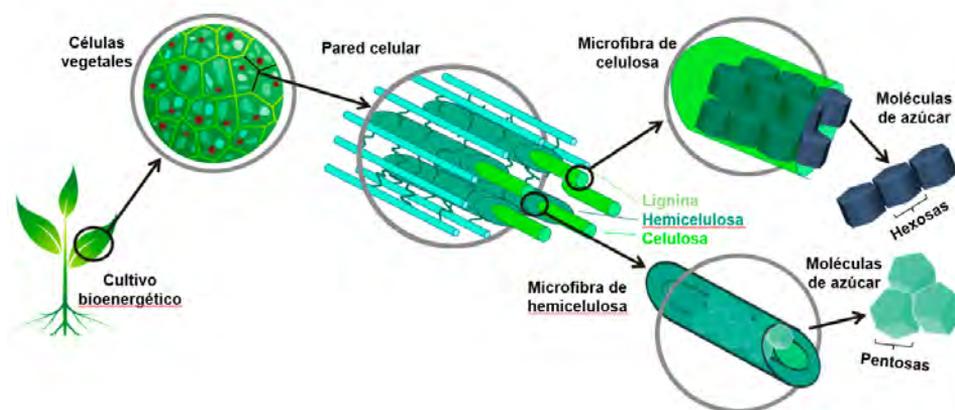


Figura 1.17. Estructura general de la biomasa lignocelulósica.

La primera etapa del proceso de producción de bioqueroseno implica por tanto la transformación de los azúcares de la celulosa y la hemicelulosa en intermedios moleculares (principalmente 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), ácido levulínico y furfural; *Figura 1.18*).

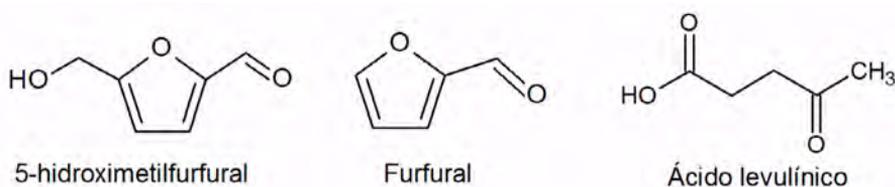


Figura 1.18. Principales moléculas plataforma derivadas de la biomasa lignocelulósica.

Dado que estas plataformas moleculares tienen 5-6 átomos de carbono, y con el objetivo de conseguir compuestos adecuados como carburantes de aviación (C_{10} - C_{14}), dichas moléculas se deben someter a un proceso de alargamiento de cadena, que se puede llevar a cabo mediante varios tipos de transformación química: reacciones de alquilación, cetonización, acilación, oligomerización, Diels-Alder, Guerbet y **condensación aldólica** [47]. Por último, los compuestos resultantes son sometidos a una etapa de hidrodeshidrogenación (HDO) para producir biocarburos con elevada densidad energética y en el rango del jet fuel. En la *Figura 1.19* se esquematizan las diferentes etapas del proceso global y la evolución de la relación H/C efectiva.

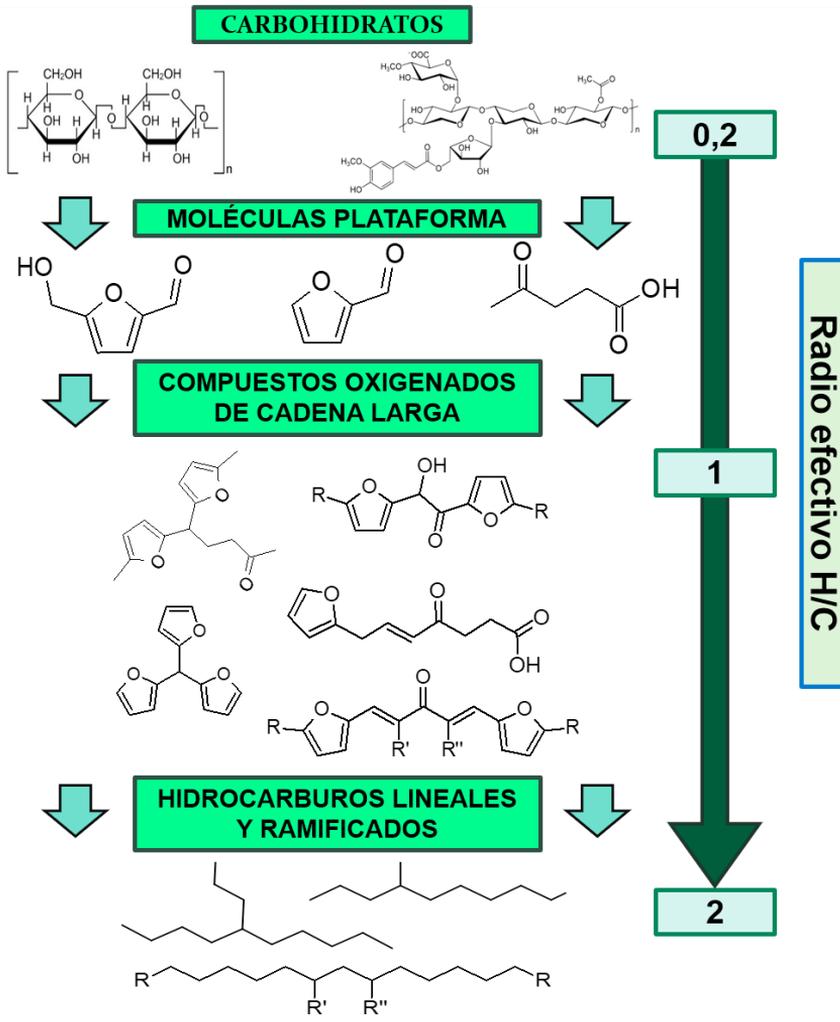


Figura 1.19. Conversión catalítica de azúcares lignocelulósicos en hidrocarburos en el rango del queroseno de aviación.

En relación a la primera etapa del proceso, actualmente existen procesos cercanos a la comercialización para la transformación de los carbohidratos lignocelulósicos en ácido levulínico y furfural. A continuación, se describen cada uno de ellos:

Proceso BIOFINE. Se trata de un proceso basado en la obtención de ácido levulínico y, secundariamente, furfural. En él, una materia prima rica en carbohidratos celulósicos, una vez pretratada de forma adecuada, se mezcla con ácido sulfúrico y se alimenta a un reactor que opera entre 215 y 230°C (12s de tiempo de residencia) para hidrolizar los polisacáridos en mono- y oligo-sacáridos. La corriente acuosa con la biomasa prehidrolizada resultante del primer reactor es alimentada a un tanque agitado que opera entre 190 y 200°C, pero con un tiempo de residencia de 20 minutos. En este segundo reactor se completa la hidrólisis de los carbohidratos y se forman los intermedios moleculares, es decir, el ácido levulínico, que se retira en forma de líquido, y el ácido fórmico (subproducto en la producción de levulínico a partir de hexosas) y el furfural que se recuperan en la corriente de vapor. Mediante un sistema de filtrado se eliminan los subproductos sólidos, como son la lignina residual y los humins insolubles formados en el proceso [55].

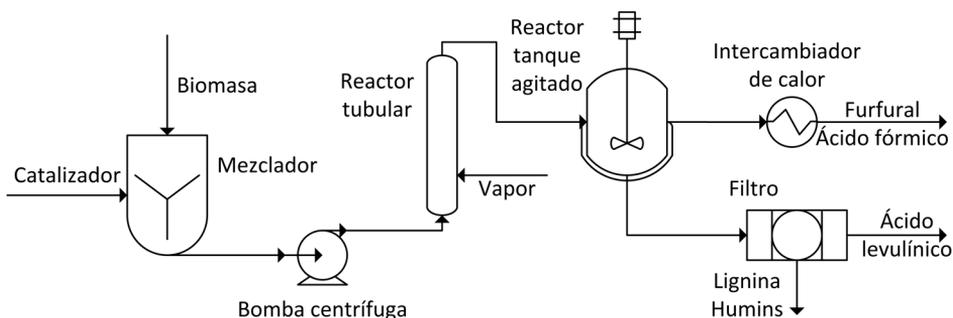


Figura 1.20. Esquema simplificado del proceso Biofine para la producción de ácido levulínico [56].

En la actualidad existen varias plantas que operan con esta tecnología: una planta piloto que opera con una producción de 1 t/año en el estado de Nueva York [57], otra planta piloto construida en 2013 en Minnesota con una capacidad de 80 t/año [58], y en Caserta (Italia) GF Biochemicals comenzó en 2015 el escalado comercial de este proceso con el objetivo de producir 10.000 t/año [56].

Proceso Waleva. Se trata de un proyecto desarrollado por la empresa Técnicas Reunidas en España. Al igual que el proceso anterior, es necesario realizar un pretratamiento mecánico de la biomasa, principalmente cascarilla de arroz dado que es un residuo agrícola habitual en España. En el caso concreto del proceso Waleva, se requiere de un molturado inicial en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula comprendido entre los 200-300 mm, después un tornillo sin fin transporta la biomasa hasta el primer mezclador. En el mezclador un agitador mecánico pone en contacto la biomasa con una disolución acuosa de ácido sulfúrico (que representa un 4% en peso del total de la biomasa). Después se separa la xilosa en un proceso de filtrado, la corriente pasa a un reactor tipo tanque agitado a una temperatura de 165-180°C y presión autógena (7-10 bar), se añade un catalizador (2% en peso del total) o se recicla de un paso posterior y se mantiene durante 1-3 h. Se reduce lentamente la temperatura del reactor durante 50 minutos. Después el lodo resultante se filtra y el sólido se pone en contacto con una corriente de agua para extraer la máxima cantidad de ácido levulínico. En un paso posterior se utiliza metilisobutilcetona (MIBK) en proporción 2:1, que se pone en contacto durante 60 minutos para extraer estos compuestos de la fase acuosa y así recuperar el catalizador. En la siguiente parte del proceso los compuestos de interés (ácido levulínico, fórmico y furfural) se extraen en una corriente acuosa y la fase orgánica se evacúa con los humins. Tras un proceso de nanofiltración se destila la corriente resultante para purificar el ácido levulínico y recuperar el ácido fórmico y el furfural. Como puede apreciarse, por tanto, para incrementar los rendimientos globales del proceso y mejorar su economía, es crítico implementar etapas de separación eficientes. En 2017 se instaló en San Fernando de Henares, Madrid, una planta piloto con capacidad de producción de 12 t/año de ácido levulínico. [59]

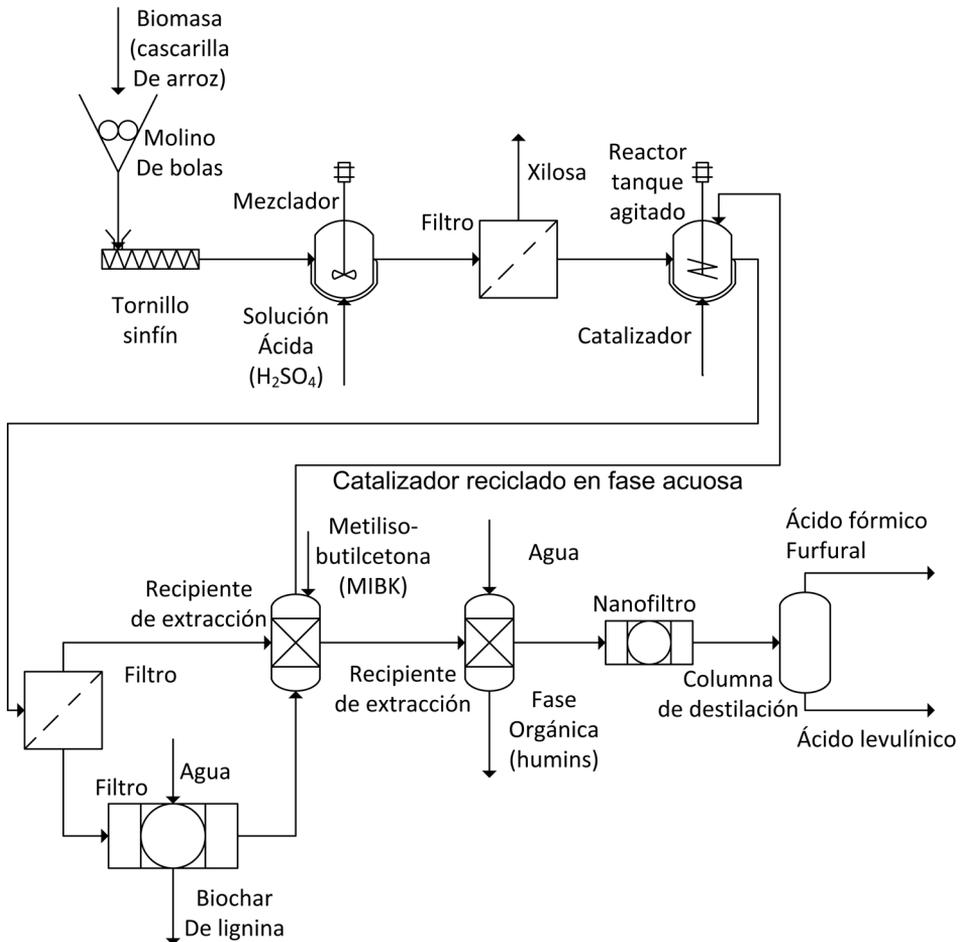


Figura 1.21. Posible configuración del proceso Waleva en base a bibliografía [60,61].

Proceso Quaker-Oats. Se trata del primer proceso industrial para la producción de furfural y data del año 1921. Tradicionalmente la materia prima eran restos del procesado de cereales para la producción de alimentos. El proceso consta de un mezclador que pone en contacto la biomasa con una disolución acuosa de ácido sulfúrico, este lodo pasa a sendos reactores que calientan el lodo a $153^{\circ}C$ durante 5 horas [62]. El contenido en agua de la biomasa inicial tiene un efecto importante en esta etapa, ya que determinará la conversión alcanzada de furfural [63]. Este proceso permite además la recuperación de lignina mediante una prensa de tornillo. Tras varias etapas de purificación se obtiene metanol como fracción

ligera en la etapa de destilación y furfural como componente pesado, con un rendimiento total del 55%. Desde entonces se han propuesto distintas variaciones del proceso para dar lugar a rendimientos superiores a dicho 55%: cambio del tipo de reactor [64], pasar de operación por cargas a un proceso en continuo, elevar la temperatura hasta los 240°C [65].

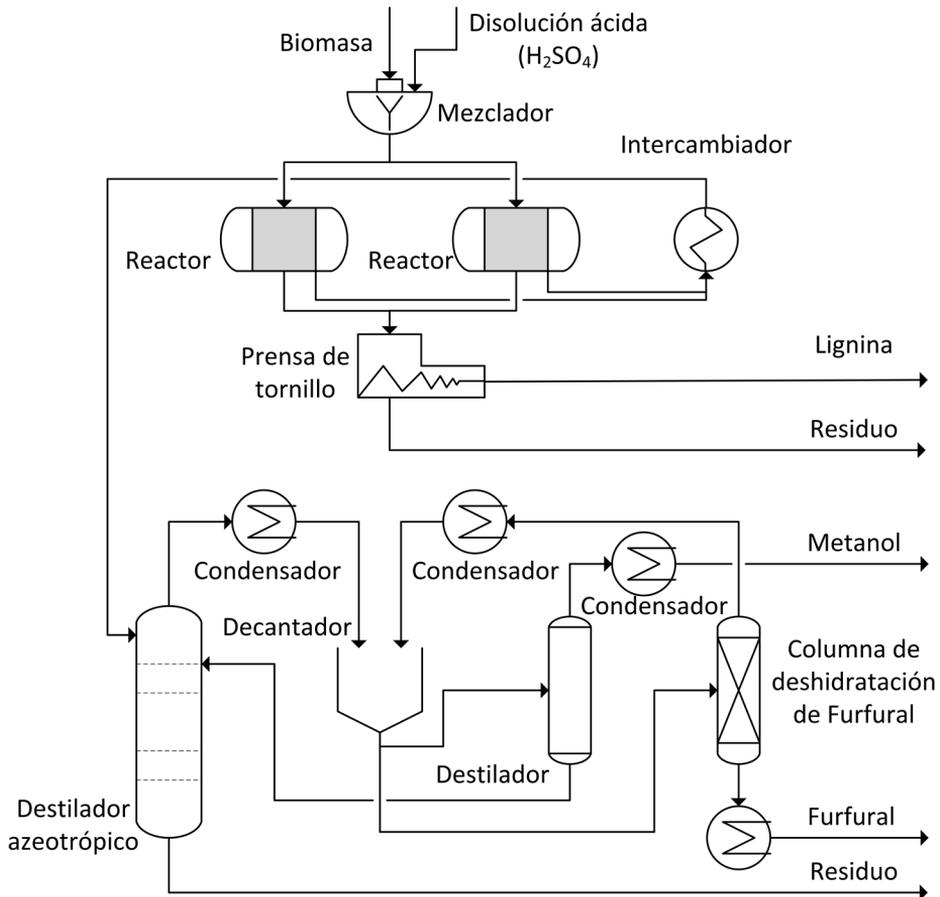


Figura 1.22. Proceso Quaker-Oats para la producción de furfural a partir de residuos de cereales [65].

Dentro de la amplitud y diversidad de posibles transformaciones para producir biocarburantes de aviación a partir de las distintas plataformas moleculares lignocelulósicas, la presente Tesis Doctoral se ha centrado en particular en el estudio de la transformación del furfural en precursores de carburantes de aviación utilizando reacciones de condensación aldólica.

En el siguiente apartado se describirá el estado del arte de este tipo de reacciones de condensación aldólica de furfural.

1.5.1 REACCIONES DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL PARA LA PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE BIOCARBURANTES DE AVIACIÓN

La formación de nuevos enlaces carbono-carbono es imprescindible para asegurar la conversión de furfural en hidrocarburos de cadena larga. La condensación aldólica es una reacción ampliamente utilizada para la unión de dos compuestos que contengan grupos carbonilo, en la que al menos uno de ellos contenga un hidrógeno reactivo en posición alfa (a) respecto al grupo funcional C=O [66,67]. En el caso del furfural existe una falta de este hidrógeno en posición alfa por lo que no puede darse la autocondensación aldólica. Por lo tanto, para promover estas reacciones de condensación con el furfural es necesario utilizar otros compuestos cetónicos que contengan hidrógenos en posición alfa (acetona, dihidroxiacetona, metilisobutilcetona, gliceraldehído...) tal y como se muestra en la *Figura 1.23*. Con el objeto de ajustar la longitud de cadena, la reacción de condensación puede ocurrir varias veces, si bien no es siempre recomendable (cabe recordar que en el caso del jet-fuel el rango óptimo se encuentra entre C₁₀-C₁₄).

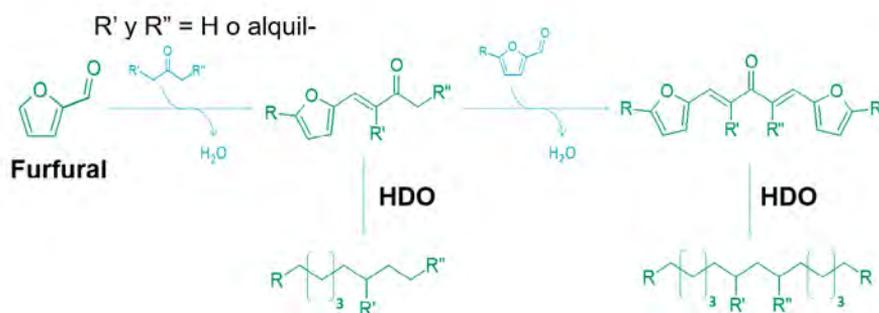


Figura 1.23. Esquema del proceso de producción de hidrocarburos a partir de furfural mediante condensación aldólica con cetonas seguida de hidrodesoxigenación (HDO).

Existen numerosos factores que influyen en la reacción de condensación aldólica, siendo el tipo de catalizador uno de los más importantes [56]. Para llevar a cabo este tipo de reacciones, lo más común es usar catalizadores básicos homogéneos, ya

que poseen una alta actividad en la conversión de reactivos y una alta selectividad hacia los productos de reacción deseados [68]. En concreto, el hidróxido de sodio es un catalizador muy habitual ya que permite llevar a cabo la reacción incluso en condiciones ambientales. Sin embargo, la alta corrosividad de esta base y las crecientes demandas de nuevas tecnologías limpias para el medio ambiente hacen que sea necesario utilizar sistemas catalíticos heterogéneos con propiedades catalíticas similares.

Los catalizadores sólidos básicos presentan muchas ventajas frente a sus homólogos homogéneos, como una fácil separación del medio de reacción, bajos costes de separación, menores requerimientos energéticos y ausencia de corrosión. Los catalizadores sólidos básicos que presentan actividad en las reacciones de condensación aldólica típicamente son: óxidos alcalinos [69], óxidos alcalinotérreos [69], óxidos mixtos que incluyen lantánidos [70], zeolitas básicas [71], fosfatos [72] e hidrotalcitas [73]. Sin embargo, por lo general presentan una serie de desventajas significativas, como la alta sensibilidad al CO_2 ambiental, su fácil desactivación en presencia de ácidos, además de problemas de lixiviación de las especies catalíticamente activas al medio de reacción.

Por otra parte, cabe destacar que la reacción de condensación se puede dar tanto por vía básica como por vía ácida. Sin embargo, el uso de sólidos con propiedades ácidas como catalizadores para la condensación aldólica está mucho menos extendido en comparación con los catalizadores heterogéneos básicos. Se ha demostrado que las zeolitas, materiales con excelentes propiedades ácidas, pueden catalizar la condensación de diferentes aldehídos y cetonas [74,75]. Recientemente, se ha comprobado que las zeolitas con acidez Lewis, generada por incorporación de un metal de transición, son catalizadores excepcionales para la activación de las moléculas que contienen el grupo carbonilo, favoreciendo este tipo de reacciones debido al efecto cooperativo de las parejas ácido-base (el átomo de oxígeno de la estructura enlazado al átomo de metal actúa como una base). Además, pueden tolerar ciertas cantidades de sustancias desactivantes ("venenos") habitualmente presentes en la biomasa, como el agua y el ácido acético, y se pueden regenerar mediante tratamientos térmicos. En concreto, las zeolitas Hf-, Sn- y Zr-Beta han demostrado una elevada actividad catalítica en la condensación aldólica de aldehídos aromáticos con acetona bajo condiciones de reacción moderadas [76,77]. La **Tabla 1.6** incluye una revisión sistemática de la bibliografía dedicada recientemente a este tipo de transformaciones de condensación aldólica, en muchos de los casos acompañadas de la correspondiente etapa de hidrogenación o HDO.

Tabla 1.6. Revisión de estudios de condensación aldólica para la producción de moléculas del rango del queroseno descritos en bibliografía.

Sustratos	Catalizador
FUR/Acetona ¹	Pd/MgO-ZrO ₂
HMF/Acetona ¹	Pd/MgO-ZrO ₂
FUR/Acetona ¹	Pd/Co ₂ AlO ₄
FUR/MIBK ¹	Pd-FeO _x /SiO ₂
FUR/Acetona ¹	Ácido trifluoro-metanosulfónico + Pd/NbOPO ₄
FUR/Acetona ¹	Ru/C+N(SO ₂ CF ₃) ₂
FUR/Acetona ¹	Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
FUR/Acetona ¹	Pt/Co ₂ AlO ₄
FUR/Propanol ¹	Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂
HMF/Acetona ¹	Pt/ MgO -Al ₂ O ₃
FUR/Acetona ¹	Pd/WO ₃ -ZrO ₂
FUR/Acetona	MgO -Al ₂ O ₃
FUR/Acetona	Pd/MgO-ZrO ₂
HMF/Acetona	NaOH
HMF/Acetona	MgO-ZrO ₂
FUR/Acetona	NaOH
FUR/MIBK	Hidrotalcita
FUR/MIBK	CaO
FUR/MIBK	CaO
FUR/CPO	NaOH
HMF/CPO	NaOH
FUR/ ² -pentanona	CaO
FUR/tetradecanol ²	Hidrotalcita
FUR/5-nonanona	CaO
FUR/CHO	NaOH
FUR/levulinato de sodio	ZnO
FUR/etilevulinato	NaOH

Condiciones	Rendimiento	Ref.
1:1 (relación molar), 53-120 °C, orgánico/ catalizador 6-36	~80% C ₈ , C ₁₃	[78]
1:1 (relación molar), 25-120 °C, orgánico/ catalizador 6	~80% C ₉ , C ₁₅	[78]
10:1 (relación molar), 140 °C, FUR/catalizador 6	~91% C ₈ , C ₁₃	[79]
350°C, 6 MPa. 5-10% en peso catalizador	~94% C ₁₀ , C ₁₁	[80]
0,4% FUR, 190°C, 2,5 MPa	~63% C ₈	[81]
1:10 (molar) 0,4% FUR y 0,2 peso% de Pd/NbOPO ₄ , 190°C, 2,5 MPa	~93% C ₈	[82]
2:1 (relación molar) 1% en peso de cat, 265°C, 6 MPa	~90% C ₈ -C ₁₅	[82]
1:25 (relación molar), FUR/CAT= 6, 413°C	~99% C ₈ -C ₁₃	[83]
4mmol FUR; 10 mL 2-propanol, 0.172 g cat., Nb:Zr = 1:2	~81% C ₈ , C ₉	[84]
1:10 (relación molar), orgánico/catalizador 6, 20°C	~40% C ₉ * (selectividad)	[85]
1:1 (relación molar), 80°C	~85% C ₈ , C ₁₃	[86]
2:1 (molar), 20°C, metanol y agua	~80% C ₁₃	[86]
2:1 (relación molar), 353°C, agua	~70% C ₁₃	[78]
2:1 (relación molar), 20°C, tetrahidrofurano y solución de NaCl	~60% C ₁₅	[87]
1:1 (molar), 120°C, metanol-H ₂ O	~30% C ₁₃	[88]
2:1 (relación molar), 20°C, tetrahidrofurano	~83% C ₁₃	[89]
1:2 (relación molar), 130°C	~95% C ₁₁	[68]
1:33 (relación molar), 180°C	~80% C ₁₃	[90]
1:33 (relación molar), 180°C	~100% C ₁₃	[68]
2:1 (relación molar), 40°C, agua	~96% C ₁₅	[91]
2:1 (relación molar), 40°C, agua	~98% C ₁₇	[92]
1:1 (relación molar), 130°C	~65% C ₁₀	[67]
2:1 (relación molar), 150°C, tolueno	~50% C ₁₉	[93]
1:2 (relación molar), 170°C	~31% C ₁₄	[94]
2:1 (relación molar), 60°C	~93% C ₁₃	[95]
2:3 (relación molar), 95°C, agua	~76% C ₁₀	[96]
2:1 (relación molar), 50°C, agua	~98% C ₁₅	[97]

Sustratos	Catalizador
HMF/3-pentanona	1,8-diazabici-cloundeca-7-eno
HMF/Angélica-lactona	Mn ₂ O ₃
FUR/CPO	Nafion
FUR/Angélica lactona	Líquido iónico (colina/L-prolina)
HMF/isoforona	NaOH
FUR/Acetona	Fe-BTC (MOF)
FUR/Acetona	BEA (zeolita)
FUR/Acetona	TiO ₂
FUR/Acetona	MgO-ZrO ₂
HMF/Acetona	CO ₂
FUR/Etil-levulinato	KOH
FUR/Acetona	K/Sn-MFI (zeolita)

¹ Referido al aducto hidrolizado. FUR: furfural; ² Tras un proceso de deshidrogenación a la correspondiente cetona del alcohol. HMF: 5-hidroximetil furfural; MIBK: metil isobutil cetona; CPO: ciclopentanona; CHO: ciclohexanona.

Como se puede observar en la *Tabla 1.6* se incluye una revisión sistemática de la bibliografía dedicada recientemente a este tipo de transformaciones de condensación aldólica, en muchos de los casos acompañadas de la correspondiente etapa de hidrogenación o HDO.

Las temperaturas más habituales para llevar a cabo la condensación aldólica del furfural oscilan entre los 50 y los 150°C, utilizando temperaturas menores con catalizadores básicos homogéneos y temperaturas más elevadas con catalizadores con centros ácidos. En la mayoría de los trabajos descritos en bibliografía la cetona ensayada es la 2-propanona (acetona), una molécula de 3 átomos de carbono altamente volátil, capaz de generar presiones moderadas a temperaturas tan bajas como 100°C. Aunque la acetona es una molécula que puede producirse a partir de fuentes renovables [108], da lugar a un producto de condensación con el furfural de tipo C₈ que no cumple los requisitos como precursor de carburante de aviación (rango entre C₁₀-C₁₄). Además, para su utilización en la producción de carburantes de tipo gasolina, da lugar a alcanos lineales con menor número de octano y mayores puntos de congelación que los hidrocarburos de cadena ramificada. Por

Condiciones	Rendimiento	Ref.
1:1 (relación molar), 20°C	~87% C ₁₁	[98]
1:1 (relación molar), 80°C	~76% C ₁₀	[99]
1:30 (relación molar), 50°C	~37% C ₁₅	[100]
1:1 (relación molar), 80°C	~86% C ₁₀	[100]
1:1 (relación molar), 70°C	~76% C ₁₆	[101]
1:10 (relación molar), 100°C	~26% C ₈ , C ₁₃	[102]
1:10 (relación molar), 100°C	~26% C ₈ , C ₁₃	[74]
5:1 (relación molar), 50°C	~27% C ₈ , C ₁₃	[103]
1:1 (relación molar), 50°C	~84% C ₈ , C ₁₃	[104]
1:27 (molar), 200-343°C, 15 MPa	~70% C ₉ , C ₁₅	[105]
1:2 (relación molar), 50°C	~55% C ₁₅	[106]
1:2 (relación molar), 160°C	~90% C ₈ , C ₁₃	[107]

tanto, es necesario explorar el uso de otras cetonas que den lugar a hidrocarburos ramificados y en el rango C₁₀-C₁₄. En este sentido, la metil-isobutil-cetona (MIBK, C₆H₁₂O) es un excelente candidato y que ha sido poco descrito en bibliografía.

Por otro lado, las estructuras orgánicas ordenadas con centros metálicos denominadas MOFs (metal-organic frameworks) son altamente porosas, cristalinas y presentan estructuras tridimensionales formadas por ligandos orgánicos enlazados con los iones metálicos. La alta concentración metálica junto con otras propiedades interesantes como la alta superficie específica y porosidad, uniformidad de centros activos y estructuras bien definidas, los convierte en candidatos prometedores para poder usarlos en aplicaciones de catálisis heterogénea. En concreto, los MOFs basados en Zr y Hf se caracterizan por presentar buenas estabilidades térmicas, químicas y mecánicas, propiedades imprescindibles en catálisis. Apenas hay trabajos en bibliografía que utilicen este tipo de MOFs en reacciones de condensación aldólica [109,110], lo que apoya el interés de la presente investigación. En el próximo apartado se describirán en profundidad este tipo de materiales y su aplicación catalítica.

1.6 CATÁLISIS HETEROGÉNEA CON MOFS

Los materiales MOF (*Metal-Organic Framework*, por sus siglas en inglés) son estructuras donde un átomo metálico (o un clúster de átomos metálicos) se coordina con un número fijo de cadenas orgánicas, llamadas ligandos, formando una estructura cristalina altamente ordenada [111]. Comparados con los materiales inorgánicos porosos convencionales del tipo de las estructuras carbonosas y de las zeolitas, los MOFs muestran un mayor desarrollo superficial que da lugar a una mayor superficie específica. Además, pueden generarse MOFs a través de un amplio catálogo de metales y ligandos, dando lugar a un extenso abanico de estructuras y materiales.

Dada su naturaleza parcialmente orgánica, muchos MOFs presentan problemas de estabilidad térmica, química y/o mecánica, por lo que tradicionalmente se ha descartado su uso como catalizadores que sustituyan a otros homogéneos en reacciones conocidas. Sin embargo, existen algunos MOFs, como el UiO-66 (*Universitetet i Oslo*, por sus siglas en noruego) o el MOF-808 que presentan una buena estabilidad [110,112,113]. Además, estos MOFs pueden formarse a partir de clústeres metálicos con propiedades catalíticas de carácter ácido (como los constituidos por Zr), dando lugar a catalizadores de gran superficie específica, relativamente estables y con centros metálicos ácidos accesibles.

1.6.1 MOF DE ZIRCONIO: UiO-66(Zr)

El MOF UiO-66 de zirconio es una de las estructuras MOF más estables que se conocen, tanto química como térmica, o mecánicamente. Su configuración ha sido definida por la IUPAC, a través de la clasificación de Recursos Estructurales de la Química Reticular (RCSR), como cúbica centrada en las caras (*fcc*). Esto permite clasificar la estructura del zirconio en el UiO-66(Zr) como cuboctaédrica, la cual presenta 12 puntos de unión para la coordinación del ligando con otras estructuras cuboctaédricas. En el caso del UiO-66(Zr), dicho ligando es el bencenodicarboxilato (BCD) procedente del uso de ácido tereftálico en la síntesis. La mitad de los oxígenos presentes en la versión hidroxilada de este compuesto se unen a tres átomos de zirconio como átomos individuales, y el resto de los oxígenos se unen a tres zirconios en forma de hidróxido [114].

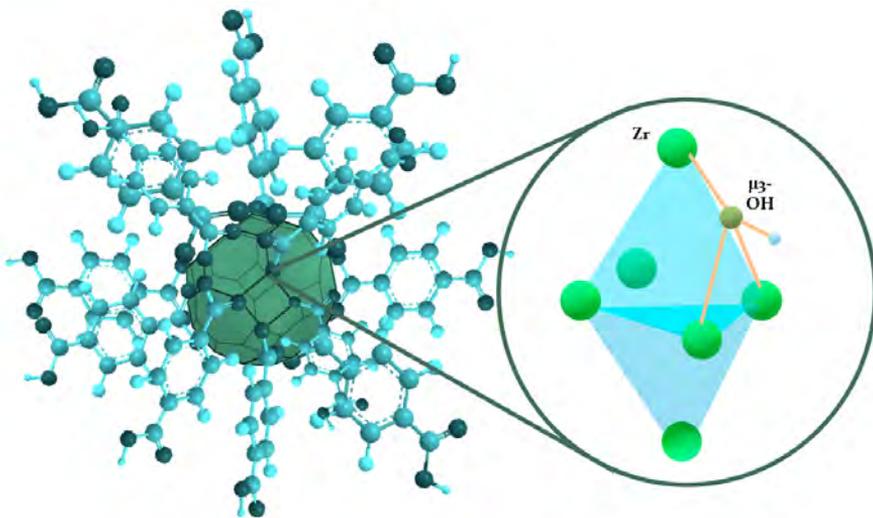


Figura 1.24. Estructura del MOF UiO-66[Zr] con el detalle de un clúster cuboctaédrico de Zr.

Como se observa en la **Figura 1.24** la esfera de coordinación del UiO-66(Zr) consta de 6 átomos de zirconio, cada uno de los cuáles se sitúa en los vértices de una estructura cuboctaédrica. En el UiO-66(Zr) se localizan dos grandes familias de grupos hidroxilo: los grupos aislados, señalizados en la figura como $\mu_3\text{-OH}$, que son los que dotan al material de una acidez característica tipo Brønsted débil y que pueden identificarse a través de la banda a 3675 cm^{-1} del espectro infrarrojo (IR) [115,116,117,118], y los pertenecientes a otras especies y residuos orgánicos procedentes del proceso de síntesis, que se encuentran en las bandas 3350 y 3250 cm^{-1} del espectro IR [117,118,119].

El MOF UiO-66(Zr) se sintetiza tradicionalmente utilizando dimetilformamida (DMF) como disolvente, con un tratamiento térmico a 120°C durante 24-72 horas [110]. El zirconio proviene típicamente de la sal ZrCl_4 aunque también está documentada la formación del UiO-66(Zr) a partir de otros precursores de zirconio tales como ZrOCl_2 [120,121,122], ZrBr_4 [122], Zr(OPr)_4 [122] o $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6$ [122]. En cuanto a las propiedades texturales, este MOF posee una superficie específica del orden de $1100\text{-}1200\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,75\text{-}0,80\text{ cm}^3/\text{g}$ [123,124], si bien estos datos pueden variar en función del método de síntesis y del grado de cristalinidad.

1.6.2 MOF DE ZIRCONIO: MOF-808(Zr)

La estructura MOF-808(Zr) se constituye utilizando el ácido trimésico (ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, o BTC) como ligando y un átomo de zirconio al que se coordinan. Los ligandos se disponen formando estructuras octaédricas y triangulares alrededor del átomo de zirconio, formando en última instancia un espacio tetraédrico superior a la longitud de las cadenas de BTC de manera que se construye una red adamantina con un volumen de poro superior ($0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$) que combina poros de $4,8 \text{ \AA}$ y poros de $18,4 \text{ \AA}$.

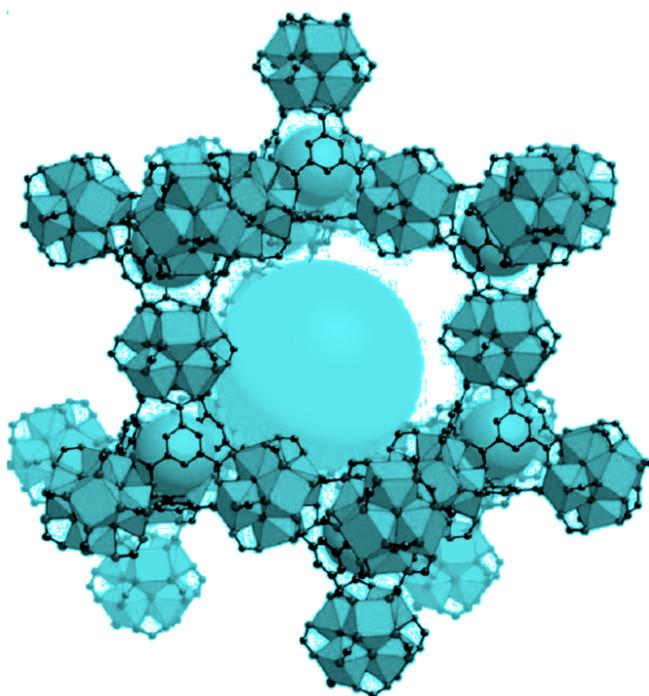


Figura 1.25. Estructura del MOF-808(Zr) donde las esferas representan los espacios vacíos entre unidades de construcción, con poros de $4,8$ y $18,4 \text{ \AA}$ [125].

La estructura cristalina del MOF-808(Zr) implica que cada esfera de coordinación del metal está unida a 6 ligandos BTC y cada uno de estos ligandos está a su vez coordinado con tres esferas de coordinación de zirconios dispuestos en los vértices

de un octaedro dentro de cada esfera. De nuevo, estas esferas equilibran su carga uniéndose a otros 6 ligandos, por lo tanto, la estructura originada en el MOF-808(Zr) es una red tridimensional de conexiones 6,3 BTC con una topología *spn*. Como se observa en la **Figura 1.25**, esta estructura da lugar a espacios o poros de 4,8 Å con las esferas de coordinación de zirconio en los vértices y los ligandos orgánicos en las caras del tetraedro. Estas estructuras tetraédricas comparten vértices y su acoplamiento da lugar a una red adamantina que forma superestructuras con una porosidad de 18,4 Å.

Además, este MOF posee una relativamente alta estabilidad mecánica, química y térmica [126]. Su superficie específica es superior a la del UiO-66(Zr) y se estima en torno a 2060 m²/g. El disolvente tradicional utilizado en su síntesis es una mezcla de ácido fórmico/dimetilformamida (50% en volumen), y el tratamiento solvotérmico puede durar desde 48 h hasta 168 h [123].

1.6.3 MODIFICACIONES EN LOS MOFS: VERSATILIDAD EN CATÁLISIS

La mayoría de los MOFs han sido ensayados en diversas condiciones de manera que se conocen los parámetros óptimos que dan lugar a su formación: relación molar entre ligando y metal de coordinación, disolvente utilizado, temperatura, presión, intercambio del catión, mezcla de ligandos, etc. Estos parámetros pueden ser modificados para introducir intencionadamente defectos en la estructura de los MOFs que den lugar a modificaciones que pueden ser beneficiosas en función de las necesidades del proceso (aumento del área superficial, mayor disponibilidad y acceso a los centros metálicos, menor estabilidad térmica y/o mecánica, generación de nuevos centros catalíticos, etc.). Las diferentes estrategias descritas en bibliografía para realizar este tipo de modificaciones se indican a continuación:

- **Condiciones de síntesis:** Si se varía la relación entre metal y ligando y, dependiendo del disolvente de síntesis, pueden dar lugar a estructuras más o menos cristalinas. La falta de ligandos puede provocar que no se ocupen todas las posiciones de coordinación, un cambio en la temperatura o tiempo de la síntesis puede traducirse en un proceso de formación del MOF más rápido o lento que puede favorecer o disminuir la creación de defectos.
- **Incorporación de moduladores:** Los moduladores son sustancias, generalmente disolventes que se incorporan durante el proceso de síntesis y compiten con el ligando por ocupar las posiciones de coordinación del metal. Sin embargo, tras un proceso solvotérmico y/o un lavado convencional estos moduladores pueden ser retirados de las estructuras, dejando libre

el espacio de coordinación que ocupaban y dando así lugar a la generación de defectos en el MOF y que en ocasiones originan interesantes centros catalíticos.

- **Activación térmica:** Una vez sintetizado el MOF, éste puede someterse a procesos de activación térmica en los que la temperatura puede provocar reacciones (deshidratación, deshidroxilación, etc.) que den lugar a defectos eliminando ligandos o partes de éstos.
- **Sustitución del metal de coordinación:** A través de un intercambio iónico se puede intercambiar parte o la totalidad de los cationes metálicos coordinados. Aparte de las nuevas propiedades que un metal distinto puede aportar al MOF, si el cambio en el radio atómico del metal es significativo puede modificar la estructura del MOF (por ejemplo, tensionando o relajando los ligandos que lo conforman).
- **Modificación de ligandos:** En lugar del ligando habitual pueden utilizarse variaciones del mismo que contengan grupos funcionales de interés que apenas modifique la estructura, pero confieran al MOF nuevas propiedades. Aunque un cambio total de los ligandos que conforman un MOF implica un cambio del material MOF que se está sintetizando (cambiaría nomenclatura y se trataría de otro MOF distinto), pueden combinarse varios tipos de ligandos. Siempre que el MOF conserve su estructura, la introducción durante la síntesis de distintos porcentajes de otro tipo de ligando que compita con el tradicional puede beneficiar la generación de defectos (a través de nuevas propiedades o cambios en la porosidad, y por tanto superficie específica, de los MOFs).
- **Materiales compuestos (composites):** Una vez formado el MOF o durante la síntesis (en procesos de coprecipitación, por ejemplo) pueden encapsularse en las cavidades del MOF enzimas [174], nanopartículas [177] y otros compuestos [212]. Además de modificar las propiedades del MOF (acceso a centros metálicos, superficie específica, etc.), se puede provocar la formación de defectos en la estructura del MOF.
- **Estructuras derivadas de MOF:** Una vez formado el MOF, éste se puede someter a altas temperaturas en atmósfera inerte, provocando la transformación de los ligandos en estructuras carbonosas, lo que da lugar a la reducción u oxidación del ion metálico. La estructura resultante será por tanto muy similar a la del MOF original, si bien este proceso se lleva a cabo típicamente con la deposición de nanopartículas metálicas para dar lugar a catalizadores bifuncionales [212].

1. INTRODUCCIÓN

- **Dispersión en estructuras:** Requiere de la existencia previa de una estructura de interés (como una zeolita o un soporte silíceo) por sus propiedades, después se sintetiza el MOF sobre el soporte, de manera que éste queda anclado y distribuido sobre la superficie de la estructura. De forma óptima, el MOF así dispersado mantiene sus propiedades (basicidad, acidez, capacidades catalíticas, etc.) pero combinándolas con las de la estructura (tales como superficie específica, resistencia mecánica, etc.) [109].

Todas estas modificaciones pueden dar lugar a diferentes entornos catalíticos que condicionen la actividad y selectividad del MOF en el proceso catalítico. Varias de ellas serán exploradas en la presente Tesis Doctoral.

1.6.4 APLICACIONES CATALÍTICAS DE LOS MOFS EN CONVERSIÓN DE BIOMASA

Los materiales MOF se han investigado durante los últimos años para fines como la adsorción de gases, el almacenamiento de hidrógeno o la liberación de fármacos [127,128,129]. En 1994 el MOF $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipiridina})_2](\text{NO}_3)_2$ fue propuesto por primera vez [130] como un posible catalizador heterogéneo para la reacción de cianosilación en fase líquida [131]. Desde entonces se han desarrollado numerosas aplicaciones catalíticas [132,133,134,135,136,137,138], como la fotocatalisis [132], la electrocatalisis [132], la condensación [139,140,141], la oxidación [142,143,144], reacciones tándem [145,146], uniones carbono-carbono [147,148] o la hidrogenación [149]. Adicionalmente, más recientemente, se han realizado estudios sobre su posible uso como catalizadores heterogéneos para procesos de valorización de biomasa lignocelulósica [150,151,152,109].

En el año 2011 se analizó por primera vez [130] la posibilidad de utilizar un MOF de características ácidas (a base de cromo y 2-sulfotereftalato como ligando) para la hidrólisis de celulosa [153]. Otros estudios han evaluado la producción de HMF a partir de carboximetilcelulosa a través de diferentes MOFs, llegando a conseguir rendimientos de hasta el 40,3% (para el MOF MIL-53(Al), 200°C durante 4 horas) [154] o la transformación de distintos azúcares (celulosa, sacarosa, glucosa) en HMF utilizando el MOF MIL-101(Cr) dopado con un 15% de grupos SO_3H y alcanzando un rendimiento de hasta el 57% (2 horas en cloruro de butilmetilimidazolio) [155]. En la **Tabla 1.7** se exponen ejemplos de materiales MOF empleados en reacciones de catálisis heterogénea para dar lugar a moléculas plataforma a partir de azúcares derivados de la biomasa lignocelulósica.

Tabla 1.7. Transformación de productos derivados de la biomasa lignocelulósica utilizando materiales MOF como catalizadores o co-catalizadores.

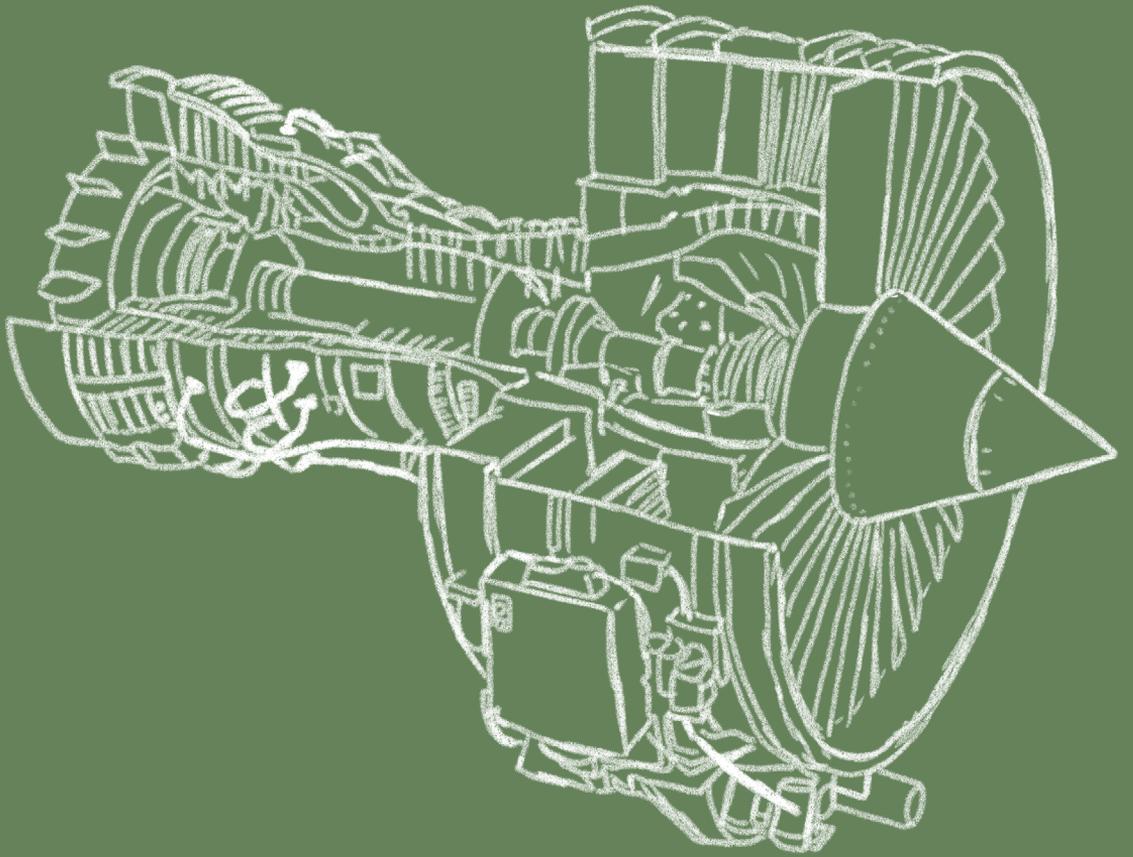
Catalizador	Sustrato	Producto	Rto (%)	Ref.
SnP@MIL101(Cr)	Xilosa	Furfural	86,7	[156]
MIL101(Cr)-OTS	Xilosa	Furfural	56	[157]
Ceniza@MIL-101(Cr)	Xilosa	Furfural	71	[158]
MIL101(Cr)-SO ₃ H	Xilosa	Furfural	70,8	[159]
MIP177-LT(Ti/Sn)	Sacarosa	Metil levulinato	42	[160]
UiO-66-SO ₃ H	Glucosa	HMF	28	[161]
UiO-66	Glucosa	HMF	37	[162]
MOF-808	Glucosa	HMF	31	[163]
UiO-66-SO ₃ H-NH ₂ / Polidopamina@ Poliuretano	Glucosa	HMF	70	[164]
PO ₄ /NU1000	Glucosa	HMF	64	[165]
MIL101(Cr)-SO ₃ H	Glucosa	HMF	29	[166]
MIL101(Cr)-SO ₃ H	Glucosa	HMF	45	[167]
Pd/UiO-66@Óxido de Grafeno sulfonado	Glucosa	2,5-DMF	45,3	[168]
Lisina-PM2@MIL100(Fe)	Glucosa	Ácido levulínico	57,9	[169]
MIL101(Cr)-SO ₃ H	Fructosa	HMF	90	[155]
NUS-6(Hf)	Fructosa	HMF	98	[155]
Ácido fosfomolibdico/ MIL-101(Cr)	Fructosa	DFF	75	[170]
Pd-V@MIL-101(Cr)	Fructosa	DFF	34	[171]
UiO-66-Ácido Fórmico	Glucosa	Fructosa	56	[172]
Cr(OH) ₃ /MIL-101(Cr)	Glucosa	Fructosa	59,3	[173]
MIL101(Cr)-SO ₃ H	Celulosa	Xilosa	5,2	[153]
β-G@CU-(PABA)	Carboximetil celulosa	Glucosa	98	[174]
Pd1Ni4/MIL-100(Fe)	Lignina	Acetofenona/fenol	95	[175]
Ru/NENU-3	Celulosa	Etilenglicol	50,2	[176]
Ru-PTA/MIL-100(Cr)	Celulosa	Sorbitol	95,1	[177]
SnP-MIL-101(Cr)	Xilosa	Furfural	86,67	[156]
PTA(3.0)/MIL-101	Fructosa	HMF	79	[178]
MOF-PMAi-Br	Fructosa	HMF	~80	[179]
Ni@IRMOF-74	Feniletil éter de fenilo	Etilbenceno/fenol	78,7/80,4	[180]
Ru/UiO-66	Furfural	Alcohol furfurílico	94,9	[181]

1. INTRODUCCIÓN

Catalizador	Sustrato	Producto	Rto (%)	Ref.
3% en peso Ru/MIL-101	Furfural	Ciclopentanona	96	[151]
PTA@MIL-101(Cr)	Ciclopentanona	Biocombustibles	95	[182]
1% en peso Pt@MOF-5	Furfural	furan-2-acroleína	75,7	[183]
Pt@UiO-67(Zr)	HMF	2,5-DMF	21,4	[184]
3% en peso Pd/MIL-101(Al)-NH ₂	HMF	Ciclopentanona	96	[185]
[HKUST][HPM]	HMF	EMF	55	[186]
Pd@Hf-MOF-808	Furfural	4-furan-2-butanona	85	[109]
Ru/MIL-101(Cr)	Ácido levulínico	γ-valerolactona	~99	[187]
Ru/SO ₃ H-UiO-66	Metil levulinato	γ-valerolactona	100	[188]
Pd/MIL-101-SO ₃ H	γ-valerolactona	Etil valerato	83	[189]
Pd-Ce/MIL-101(Fe)-NH ₂	Glicerol	DHA	55	[190]
Pd@MIL-101	Vanilina	2-metoxi-4-metilfenol	~100	[191]
Pd/SO ₃ H-MIL-101(Cr)	Vanilina	2-metoxi-4-metilfenol	~100	[192]
Pd@UiO-66-NH ₂	Vanilina	2-metoxi-4-mfenol	~100	[193]
Pd/PRGO/Ce-MOF	Vanilina	2-metoxi-4-metilfenol	~100	[194]
Pt@UiO-66-NH ₂	Cinamaldehído	Alcohol cinamílico	91,7	[195]
Pd@UiO-67(Zr)	Cinamaldehído	hidrocinaldehído	100	[196]
Pt@UiO-66(Zr)	Alcohol cinamílico	Aldehído cinamílico	100	[197]
Pt/MIL-101(Cr)	Cinamaldehído	hidrocinaldehído	99,9	[198]

*DMF = Dimetilformamida, DFF = Diformilfurano, EMF = Etoximetilfurfural, PABA = ácido *p*-aminobenzoico, DHA = ácido docosahexaenóico. Adaptado de la referencia [130].

Como se observa en la tabla, las estructuras de MOFs UiO-66 y MOF 808 han sido ampliamente utilizadas para la transformación de moléculas derivadas de los azúcares extraídos de la biomasa lignocelulósica en intermedios moleculares de interés. Sin embargo, hasta la fecha este tipo de materiales no han sido ensayados en reacciones de condensación aldólica. La presencia en estos materiales de centros ácidos de elevada accesibilidad los convierte en excelentes candidatos para explorar su comportamiento catalítico en la reacción de condensación aldólica de furfural y MIBK para obtener precursores de bio-jet fuel, objeto de la presente Tesis Doctoral.



2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Tal y como se ha demostrado en la introducción de esta Tesis Doctoral, la creciente demanda de energía y el crecimiento del sector de la aviación requieren modelos de producción de biocombustibles más sostenibles que los utilizados actualmente. Debido a la dificultad operativa que existe actualmente para electrificar el sector del transporte aéreo es necesario poner el foco en el desarrollo nuevos combustibles sostenibles que sean capaces de alimentar los actuales motores a reacción, pero neutralizando las emisiones de gases de efecto invernadero.

De este modo, en la presente Tesis Doctoral se propone la **valoración de recursos renovables de alto contenido en carbono, como la biomasa, para la obtención de biocombustibles para la aviación**, de manera que se minimicen los problemas asociados al empleo de recursos fósiles y se favorezca la **estrategia de sostenibilidad y economía circular** mediante el uso de residuos biomásicos.

La evolución hacia un desarrollo sostenible involucra la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas donde **la biomasa lignocelulósica es la alternativa con mayor potencial**, por su alta disponibilidad, bajo coste y carácter renovable. No obstante, el aprovechamiento de esta biomasa debe ser viable técnica y económicamente, por lo que es necesario desarrollar tecnologías competitivas que permitan la transformación de los carbohidratos presentes en la lignocelulosa en biocombustibles y bioproductos de interés (en el marco del concepto de "bioeconomía").

Dentro de este contexto se elabora la presente Tesis Doctoral, cuyo **objetivo principal** es la producción optimizada de moléculas de interés en el campo de los biocombustibles de aviación mediante el empleo de **sistemas catalíticos**

avanzados. Para ello, se va a abordar el desarrollo de procesos, condiciones y la selección de catalizadores activos, selectivos y estables en la transformación de furfural para obtener precursores de biocarburantes de aviación de manera limpia, eficiente y sostenible. La reacción particular estudiada es la condensación aldólica de furfural y metilisobutilcetona (MIBK) para producir el aducto de condensación FuMe, con propiedades interesantes para producir bioqueroseno tras un hidrot ratamiento posterior.

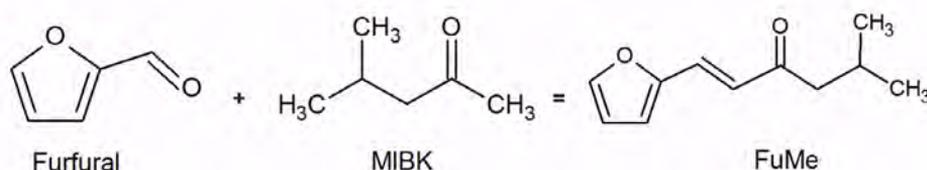


Figura 2.1. Esquema de reacción de la condensación aldólica de furfural y MIBK para producir un precursor de biocarburante de aviación, FuMe.

Con objeto de alcanzar el objetivo principal del trabajo se han establecido los siguientes cuatro objetivos parciales, que se corresponden con los cuatro capítulos del apartado de Resultados y Discusión de la presente Tesis Doctoral:

Objetivo 1. Selección de catalizadores óptimos para la condensación entre furfural y MIBK. Solución a los problemas del estado del arte actual para los catalizadores seleccionados.

- Puesta en marcha de métodos de identificación y análisis de la reacción seleccionada. Puesta en marcha de los equipos de reacción (reactores autoclave tipo batch) y los métodos de análisis para monitorizar la evolución de la composición de los medios de reacción, tales como como cromatografía de gases (GC), que permitan evaluar concentraciones de sustratos y productos, o Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y cromatografía de gases-masas (GC-MS) para la identificación.
- Selección de catalizadores comerciales para la condensación aldólica entre furfural y MIBK. Investigación de la influencia de catalizadores ácidos de Brønsted como de resinas sulfónicas (Amberlita-15), zeolitas ácidas como

la zeolita H-Beta o la H-USY y otros catalizadores comerciales como el CaO o el ZrO_2 que, según lo reportado en bibliografía podrían tener una importante actividad catalítica en la reacción de condensación aldólica. Caracterización exhaustiva de los materiales sintetizados, tanto a nivel de estructura y propiedades texturales como a nivel de composición y carácter ácido/básico.

- Síntesis de catalizadores heterogéneos basados en Zr que comprendan las características óptimas para la reacción de condensación aldólica en las condiciones propuestas. Este tipo de reacción pueden ser catalizadas tanto por catalizadores ácidos como básicos, por lo que se realiza el estudio de un amplio abanico de materiales: distintos tipos de catalizadores tanto catalizadores con ácidos de Lewis como zeolitas β dopadas con zirconio o MOFs como el UiO-66(Zr) o el UiO-66(Zr) con propiedades mejoradas a través de la modulación con ácido fórmico.
- Screening de catalizadores en los procesos de transformación propuestos. Comparación del comportamiento catalítico de los materiales sintetizados en la reacción de condensación aldólica.

Objetivo 2. Estudio de la influencia de los parámetros de reacción en la condensación aldólica entre furfural y MIBK y optimización de la producción de FuMe mediante la variación de estos parámetros de reacción, utilizando el catalizador óptimo seleccionado en el Objetivo 1.

- Optimización de las condiciones de reacción con los catalizadores seleccionados en la condensación aldólica entre furfural y MIBK, y con los catalizadores óptimos: estudio de la influencia de las principales variables sobre los distintos procesos de reacción evaluados. Evaluación de la influencia de parámetros como las relaciones sustrato a catalizador y furfural a MIBK. Estudio de la influencia de otros parámetros como la temperatura, la cantidad de catalizador utilizado o la concentración inicial de reactivo.
- Estudio de estabilidad tras la reutilización del catalizador. Discriminación de los factores más influyentes en la reacción de condensación aldólica. Diseño de experimentos para las variables más significativas y determinación de las condiciones óptimas de operación que den lugar a una maximización de la producción de moléculas precursoras de queroseno apto para aviación.

Objetivo 3. Estudio de la influencia de las propiedades del catalizador en la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK a través del uso de moduladores en la estructura MOF UiO-66(Zr)

- Estudio de las características asociadas a los catalizadores MOF con estructura tipo UiO-66. A través de este estudio se pretende identificar las aquellas propiedades que permitan la maximización del rendimiento catalítico y mantengan la estabilidad.
- Estudio de la influencia de moduladores como el ácido fórmico o el ácido trifluoroacético durante la síntesis de UiO-66(Zr). Evaluación de las propiedades finales del catalizador y de la influencia de estas propiedades en la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK.
- Estudio de la estabilidad en varios ciclos de reutilización de los catalizadores con mejores propiedades catalíticas de cada serie y posterior caracterización para determinar posibles causas del envenamiento.

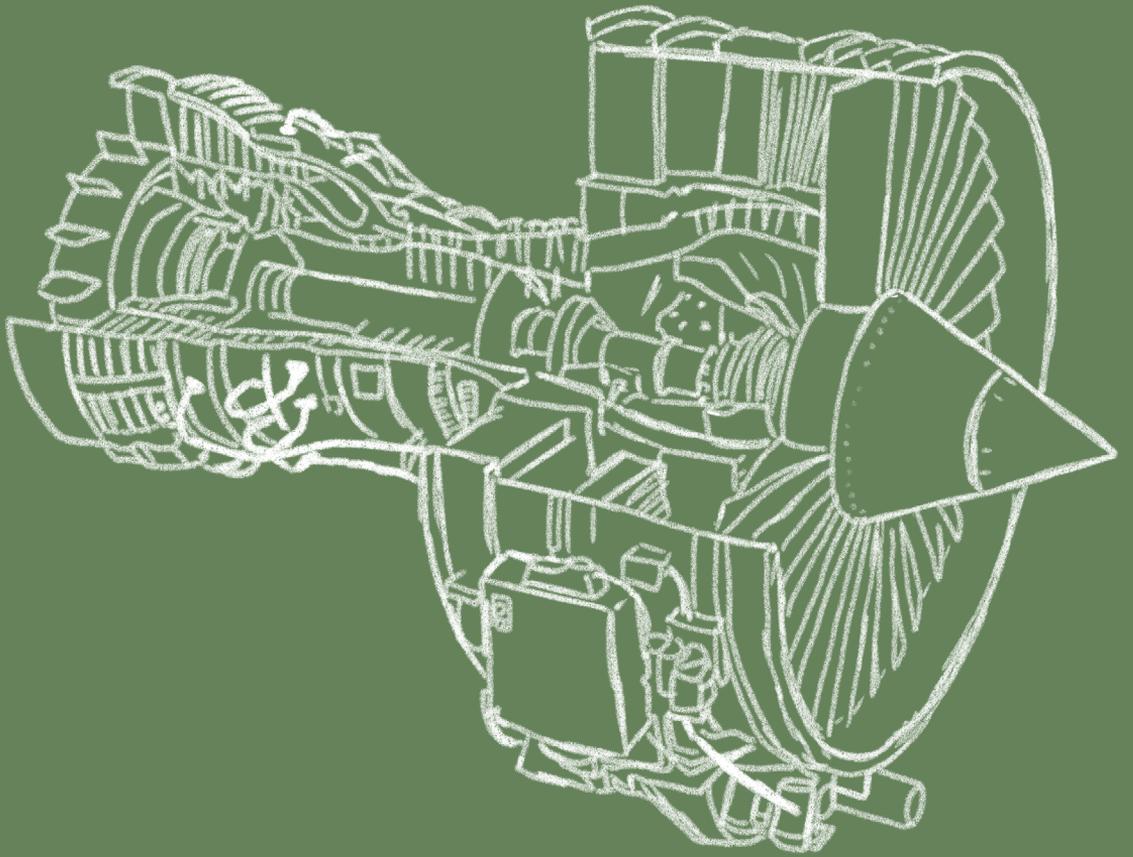
Objetivo 4. Estudio de nuevos MOFs con las propiedades catalíticas óptimas así como de la mejora de su estabilidad mediante su hibridación con estructuras síliceas

- Estudio de otra estructura MOF: el MOF-808(Zr). Identificación de MOFs que maximicen las características elucidadas como óptimas para la condensación aldólica entre furfural y MIBK
- Mejora de la estabilidad del catalizador MOF. Solución que disminuya la cantidad de fase activa necesaria y mantenga o mejore sus propiedades catalíticas por centro activo para la reacción de condensación entre furfural y MIBK mediante su hibridación con estructuras de sílice mesoporosas catalíticamente inactivas como: SIPERNAT 50, una sílice amorfa comercial de muy fácil síntesis, MCM-41, una sílice amorfa mesoporosa de síntesis sencilla, también comercial, SBA-15, una sílice mesoporosa no comercial con mayor área BET disponible, y SBA-16, una sílice mesoporosa no comercial con estructura cúbica tridimensional, que permitan cubrir algunas de las propiedades físicas seleccionadas como óptimas.

A continuación, se presenta un resumen gráfico (*Figura 2.2*) de los objetivos y su interrelación siguiendo la metodología PERT:



Figura 2.2. Esquema de la estructura y plan de trabajo de la Tesis Doctoral.



3. METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

- 1,4-Dioxano 99%, Alfa-Aesar
- 2-Propanol 99,8%, Sigma Aldrich
- 4-(2-furil)-3-buten-2-ona cis+trans 98%, C.J. Chambers
- 4-Metil-2-pentanona (MIBK) 99,5%, Sigma Aldrich
- 4-Metil-3-penten-2-ona 90%, Sigma Aldrich
- Acetona 99,5%, Sigma Aldrich
- Ácido 2-aminotereftálico, Sigma Aldrich
- Ácido clorhídrico 35%, Quimipur
- Ácido clorhídrico 37%, Sigma Aldrich
- Ácido fórmico para síntesis, Sigma Aldrich
- Ácido levulínico 98%, Sigma Aldrich
- Ácido tereftálico para síntesis (precursor del BCD), 98%, Sigma Aldrich
- Ácido tribenzocarboxílico (precursor del TBC), 95%, Sigma Aldrich
- Alcohol n-butílico, Quimipur
- Amberlyst®-15 en forma protonada, Sigma Aldrich



- Dicloruro de zirconoceno, 99%, ABCR
- Etanol 99,9%, Sigma Aldrich
- Furfural 99%, Sigma Aldrich
- Hidróxido de potasio 85%, Sigma Aldrich
- Isopropóxido de zirconio, 70% isopropanol, Sigma Aldrich
- Metanol 99,8%, Sigma Aldrich
- *N,N*-Dimetilformamida 99,8%, Sigma Aldrich
- Nitrato de zirconio (IV), Chemical Point
- Óxido de calcio grado reactivo, Sigma Aldrich
- Óxido de zirconio (IV), en polvo, 5 μm , 99%, Sigma Aldrich
- Sílice mesoestructurada MCM-41, Zeolyst International
- Silicona para baño de calefacción, Sigma Aldrich
- Solución de hidróxido de sodio 0,01M, Sigma Aldrich
- Sulfolano 99%, Sigma Aldrich
- Surfactante Pluronic F-127[®], Sigma Aldrich
- Surfactante Pluronic P-123[®], Sigma Aldrich
- Tetracloruro de zirconio anhidro para síntesis, Sigma Aldrich
- Tetraetilortosilicato para síntesis, Sigma Aldrich
- Zeolita H-USY (8,4 Si/Al), Zeolyst International
- Zeolita Beta (Si/Al = 19), Zeolyst International

3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La presente Tesis Doctoral abarca la comparación de sílices amorfas y mesoestructuradas comerciales y no comerciales, así como de zeolitas, materiales MOF existentes, nuevos materiales MOF y nuevos híbridos MOF@soporte silíceo. Para todos los catalizadores y/o soportes empleados en la reacción de condensación de furfural y MIBK no comerciales (*Tabla 3.1*), se describe a continuación el procedimiento de síntesis empleado, tanto si ha sido descrito previamente en bibliografía como si ha sido modificado para responder a los requerimientos de la presente investigación.

3.2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES MOF

3.2.1.1 Procedimiento de síntesis de MOF UiO-66[Zr]

Para la síntesis del MOF UiO-66(Zr) se pesan 1,92 g de $ZrCl_4$ y 1 g de ácido tereftálico (que en síntesis se convierte en el ligando 1,4-benceno-dicarboxilato, BDC) en un vaso de teflón con tapa de 300 mL. Se añade un imán para agitación magnética. Por otro lado, con una probeta se miden 100 mL de dimetilformamida (DMF) y se añaden al vaso de teflón. Se agita 2 horas a 400 rpm y temperatura ambiente. Se retira el imán. Se ubica el vaso en el interior de un autoclave de acero. El autoclave se introduce en estufa, y se deja a presión autógena durante 48 horas a 120°C.

El precipitado resultante es un sólido de color blanco que se separa del medio de síntesis por centrifugación dado su reducido tamaño de partícula (10 minutos a 5.000 rpm), realizando lavados con acetona (5X). Después se deja secar al aire 24 horas y se introduce en una estufa a 110°C durante una noche [110].

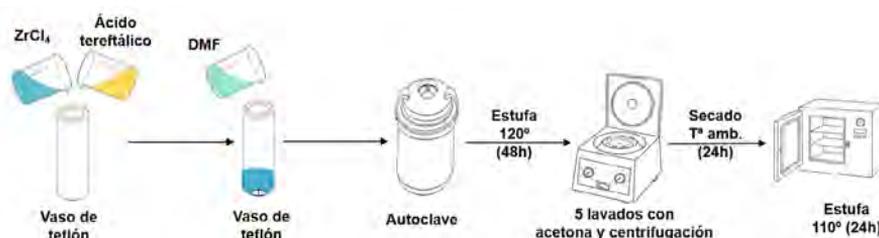


Figura 3.1. Procedimiento de síntesis del material MOF UiO-66[Zr]

3.2.1.1.1 Procedimiento de síntesis de MOF UiO-66(Zr) modificado con moduladores

Para la síntesis del MOF UiO-66(Zr) modificado mediante agentes moduladores, cuyo objetivo es el de introducir defectos en la estructura del material y mejorar de este modo las propiedades catalíticas, se sigue un procedimiento similar al descrito antes para el material UiO-66(Zr) pero con algunas modificaciones.

Así, se pesan 1,92 g de $ZrCl_4$ y 1 g de ácido tereftálico (1,4-benceno-dicarboxilato, BDC) en un vaso de precipitados de 250 mL. Se añade un imán para agitación magnética. Por otro lado, con una probeta se miden las proporciones deseadas de dimetilformamida (DMF) y del agente modulador deseado y se mezclan con una varilla de vidrio. En el caso de la presente investigación se han utilizado los siguientes moduladores: ácido fórmico (FA), y ácido trifluoroacético (TFA).

La mezcla DMF-modulador se añade sobre el vaso de precipitados de la disolución de precursor de zirconio. Se agita 2 horas a 400 rpm y a temperatura ambiente. Se retira el imán. Se vierte el contenido en un vaso de teflón con tapa, que se ubica en el interior de un autoclave de acero. Se deja a presión autógena durante 48 horas a 120°C. Al igual que en la síntesis del MOF UiO-66(Zr) sin modulador, el precipitado resultante es un sólido de color blanco que se centrifuga durante 10 minutos a 5.000 rpm, lavando con acetona (5X).

Después se deja secar al aire 24 horas y se introduce en una estufa a 110°C durante una noche [199]. Los materiales obtenidos se denotan con la nomenclatura UiO-66(Zr)-[MODULADOR], p.ej., UiO-66(Zr)-FA para el material en el que se emplea ácido fórmico (FA) como modulador.

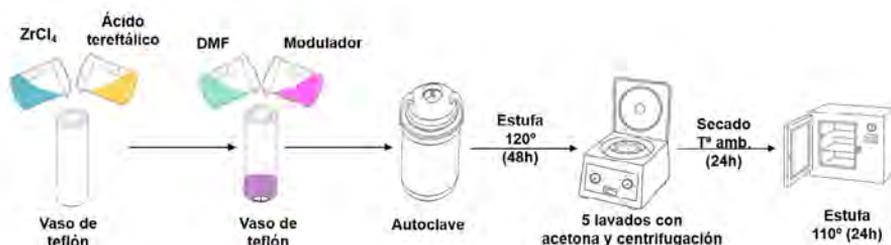


Figura 3.2. Procedimiento de síntesis de los materiales MOF UiO-66(Zr) modificados con moduladores.

Más adelante, en la *A continuación*, en la **Tabla 3.1** se resumen todos los materiales preparados en la presente Tesis Doctoral, y descritos en los apartados anteriores. Asimismo, se exponen las características y/o parámetros de síntesis principales.

Tabla 3.1 se presentan todos los catalizadores generados a través de la modulación del UiO-66(Zr) con distintos ácidos, así como la relación molar de Modulador/DMF empleada para su síntesis.

3.2.1.2 Procedimiento de síntesis de MOF-808(Zr)

Para la síntesis del MOF-808(Zr) se pesan 1,165 g de $ZrCl_4$ y 1,110 g de ácido trimésico (ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, TBC) en un vaso de teflón. Se añade un imán para agitación magnética. Por otro lado, con una probeta se miden 200 mL de dimetilformamida (DMF) y 200 mL de ácido fórmico en un vaso de precipitados de 500 mL, se mezclan con una varilla de vidrio y se añade sobre el vaso de teflón.

Cabe destacar que en este caso el ácido fórmico no actúa como modulador, como ocurría en la síntesis del material UiO-66(Zr), sino como medio de reacción para la formación del MOF-808. Se agita 2 horas a 400 rpm y a temperatura ambiente. Se retira el imán. Posteriormente, el vaso de teflón se cierra con la tapa y se introduce dentro de un autoclave de acero que es llevado a una estufa. Se deja a presión autógena durante 72 horas a 100°C. El precipitado resultante es un sólido de color blanco que se centrifuga durante 10 minutos a 5.000 rpm, lavando con DMF (2X), con agua Milli-Q (2X) y con acetona (2X). Después se deja secar el sólido al aire 24 horas y finalmente se introduce en una estufa a 110°C durante una noche [125].

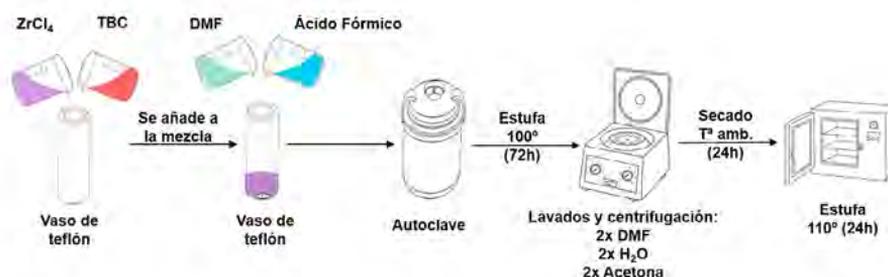


Figura 3.3. Procedimiento de síntesis del material MOF-808(Zr).

3.2.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS MODIFICADAS CON ZIRCONIO

3.2.2.1 Procedimiento de síntesis de zeolita Zr-Beta

Para la síntesis de la zeolita Zr-Beta se sigue un proceso de desaluminización de una zeolita beta comercial (Si/Al 19) y posteriormente se posiciona el Zr en las vacantes tetraédricas generadas (utilizando nitrato de zirconio). Para ello se calcinan 15 g de zeolita β comercial (Si/Al=19) a 550°C con una rampa de 1,8 °C/min y se mantiene durante 6 horas. Se utilizan tres grados distintos de desaluminización, atacando la zeolita con HNO_3 para extraer el aluminio (la cantidad de ácido son 300 mL pero su molaridad varía entre 0,1 y 10M en función del grado de desaluminización deseado). Una vez mezclado en un matraz, se agita con imán y se deja a 100°C a reflujo durante 1 a 20 h (el tiempo varía en función del grado de desaluminización deseado). Se lava el resultado con agua Milli-Q hasta que el pH alcanza un valor de 5,5 y se filtra a vacío con embudo buchner y matraz kitasato. Se seca a 110°C en estufa durante 12 horas.

Las correspondientes zeolitas Beta desaluminizadas se suspenden en agua desionizada (10 mL/g de zeolita) y se añade la cantidad de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ calculada en función del grado de desaluminización. Se elimina el agua en un rotavapor y se seca a 200°C en estufa durante 12 horas. Posteriormente se lava varias veces filtrando el resultado con agua Milli-Q y acetona. Se calcina el resultado a 550°C con una rampa de 1,8 °C/min y se mantiene durante 6 horas [200].

En la presente tesis doctoral se han sintetizado tres zeolitas-beta con diferentes grados de zirconio en su estructura. La nomenclatura de dichas zeolitas será Zr-Beta(X), donde X representa la relación molar Al/Zr.

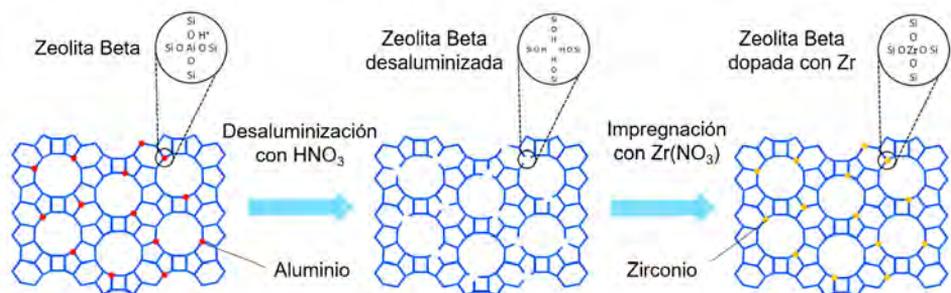


Figura 3.4. Proceso de sustitución del Al por Zr en una zeolita beta.

3.2.2.2 Procedimiento de síntesis de la zeolita Zr-USY

Esta síntesis consiste en la incorporación de Zr en una zeolita USY comercial mediante un procedimiento de desaluminización seguido de anclaje de especies de zirconio en las vacantes generadas. Para ello, se calinan 15 g de zeolita H-USY comercial ($\text{Si}/\text{Al}=8,4$) a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de $1,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se mantiene durante 6 horas. El objetivo de esta etapa es eliminar todas las sustancias adsorbidas de la superficie y dejar el material activado para la siguiente reacción. A continuación, se pone en suspensión el sólido en 300 mL de HNO_3 10M a reflujo durante 20h a 100°C , con el objetivo de extraer parcialmente el aluminio del material, tanto el estructural como el extra-red (que se encuentra habitualmente en forma de óxido de aluminio o Al_2O_3). Se lava el material resultante con agua Milli-Q para eliminar los restos de ácido, hasta que el pH alcanza un valor de 5,5. Se centrifuga entonces, lavando con agua Milli-Q. Y finalmente se lleva a estufa a 110°C durante 12 horas. De este modo se obtiene una zeolita USY parcialmente desaluminizada en la que se han generado vacantes en la red cristalina que se emplearán en la siguiente etapa para la incorporación del zirconio.

A continuación la zeolita desaluminizada se lleva a suspensión en una disolución acuosa de nitrato de zirconio, agitando con una varilla de vidrio, y se traslada la suspensión a un vaso de teflón. Se agita durante 24 horas. Se elimina el disolvente en un rotavapor. Se realiza un tratamiento térmico al material resultante a 200°C con una rampa de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se mantiene durante 6 horas. Posteriormente se eleva hasta 550°C la temperatura, siguiendo el mismo ritmo de calentamiento y se mantiene otras 6 horas [201]. Durante este proceso de calcinación controlada se produce la reacción de las especies de Zr con la estructura cristalina de la zeolita, dando lugar al material final Zr-USY.

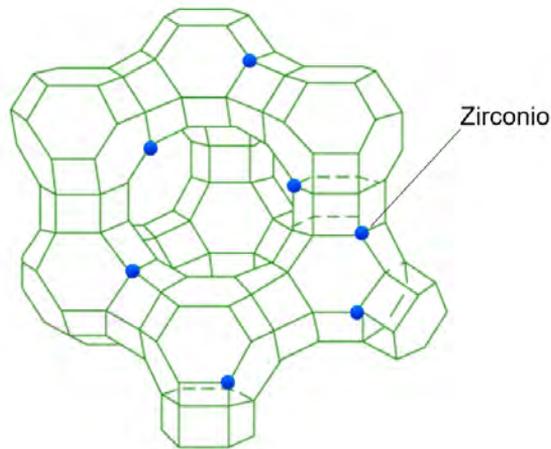


Figura 3.5. Zeolita USY dopada con zirconio (Zr-USY).

3.2.3 SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS

3.2.3.1 Procedimiento de síntesis del material SBA-15

Para la síntesis de sílice mesoestructurada SBA-15, se pesan 4,0 g de Pluronic 123 en 30 g de agua y 120 g de una disolución 2M de HCl. Después se añaden 8,5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y la mezcla resultante se agita durante 5 minutos y se deja a temperatura ambiente 20 horas. Durante este tiempo se produce la hidrólisis de las especies de silicio, liberándose etanol al medio. A continuación, se introduce en un recipiente cerrado a 100°C durante 48 horas a modo de envejecimiento para completar la hidrólisis y la conformación de la estructura mesoporosa de simetría hexagonal. Posteriormente, el sólido se filtra y se lava con agua Milli-Q hasta que no se observen espumas en el filtrado. Finalmente, para la eliminación del surfactante, se calcina en mufla a 550°C con una rampa de 1,8 °C/min y se mantiene durante 6 horas [202]. El material resultante presenta una mesoestructura hexagonal plana con simetría $p6mm$, de elevado desarrollo superficial y con mesoporos de 7-9 nm paralelos interconectados por microporos.

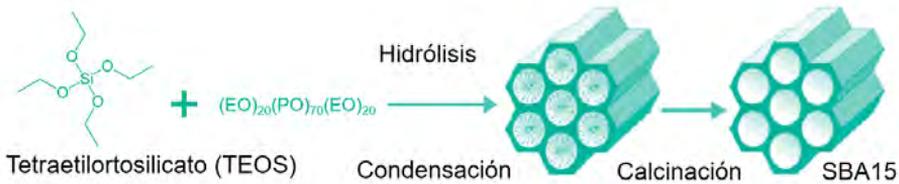


Figura 3.6. Etapas de síntesis de la sílice mesoestructurada SBA-15.

3.2.3.2 Procedimiento de síntesis del material Zr-SBA-15

El material Zr-SBA-15 se ha sintetizado siguiendo el proceso optimizado por Melero et al. [203]. Se utiliza dicloruro de zirconoceno (Cp_2ZrCl_2) como precursor para incorporar las especies de Zr en la sílice mesoestructurada durante la síntesis. Se disuelven 4 g de pluronic P123 en un matraz con 125 mL de HCl 0,63M. Posteriormente se añade el dicloruro de zirconoceno (Si/Zr relación =10) y se agita durante 3 h con imán magnético a 40°C. Se añade tetraetilortosilicato y se agita 20 horas a 40°C. La suspensión blanca resultante se transfiere a un autoclave y se calienta a 130°C durante 24. El sólido resultante se filtra y se seca a temperatura ambiente durante 12h. Finalmente se calcina a 450°C con una rampa de 1,8 °C/ min y se mantiene durante 5 horas para eliminar completamente el surfactante de la estructura porosa.

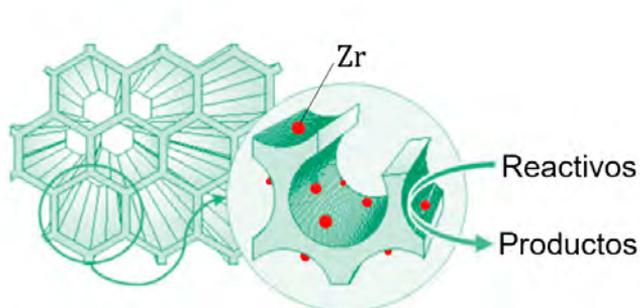


Figura 3.7. Sílice SBA-15 dopada con zirconio (Zr-SBA-15).

3.2.3.3 Procedimiento de síntesis del material ZrO₂-SBA-15

El material ZrO₂-SBA-15 se sintetiza pesando 10 g de material SBA-15 (sintetizado como se ha indicado en un apartado previo), y secándolo a 300 °C durante 4 h antes de llevarlo a suspensión y someterlo a reflujo con una disolución de 58,5 g del precursor de zirconio, Zr(OPr)₄ (70% en peso en isopropanol), en 300 mL de hexano anhidro durante 12 h. Posteriormente se filtra en sólido y se lava 3 veces con hexano. Se rehidrata en 300 mL de agua Milli-Q y se agita durante 4 h. El sólido resultante se filtra y se seca a 80 °C durante 12h. Finalmente se calcina a 550°C con una rampa de 1,8 °C/min y se mantiene durante 3 horas [203]. Este material se caracteriza por la formación de una monocapa de ZrO₂ anclada a la sílice mesoporosa por reacción con los silanoles superficiales. Con las cantidades indicadas se pretende alcanzar un recubrimiento casi completo de la superficie de material.

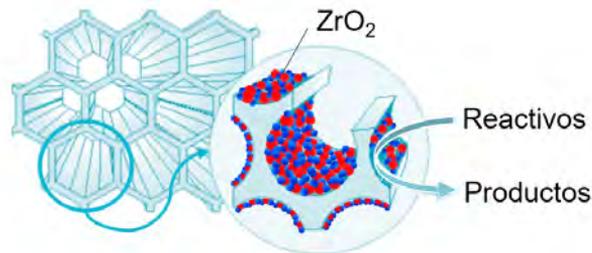


Figura 3.8. Sílice SBA-15 modificada superficialmente con zirconia [ZrO₂-SBA-15].

3.2.4 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DEL MATERIAL SBA-16

Para la preparación de la sílice mesoestructurada SBA-16, se pesan 2,68 g de Pluronic F127 y se añaden a 128,6 g de agua milli Q y 5,8 g de HCl al 37% en un recipiente cerrado. Después se añaden 8 g de 1-butanol y se agita a 45°C durante una hora. Después se añaden a 12,7 g del precursor de sílice, TEOS, gota a gota, y posteriormente se deja agitando vigorosamente durante 24 h a 45°C. La suspensión resultante se somete a tratamiento hidrotérmico en un frasco cerrado a 100°C durante 24h. El sólido se filtra lavando con agua destilada y se seca en estufa a

100 °C durante 24h. Posteriormente, para la eliminación del surfactante, como en el caso del material SBA-15 descrito antes, se calcina a 550°C 5h, con una rampa de 1,8°C/min [204]. El material resultante presenta una mesoestructura tridimensional cúbica centrada en el cuerpo, con simetría $Im3m$, de elevado desarrollo superficial y con una red interconectada de mesoporos de 4-5 nm. Su estructura tridimensional a priori le confiere mejores propiedades difusivas que las que presenta la estructura bidimensional del material SBA-15, de ahí el interés en utilizarlo como soporte para la fase de MOF de Zr.



Figura 3.9. Etapas de síntesis de la sílice mesoestructurada SBA-16.

3.2.5 SÍNTESIS DE HÍBRIDOS MOF-808-MATERIAL SILÍCEO

En este caso el objetivo es dispersar el material MOF-808(Zr) soportándolo sobre estructuras silíceas de elevado desarrollo superficial. Con ello se busca un doble objetivo: por un lado, mejorar la accesibilidad a los centros catalíticos de Zr mediante su dispersión y, por otro lado, aumentar la estabilidad del MOF-808(Zr) en reacción.

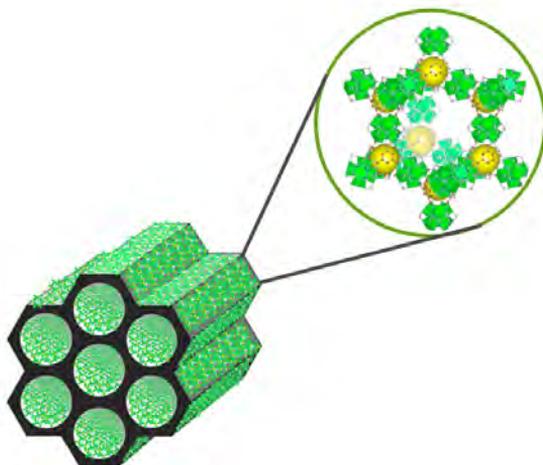


Figura 3.10. Representación gráfica del híbrido de soporte silíceo (SBA-15) y MOF-808(Zr).

Para la síntesis de dichos híbridos, se pesan 2,0 g del material silíceo seleccionado como soporte. En la presente investigación se han utilizado materiales mesoestructurados tipo SBA-15, SBA-16 y MCM-41, éste último adquirido comercialmente, y una sílice comercial no ordenada Sipernat-50. Se añade el sólido silíceo a un matraz de fondo redondo. Por otro lado, se mezclan 0,177 g del ligando deseado, en función de la estructura de MOF que se pretende soportar, TBC en el caso del MOF-808 (Zr) aquí considerado, y 0,251 g de trietilamina en 6,8 mL de DMF. Esta disolución se añade gota a gota sobre el material silíceo. A continuación, se lleva el material húmedo resultante a rotavapor para eliminar volátiles a 60 °C durante 2 h. Se pasa un flujo de gas N₂ saturado en HCl a través de una trampa de vidrio durante 2 h. Posteriormente se vuelve a hacer pasar un flujo de N₂ otras 2 h y se añade el precursor metálico del MOF, 9,6 g de ZrCl₄ disueltos en 2 mL de agua Milli-Q . Finalmente se lleva de nuevo a rotavapor en vacío a 70 °C durante 2 horas para la eliminación de disolventes. Se añade una mezcla de DMF y ácido fórmico con relación 1:1 en volumen y se transfiere la mezcla a un autoclave y se lleva a 100°C durante 72 horas. El precipitado resultante es un sólido de color blanco que se centrifuga durante 10 minutos a 5.000 rpm, lavando con DMF (2X), con agua Milli-Q (2X) y con acetona (2X). Después se deja secar el sólido al aire 24 horas y finalmente se introduce en una estufa a 110°C durante una noche.



Figura 3.11. Procedimiento de síntesis de los materiales híbridos de MOF-808(Zr) soportado sobre materiales síliceos.

A continuación, en la **Tabla 3.1** se resumen todos los materiales preparados en la presente Tesis Doctoral, y descritos en los apartados anteriores. Asimismo, se exponen las características y/o parámetros de síntesis principales.

Tabla 3.1. Catalizadores sintetizados y sus principales características.

Catalizador sintetizado	Tipo	Características
UiO-66(Zr)	MOF	Microporoso, 56,5%(peso)Zr
UiO-66(Zr)-TFA1	MOF	Ácido trifluoroacético, TFA/DMF(mol.)=0,020
UiO-66(Zr)-TFA2	MOF	Ácido trifluoroacético, TFA/DMF(mol.)=0,042
UiO-66(Zr)-TFA3	MOF	Ácido trifluoroacético, TFA/DMF(mol.)=0,087
UiO-66(Zr)-FA1	MOF	Ácido fórmico, FA/DMF(mol.)=0,040
UiO-66(Zr)-FA2	MOF	Ácido fórmico, FA/DMF(mol.)=0,170
UiO-66(Zr)-FA3	MOF	Ácido fórmico, FA/DMF(mol.)=0,371
UiO-66(Zr)-FA4	MOF	Ácido fórmico, FA/DMF(mol.)=0,487
UiO-66(Zr)-FA5	MOF	Ácido fórmico, FA/DMF(mol.)=0,650
UiO-66(Zr)-FA6	MOF	Ácido fórmico, FA/DMF(mol.)=0,836
MOF-808(Zr)	MOF	Microporoso, 44,8%(peso)Zr
Zr-Beta(0,0)	Zeolita	Zeolita (estructura tipo BEA), Zr:Al 130:1
Zr-Beta(0,5)	Zeolita	Zeolita (estructura tipo BEA), Zr:Al 6,3:1
Zr-Beta(1,4)	Zeolita	Zeolita (estructura tipo BEA), Zr:Al 2,5:1
Zr-USY	Zeolita	Zeolita (estructura tipo FAU), Zr:Al 32:1
SBA-15	Zeolita	Mesoestructura hexagonal
Zr-SBA-15	Zeolita	Mesoestructura hexagonal
ZrO ₂ -SBA-15	Zeolita	Mesoestructura hexagonal
SBA-16	Sílice	Mesoestructura cúbica
MOF-808(Zr)@SIP50	Híbrido MOF/sílice	Sílice amorfa Sipernat 50
MOF-808(Zr)@SBA-15	Híbrido MOF/sílice	Mesoestructura hexagonal
MOF-808(Zr)@SBA-16	Híbrido MOF/sílice	Mesoestructura cúbica
MOF-808(Zr)@MCM-41	Híbrido MOF/sílice	Mesoestructura hexagonal

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Todos los materiales mencionados anteriormente, tanto zeolíticos como mesoporosos, materiales MOF o híbridos de estos últimos, han sido caracterizados atendiendo a sus propiedades texturales y estructurales, así como a su composición y acidez para poder analizar con mayor detalle su influencia en la catálisis de la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK.

Esta caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo principalmente en las instalaciones de la Universidad Rey Juan Carlos. En el caso de los análisis por espectroscopía electrónica de Rayos X (XPS), los experimentos fueron llevados a cabo por el centro SCBI de Bioinnovación de la Universidad de Málaga. La espectroscopía de infrarrojo de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) con quimisorción de piridina y acetonitrilo deuterado (moléculas sonda de carácter básico) se ha aplicado en el marco de una colaboración con el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC). Adicionalmente, algunas de las caracterizaciones se han confirmado utilizando el equipamiento de Instituto IMDEA Energía.

3.3.1 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y ESTRUCTURAL

En cuanto a la **caracterización textural y estructural** se han utilizado las siguientes técnicas:

- 1) **Difracción de Rayos X (DRX)** , consiste en la emisión de un haz de electrones con un cierto ángulo sobre la superficie de un material, el vector eléctrico de esta radiación produce choques con los electrones de los átomos de estas capas superficiales, donde una parte de la radiación es dispersada por los átomos de la capa más externa (debido a que la longitud de onda de los rayos X y la distancia entre centros del material a estudiar deben encontrarse en un orden de magnitud similar, principalmente entre los 0,01 nm y los 2,5 nm), el resto de la radiación no difractada penetra en una segunda capa del material, donde una parte de la misma vuelve a ser difractada, creando un nuevo patrón (siguiendo la ley Bragg) hasta alcanza los 1000 nm de penetración en el material, aproximadamente. De esta manera, es posible determinar si existe un ordenamiento cristalino en la muestra (los centros están distribuidos de manera regular), de manera que cuanto mayor ordenamiento cristalino, se verán picos más estrechos y definidos, mientras que para materiales con menor ordenamiento

cristalino (que darán lugar a distribuciones irregulares de sus centros) obtendremos picos anchos y achatados. Esta técnica se ha utilizado para verificar la correcta síntesis de los materiales MOF, además de para detectar los picos característicos de los materiales mesoporosos (que, pese a ser amorfos, presentan cierto patrón de ordenamiento cuando son medidos a bajo ángulo). También se ha estudiado el efecto sobre el ordenamiento cristalino de los MOFs provocado por la adición de distintas proporciones de moduladores durante su síntesis y, por último, para determinar los picos característicos del MOF-808(Zr) tras ser hibridado con soportes mesoporosos. En el caso de los soportes mesoestructurados, esta técnica también arroja información sobre el grado de ordenamiento de los mesoporos, a través de las difracciones de rayos-X observadas a bajo ángulo.

- 2) **Isotermas de adsorción-desorción de N_2** , esta técnica se basa en la fisisorción (interacción débil o de Van der Waals) entre un sólido (catalizador a estudiar) y un fluido no polar (nitrógeno), de manera que se añade N_2 y se espera a alcanzar el equilibrio de adsorción entre N_2 gas y el N_2 fisisorbido. En el equilibrio, la diferencia entre las moléculas de gas que se inyectan y las que son medidas a la salida serán las que están en el material (adsorbidas por toda su superficie). A medida que se va aumentando la presión parcial del adsorbato, se va obteniendo valores de la cantidad adsorbida de N_2 . Como la temperatura no varía durante el proceso, la curva obtenida se denomina isoterma. Aplicando el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), es posible calcular la superficie del material en función del N_2 adsorbido. Aplicando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) es posible discriminar el tamaño de los poros presentes en los materiales medidos. Sin embargo, debido al radio atómico del nitrógeno y a que se adsorbe en forma diatómica, este método puede presentar un cierto error en la caracterización de materiales muy microporosos o de microporos de bajo diámetro, colapsando total o parcialmente algunas de las cavidades porosas y, distorsionando la medida. Por tanto, en la presente Tesis Doctoral se ha utilizado esta técnica para medir la superficie y porosidad de los materiales mesoporosos basados en sílice (SBA-15, SBA-16, MCM-41, etc.) y para determinar la evolución del área superficial en los materiales MOF derivados de la modulación del UiO-66(Zr). Para la distribución del tamaño de poro de los materiales MOF, de naturaleza microporosa, se ha acudido a una isoterma de Ar, tal como se describe a continuación.

- 3) **Isoterma de adsorción-desorción de Ar**, opera de manera similar a la isoterma de nitrógeno pero con gas argón como adsorbato, que posee un radio atómico similar al del N_2 pero se manifiesta en forma de gas monoatómico, lo que le permite penetrar en los poros de bajo diámetro y determinar el área superficial con mayor exactitud. Se ha utilizado para medir todos los catalizadores de tipo MOF sintetizados y evaluados catalíticamente en la presente investigación.
- 4) **Análisis termogravimétrico (TGA)**, la muestra se somete a una atmósfera oxidante (aire) o inerte (N_2), se aumenta progresivamente la temperatura a intervalos programados, una vez alcanzadas cada una de las temperaturas se pesa el material en una balanza de precisión. De esta manera es posible determinar la materia orgánica (en atmósfera oxidante se oxidará y será transformada en CO_2 y H_2O , por tanto, no detectada por la balanza). La parte inorgánica, por tanto, será pesada en la balanza, bien como inerte, bien reaccionando con el oxígeno del aire. En función de la temperatura y la pérdida de masa se pueden identificar algunos de los enlaces presentes en los materiales, así como la presencia de productos, reactivos o sustancias volátiles adsorbidos tanto física como químicamente. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado esta técnica para determinar el Zr presente en los catalizadores metalorgánicos (MOF) y para determinar el grado de ensuciamiento en los catalizadores tras su uso en reacción, así como para comprobar su estabilidad tras varios usos o la presencia de sustancias fisisorbidas en los mismos.
- 5) **Análisis por valoración ácido-base de pH**, consiste en la adición de un ácido o una base (en función de la naturaleza ácida o básica del material a estudiar) a través de un dosificador y a una concentración molar conocida. Se añaden volúmenes crecientes del agente valorador y con un electrodo se mide la concentración de protones en la muestra expresada como pH. En la presente Tesis Doctoral, esta técnica se ha utilizado para determinar la acidez de los materiales MOF derivados de la modulación del UiO-66(Zr).

3.3.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

En cuanto a la **caracterización espectroscópica** se han empleado las siguientes técnicas:

- 1) **Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES)**, esta técnica se caracteriza por la excitación con plasma de argón a alta temperatura (6500°C) de los átomos que componen la muestra a medir. Cada elemento produce un patrón de emisión de distinta longitud de onda e intensidad que es proporcional a la concentración del mismo en la muestra, de manera que puede identificarse no sólo la presencia de ciertos elementos en la muestra sino también la cantidad de los mismos. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado para la determinación del aluminio presente en las zeolitas, así como del zirconio presente en las estructuras no MOF (como la Zr-SBA-15, las zeolitas beta dopadas con zirconio o los híbridos de sílice mesoporosa@MOF entre otros). Para el caso de los materiales MOF, la cantidad de zirconio se ha determinado a través de TGA.
- 2) **Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**, donde se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra a medir, desplazando los electrones de los orbitales externos y dotándolos de energía cinética transferida en el choque. Conocida la energía del haz de electrones incidente y midiendo la del electrón arrancado, se puede calcular la energía de enlace. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado esta técnica espectroscópica para medir el estado de oxidación del Zr en el UiO-66(Zr) y el UiO-66(Zr) modulado con ácido fórmico, también se ha empleado para identificar la mayor o menor presencia de enlaces de oxígeno pertenecientes al ligando (ácido tereftálico) unido y sin unir al nodo de Zr.
- 3) **Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**, se irradia la muestra con un haz de luz infrarroja a diferentes longitudes de onda, cuando las moléculas de la muestra presentan un movimiento de rotación o de vibración (entre estados de energía distintos) se produce un cambio en su momento dipolar. Si la frecuencia del cambio de estado energético coincide con la de la radiación, se produce una transferencia de energía manifestada como absorción de la radiación. Estos cambios vibracionales varían en función de los elementos y enlaces presentes en la molécula (especialmente restringidos, originando anchos picos en el caso de muestras en estado sólido), dotando a cada molécula de un patrón de absorción único en una o varias longitudes de onda. En la presente Tesis

Doctoral se ha utilizado la técnica FTIR para estudiar las diferencias entre el MOF UiO-66(Zr) y el UiO-66(Zr) modulado con ácido fórmico atendiendo a sus enlaces, para identificar las bandas características de los materiales MOF en el estudio del UiO-66(Zr) con distintos moduladores y para identificar la presencia del MOF-808(Zr) en los híbridos material silíceo@MOF-808(Zr).

- 4) **Espectrofotometría de ultravioleta-visible**, en esta técnica se irradia la muestra con un haz de luz ultravioleta y visible (entre los 160 y los 780 nm), los electrones que se comparten en los enlaces absorben esta radiación y son promocionados a estados excitados. Si se mide la energía de dichos electrones pertenecientes a los enlaces de la molécula es posible determinar el tipo de enlace, así como los grupos funcionales presentes en la molécula. Se ha utilizado en la presente Tesis Doctoral para determinar el correcto anclaje entre los ácidos carboxílicos del MOF-808(Zr) y los grupos Si-OH superficiales de las estructuras silíceas en los híbridos material silíceo@MOF-808(Zr).

3.3.3 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

En cuanto a la **caracterización microscópica** se han empleado las siguientes técnicas:

- 1) **Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y patrón de difracción**, en esta técnica un haz de electrones atraviesa una serie de lentes electromagnéticas convergentes, como resultado los electrones impactan en la superficie del material que se desea medir provocando choques elásticos, inelásticos, absorción de los mismos o paso sin interacción. Mediante detectores, se miden los electrones tras la interacción con la muestra y su información energética permite configurar una imagen aproximada de la muestra. Seleccionando los electrones que no han interaccionado, es posible visualizar una imagen de campo claro, donde, si la morfología de la muestra es cristalina, puede observarse una periodicidad en lo que se denomina un patrón de difracción. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado esta técnica para visualizar la estructura de los híbridos material silíceo@MOF-808(Zr) así como la existencia o no de una cristalinidad debida al MOF-808(Zr).
- 2) **Microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) de alta resolución**, opera de manera similar al microscopio TEM, pero cuenta con sistemas para corregir la aberración esférica y la aberración cromática además de software para la reconstrucción de imagen. Todo esto permite proporcionar

imágenes más nítidas a mayores aumentos. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado esta técnica para visualizar la estructura de los híbridos material silíceo@MOF-808(Zr) y mapear los contenidos de los distintos elementos de manera superficial.

3.3.4 CONDICIONES Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

Todas las técnicas de caracterización empleadas y descritas en el apartado anterior se han llevado a cabo en los equipos específicos, y bajo las condiciones específicas, identificados a continuación en la siguiente *Tabla 3.2*.

Tabla 3.2. Resumen de técnicas de caracterización empleadas, objetivo, equipo y condiciones de ensayo aplicadas.

Técnica	Objetivo	Equipo	Condiciones de Ensayo
Difracción de rayos X (DRX)	Identificación de la presencia de especies cristalinas (alto y bajo ángulo).	Philips X-PERT PRO	Radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,54$). Intensidad 40 mA. Potencial 45 KV. Ángulo 2θ de 5° a 90° (tamaño de paso $0,04^\circ$).
Isotermas de adsorción-desorción de Ar	Determinación de las propiedades texturales de materiales microporosos (zeolitas y MOF).	Quantachrome Instruments Autosorb-1	Desgasificación: 300°C (150°C MOFs), 4 h. Adsorción: Ar a 87 K. Análisis: BET y BJH.
Isotermas de adsorción-desorción de N_2	Determinación de las propiedades texturales de materiales mesoporosos.	Micrometrics - Tristar 3000	Desgasificación: 300°C 4 h. Adsorción: N_2 a 77K. Análisis: BET y BJH.
Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES)	Determinación del contenido de metales (Al, Zr) de los materiales.	Varian Vista AX CCD Simultaneous	Digestión de la muestra con ácido sulfúrico (2 mL) y ácido fluorhídrico (10 mL) y disolución en 250 mL de agua desionizada.
Análisis termogravimétrico (TGA)	Determinación de la estabilidad térmica y del contenido orgánico de los MOFs.	TA Instruments. SDT simultaneous DSC-TGA	Rango de temperaturas: $50\text{-}700^\circ\text{C}$. Rampa de temperatura: $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Caudal aire: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Técnica	Objetivo	Equipo	Condiciones de Ensayo
Espectroscopía de infrarrojo de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) con quimisorción de moléculas sonda (acetonitrilo deuterado)	Caracterización de la naturaleza ácida de los centros activos de los catalizadores. Moléculas sonda: determinación de la proporción y naturaleza de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis.	Nicolet iS50 con accesorio Smart Collector Moléculas sonda: Nicolet 5700 con cámara de Harrick Scientific Products y accesorio de espejo óptico "Praying Mantis" (Harrick Co)	Análisis de la muestra en pastilla de KBr (proporción 1:10). Medida a vacío a 25 °C. Intervalo de medida: 400-4000 cm ⁻¹ . Número de barridos: 64. Moléculas sonda: secado del sólido 1h a 120°C en atmósfera de argón (50 mL/min).
Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	Determinación de la composición y entorno de las especies atómicas (Zr, O, C) presentes en la superficie de los materiales.	Physical Electronics PHI 5700 photoelectron	Radiación monocromática Al-Kα: (300 W, 15 kV and 1486,6 eV).
Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	Determinación del grado de cristalinidad de los materiales, concretamente de los materiales híbridos soportados, y las características superficiales.	Varian Excalibur Series 3100	En polvo. Intervalo de medida: 4-4000 cm ⁻¹ . Número de barridos: 64.
Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y patrón de difracción	Determinación de la ordenación morfológica y dimensiones de las partículas y porosidad de los materiales. Determinación de la cristalinidad del MOF-808(Zr) hibridado en soporte silíceo mediante patrón de difracción.	Microscopio Philips Technai 20	Resolución 0,27 nm ±70° de inclinación de la muestra. Emisión de electrones por filamento de wolframio LaB6. Potencial 200 kV. Cámara digital CCD KeenView, SIS.

Técnica	Objetivo	Equipo	Condiciones de Ensayo
Microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) de alta resolución	Determinación de la presencia de dominios cristalinos y cuantificación de especies atómicas mediante análisis EDX superficial.	JEOL JEM-200 FX.	Operado a 200 kV.
Microscopía electrónica de barrido (SEM) y mapeo	Determinación de la morfología de partículas y de la dispersión de los metales en las superficies de las estructuras para MOFs híbridos.	Philips XL 30 ESEM.	Equipado con EDX, deposición de la muestra sobre base de carbón.
Espectrofotometría de ultra-violeta visible	Determinación de los enlaces presentes entre el MOF-808(Zr) y el soporte silíceo, así como el tipo de enlace.	Varian CARY-500	Realizadas a temperatura ambiente en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 125-350 nm. En reflectancia difusa.
Análisis por valoración ácido-base de pH	Determinación de la acidez de los materiales	Methrom, Eco Titrator.	Intercambio catiónico con NaCl, seguido de valoración potenciométrica con NaOH (0,01 M) con un paso de 0,02 mL y estabilización de 300s.

3.4 ENSAYOS CATALÍTICOS DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK

3.4.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Para la realización de los ensayos de reacción de condensación aldólica de furfural (FUR) y metilisobutilcetona (MIBK) se ha utilizado la instalación expuesta en la *Figura 3.12*. Se trata de un reactor autoclave (Autoclave Engineers, EE.UU.) con manta calefactora externa y sistema de agitación magnética operado a través de controladores de agitación y temperatura, ubicados externamente en un panel (PID Eng&Tech). El reactor es de acero 316SS a presión autógena (con una presión de diseño máxima de 207 bares a 315 °C), aunque la presión máxima de trabajo vendrá dada por la junta de sellado (o-ring) y el material de la misma. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado una junta fabricada en teflón, suficiente para proporcionar un sellado óptimo a las temperaturas y presiones de trabajo empleadas. Además, posee un sistema de refrigeración externa por intercambio de calor con agua para la condensación en el tomamuestras y un sistema de agitación MagneDrive III con rodete de aspas radiales. Durante los experimentos realizados se ha utilizado un vaso de reacción con un volumen total de 40mL, manteniéndose siempre el volumen de líquido aportado en 30 mL para asegurar la cobertura total del vástago con los fluidos reactantes y favorecer el contacto entre sólido (catalizador) y fluido (reactantes) asegurando la misma altura desde el fondo del vaso de reacción al rodete.

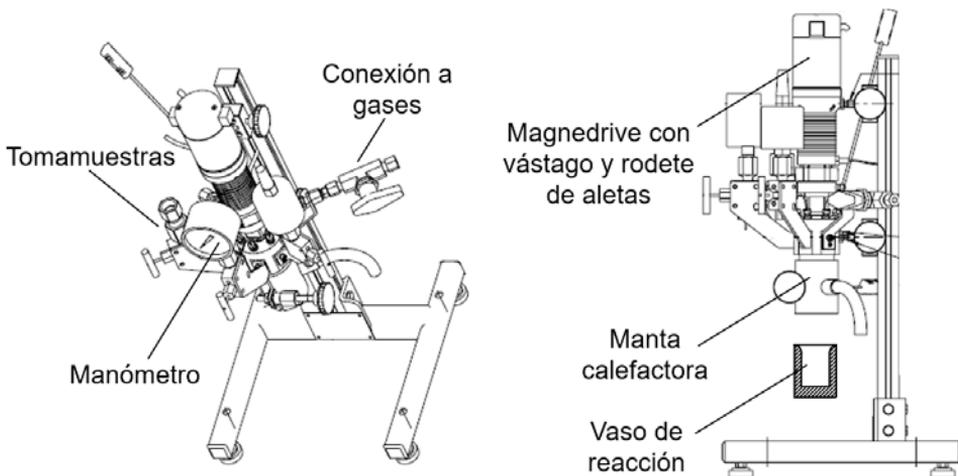


Figura 3.12. Instalación experimental de reactor de Autoclave Engineers.

3.4.2 PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

La reacción de estudio es la condensación aldólica entre un aldehído (furfural) y una cetona (MIBK) para dar como resultado 1-(furan-2-il)-5-metilhex-1-en-3-ona (por simplicidad, aquí denominado FuMe). Se debe tener en cuenta que, a temperaturas altas o tiempos de reacción largos y en exceso de MIBK, la reacción de condensación puede continuar y generar la condensación del producto FuMe con otra molécula de MIBK, dando lugar a 6-(2-(furan-2-il)vinil)-2,8-dimetilnon-5-en-4-ona, producto aquí denominado $\text{Fu}(\text{Me})_2$ (Figura 3.13).

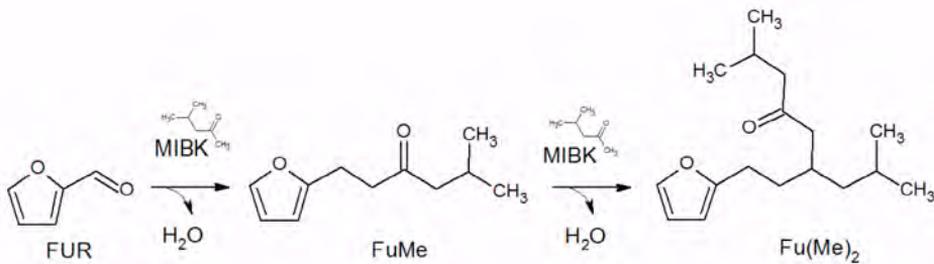


Figura 3.13. Esquema simplificado de la reacción de condensación aldólica de furfural y MIBK (en exceso).

Para llevar a cabo los ensayos catalíticos presentados en la presente Tesis Doctoral se ha seguido el siguiente procedimiento:

- Se pesa la cantidad correspondiente de furfural (FUR) y metilisobutilcetona (MIBK) en un vaso de precipitados, donde se añade la cantidad prefijada de sulfolano, que actuará como patrón interno (PI) ya que es una sustancia inerte que no resulta modificada por los procesos de reacción, y cuya área en cromatografía sirve como área de referencia con la que cuantificar reactivos y productos. Dicha cuantificación cromatográfica se lleva a cabo a través de un análisis de cromatografía de gases (GC).
- Por otro lado, se pesa el catalizador correspondiente. Se vierte la mezcla en la vasija de reacción y posteriormente se añade el catalizador pesado, en polvo, sobre la mezcla.

- Se programa la temperatura en el controlador manteniendo la agitación a 1000 rpm, para asegurar una mezcla adecuada y evitar limitaciones difusionales.
- Cuando finaliza la reacción, se retira la manta calefactora (*Figura 3.12*) y se enfría el reactor con un baño de agua con hielo, para detener por completo la reacción.
- Cuando se alcanza una temperatura de aproximadamente 50°C, se retira el baño de refrigeración y se procede a la apertura de la vasija del reactor.
- Con una jeringa se extrae 1 mL del medio de reacción en reposo (con el catalizador depositado por decantación en el fondo).
- Por otro lado, en un vial vacío, se añaden 10 mL de MIBK, sobre los que se añade la muestra de 1 mL del medio de reacción a través de un filtro de nylon adaptado a la jeringa de 0,45 mm, insuflando aire 3 veces con la jeringa para asegurar el vaciado completo del líquido retenido en el filtro.
- Se cierra el vial con los 11 mL (10 mL de MIBK + 1 mL de resultado de reacción) y se agita durante 10 segundos para asegurar la mezcla. A continuación, se extrae 1 mL del resultado de reacción diluido en MIBK y se prepara para cromatografía.
- Inmediatamente se procede a su análisis en GC.

A continuación, se presentan las condiciones de reacción relativas a todos los experimentos incluidos en la presente Tesis Doctoral, así como la sección de la presente Tesis a la que pertenecen, además de otra información relevante (*Tabla 3.3*).

Tabla 3.3. Resumen de reacciones y condiciones utilizadas en la presente Tesis Doctoral.

Nº	Catalizador	Observaciones	MIBK:FUR (molar)	FUR:Cat. (masa)	Temp. (°C)	Tiempo (h)
CAPÍTULO I (Sección 4.1)						
CONDENSACIÓN ALDÓLICA ENTRE FURFURAL Y MIBK: SELECCIÓN DE CATALIZADORES						
R1	Amberlyst-15	Comercial. Resina de intercambio iónico. Material de referencia	4:1	5:1	130	6
R2	H-Beta	Comercial. Zeolita ácida (BEA). Material de referencia	4:1	5:1	130	6
R3	H-USY	Comercial. Zeolita ácida (FAU). Material de referencia	4:1	5:1	130	6
R4	CaO	Comercial. Óxido de tierra alcalina. Material de referencia	4:1	5:1	130	6
R5	ZrO ₂	Comercial. Óxido de metal de transición. Material de referencia	4:1	5:1	130	6
R6	UiO-66(Zr)	No comercial. Estructura MOF de zirconio. Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6
R7	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6
R8	ZrO ₂ -SBA-15	No comercial. Sílice mesoestructurada con zirconia. Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6
R9	Zr-SBA-15	No comercial. Zeolita con zirconio (estructura tipo BEA). Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6
R10	Zr-Beta(0,0)	No comercial. Sílice mesoestructurada con zirconio. Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6

Nº	Catalizador	Observaciones	MIBK:FUR (molar)	FUR:Cat. (masa)	Temp. (°C)	Tiempo (h)
R11	Zr-Beta(0,5)	No comercial. Zeolita con zirconio (estructura tipo BEA). Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6
R12	Zr-Beta(1,4)	No comercial. Zeolita con zirconio (estructura tipo BEA). Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6
R13	Zr-USY	No comercial. Zeolita con zirconio (estructura tipo FAU). Materiales basados en zirconio	4:1	5:1	130	6
CAPÍTULO II (Sección 4.2) CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON EL CATALIZADOR UiO-66(Zr)-FA: ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN						
R14	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	1:1	10:1	130	4
R15	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	2:1	10:1	130	4
R16	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4
R17	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	6:1	10:1	130	4
R18	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	6:1	150	4
R19	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Repetición de punto central	4:1	6:1	150	4
R20	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Segunda repetición del punto central	4:1	6:1	150	4

Nº	Catalizador	Observaciones	MIBK:FUR (molar)	FUR:Cat. (masa)	Temp. (°C)	Tiempo (h)
R21	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Tercera repetición del punto central	4:1	6:1	150	4
R22	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	2:1	130	4
R23	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	6:1	130	4
R24	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4
R25	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	2:1	170	4
R26	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	6:1	170	4
R27	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	170	4
R28	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	2:1	150	4
R29	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	150	4
R30	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Primer ciclo con baja relación FUR:CAT	4:1	2:1	130	1
R31	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Segundo ciclo con baja relación FUR:CAT	4:1	2:1	130	1

Nº	Catalizador	Observaciones	MIBK:FUR (molar)	FUR:Cat. (masa)	Temp. (°C)	Tiempo (h)
R32	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Tercer uso con baja relación FUR:CAT	4:1	2:1	130	1
R33	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Cuarto uso con baja relación FUR:CAT	4:1	2:1	130	1
R34	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Quinto uso con baja relación FUR:CAT	4:1	2:1	130	1
R35	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Sexto uso con baja relación FUR:CAT	4:1	2:1	130	1
R36	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Primer uso con alta relación FUR:CAT	4:1	10:1	130	1
R37	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Segundo uso con alta relación FUR:CAT	4:1	10:1	130	1
R38	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Tercer uso con alta relación FUR:CAT	4:1	10:1	130	1
R39	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Cuarto uso con alta relación FUR:CAT	4:1	10:1	130	1

Nº	Catalizador	Observaciones	MIBK:FUR (molar)	FUR:Cat. (masa)	Temp. (°C)	Tiempo (h)
R40	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Quinto uso con alta relación FUR:CAT	4:1	10:1	130	1
R41	UiO-66(Zr)-FA	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Sexto uso con alta relación FUR:CAT	4:1	10:1	130	1

CAPÍTULO III (Sección 4.3)
POTENCIACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL MOF UiO-66(Zr) A TRAVÉS DEL USO DE MODULADORES DURANTE LA SÍNTESIS

R42	UiO-66(Zr)	No comercial. Estructura MOF de zirconio usada como referencia.	4:1	10:1	130	4
R43	UiO-66(Zr)-TFA1	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido trifluoroacético.	4:1	10:1	130	4
R44	UiO-66(Zr)-TFA2	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido trifluoroacético.	4:1	10:1	130	4
R45	UiO-66(Zr)-TFA3	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido trifluoroacético.	4:1	10:1	130	4
R46	UiO-66(Zr)-FA1	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4
R47	UiO-66(Zr)-FA2	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4
R48	UiO-66(Zr)-FA3	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4
R49	UiO-66(Zr)-FA4	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4
R50	UiO-66(Zr)-FA5	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4

Nº	Catalizador	Observaciones	MIBK:FUR (molar)	FUR:Cat. (masa)	Temp. (°C)	Tiempo (h)
R51	UiO-66(Zr)-FA6	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico.	4:1	10:1	130	4
R52	UiO-66(Zr)-TFA3 2 ciclo	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido trifluoroacético. Reutilización. Segundo ciclo.	4:1	10:1	130	4
R53	UiO-66(Zr)-TFA3 3 ciclo	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido trifluoroacético. Reutilización. Tercer ciclo.	4:1	10:1	130	4
R54	UiO-66(Zr)-FA4 2 ciclo	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Segundo ciclo.	4:1	10:1	130	4
R55	UiO-66(Zr)-FA4 3 ciclo	No comercial. Estructura MOF de zirconio modificado con ácido fórmico. Reutilización. Tercer ciclo.	4:1	10:1	130	4
CAPÍTULO IV (Sección 4.4)						
CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON CATALIZADORES MOF-808 (Zr)						
R56	Zr-MOF-808	No comercial. Estructura MOF de zirconio poco estable. Fur/Zr= 150.	4:1	10:1	130	4
R57	Zr-MOF-808	No comercial. Estructura MOF de zirconio poco estable. Fur/Zr= 75.	4:1	5:1	130	4
R58	SIP-50	Comercial. Estructura silíceo de referencia.	4:1	10:1	130	4
R59	MOF-808@SIP50	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y SIPERNAT 50.	4:1	10:1	130	4
R60	SBA-15	No comercial. Estructura silíceo de referencia.	4:1	10:1	130	4
R61	MOF-808@SBA15	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y SBA-15.	4:1	10:1	130	4
R62	SBA-16	No comercial. Estructura silíceo de referencia.	4:1	10:1	130	4

Nº	Catalizador	Observaciones	MIBK:FUR (molar)	FUR:Cat. (masa)	Temp. (°C)	Tiempo (h)
R63	MOF-808@ SBA16	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y SBA-16.	4:1	10:1	130	4
R64	MCM-41	Comercial. Estructura sílicea de referencia.	4:1	10:1	130	4
R65	MOF-808@ MCM41	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y MCM-41.	4:1	10:1	130	4
R66	MOF-808@ MCM41 Fresco	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y MCM41. Reutilización a baja relación MIBK:FUR. Primer ciclo.	4:1	10:1	130	4
R67	MOF-808@ MCM41 2 USO	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y MCM-41. Reutilización a baja relación MIBK:FUR. Segundo ciclo.	4:1	10:1	130	4
R68	MOF-808@ MCM41 3 USO	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y MCM-41. Reutilización a baja relación MIBK:FUR. Tercer uso	4:1	10:1	130	4
R69	MOF-808@ MCM41 Fresco	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y MCM-41. Reutilización a alta relación MIBK:FUR. Primer uso	8:1	10:1	130	4
R70	MOF-808@ MCM41 2 USO	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y MCM-41. Reutilización a alta relación MIBK:FUR. Segundo ciclo.	8:1	10:1	130	4
R71	MOF-808@ MCM41 3 USO	No comercial. Híbrido de estructura MOF de zirconio 808 y MCM-41. Reutilización a alta relación MIBK:FUR. Tercer ciclo.	8:1	10:1	130	4

3.4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE REACCIÓN

Los resultados de reacción han sido analizados mediante los equipos y técnicas analíticas dispuestos en la siguiente *Tabla 3.4*:

Tabla 3.4. Técnicas de caracterización de resultados de reacción.

TÉCNICA	OBJETIVO	EQUIPO	CONDICIONES DE ENSAYO
Resonancia magnética nuclear de protón y de carbono en estado líquido (RMN- ¹ H y RMN- ¹³ C)	Determinación del entorno de los átomos de H y C para identificación de los compuestos FuMe y Fu(Me) ₂ .	Espectrómetro Varian Mercury Plus a 400 MHz usando trimetilamina como patrón interno.	Los archivos FID generados se procesan con el software MestRe-C, versión 4.9.9.6
Cromatografía de gases (GC)	Determinación de los compuestos presentes en el medio de reacción a través de un detector FID y una columna que permite su separación por polaridad.	Agilent Technologies 7820A	Columna CP-WAX 52 CB número CP8713. 30mm x 250mm x 0,250mm. Ver detalle de las condiciones en la <i>Tabla 3.5</i> .
Cromatografía de gases-masas (GC-MS)	Identificación de los compuestos desconocidos presentes en el medio de reacción a través de su polaridad y su patrón de masas.	Bruker GC 450	Split/splitless con EFC, Triple cuadrupolo 300MS y celda curvada de 180°. Equipado con una columna CP-WAX 52 CB

Los resultados de reacción se han analizado por cromatografía de gases con patrones puros de cada compuesto conocido (furfural, MIBK), identificando los tiempos de retención para cada uno de ellos. Tras aplicar el procedimiento de toma de muestra y preparación para cromatografía descrito antes, se obtienen los respectivos cromatogramas de las muestras de reacción. En la *Figura 3.14* se presenta un ejemplo de cromatograma de una reacción tipo, donde se han señalado los picos correspondientes a cada compuesto y su tiempo de retención.

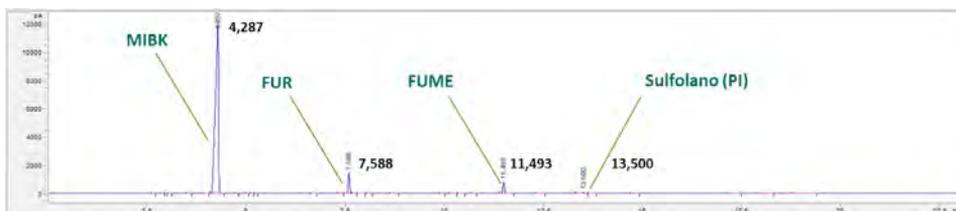


Figura 3.14. Cromatograma tipo con los tiempos de retención de los reactivos y productos involucrados en la condensación aldólica de FUR y MIBK.

En la *Tabla 3.5* se incluye el detalle de los datos técnicos relativos al análisis cromatográfico (GC) aplicado a las muestras de reacción de furfural con MIBK, llevado a cabo en el cromatógrafo indicado en la *Tabla 3.4*.

Tabla 3.5. Condiciones de análisis mediante cromatografía de gases (GC).

Temperatura del inyector	230 °C	Temperatura del detector (FID)	300 °C
Caudal de gas por columna	1,5 mL·min ⁻¹	Caudal de aire	300 mL·min ⁻¹
Relación de split	1 /100	Caudal de H ₂	35 mL·min ⁻¹
Caudal de gas portador (He)	30 mL·min ⁻¹		
Programa de Temperatura del horno:			
1- Temperatura constante (50 °C) durante 1 minuto			
2- Rampa de temperatura (100 °C·min ⁻¹) hasta 230 °C			
3- Temperatura constante (230 °C) durante 20 minutos			

Para corroborar la generación del compuesto FuMe, producto no comercial, se ha procedido a su síntesis y aislamiento en el laboratorio. Para ello, se recurre al uso de óxido de calcio (descrito en bibliografía como un buen catalizador para la reacción de condensación aldólica entre el furfural y la MIBK [94]. Se deja reaccionar a 130°C durante 24 h hasta que la conversión de furfural resulta del 100% y el rendimiento al único producto observado no decae del 100%. Para esta reacción no se añade patrón interno, para evitar impurificar el producto obtenido. Un análisis de GC demostró que los únicos compuestos presentes eran la MIBK (exceso) y un único producto observado, supuestamente FuMe (el furfural desaparece por completo). Se filtró el medio de reacción a través de una membrana de nylon de 0,45 mm de luz de malla para separar el catalizador. El líquido marrón resultante se evaporó al aire bajo agitación a 130°C durante 18 h, y se comprobó mediante GC la evaporación prácticamente total de MIBK. Esto indica, por tanto, una elevada pureza de la mezcla de reacción en el producto obtenido, FuMe, cuyo tiempo de retención en GC coincide con el observado para las reacciones llevadas a cabo con los catalizadores preparados en la presente Tesis Doctoral.

Para confirmar la identidad de dicho compuesto, el producto aislado resultante se analizó mediante RMN de ¹³C, utilizando como referencia la simulación de la molécula de FuMe obtenida con el programa ChemDraw Ultra 12.0. Como resultado se puede inferir que la molécula analizada posee igual número de carbonos enlazados a los mismos grupos funcionales y en la misma disposición

que la mostrada en la **Figura 3.15**, salvo el triplete mostrado a 77,0 ppm correspondiente al cloroformo deuterado (CDCl_3) utilizado como disolvente en el análisis de RMN en fase líquida.

Por otra parte, los datos obtenidos mediante RMN de ^1H también confirmaron la estructura propuesta (**Figura 3.16**). Además, en ninguna de los dos análisis mediante RMN se observan interferencias significativas de otros compuestos presentes en la muestra, por lo que se puede afirmar que la molécula de FuMe ha sido aislada con éxito y se corresponde con el producto de condensación aldólica de furfural y metilisobutilcetona de 11 átomos de carbono propuesto.

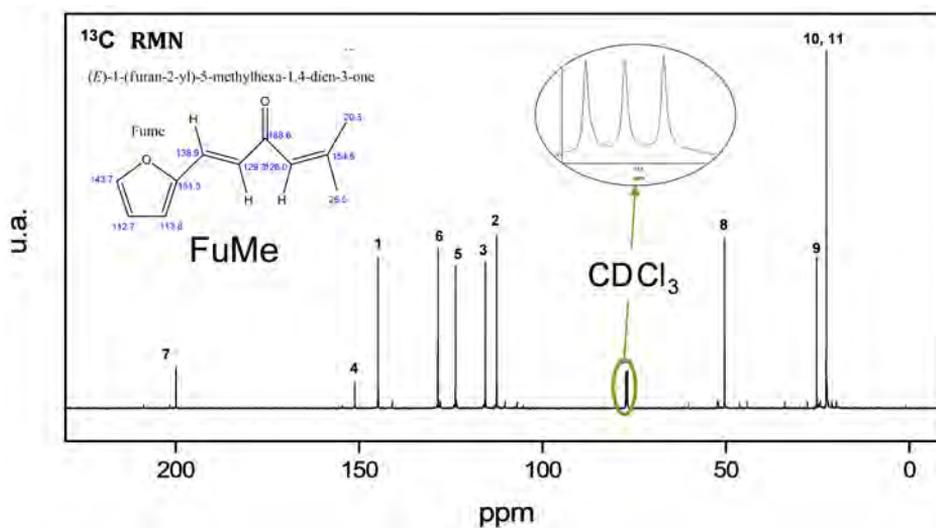


Figura 3.15. Datos experimentales del análisis de RMN de ^{13}C de la molécula aislada de FuMe.

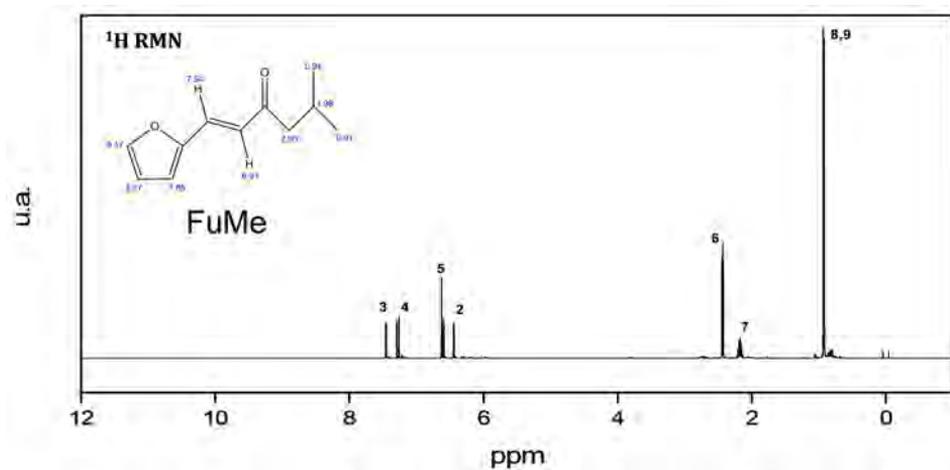


Figura 3.16. Espectro de RMN de ^1H correspondiente al producto de reacción aislado, coincidente con la molécula de FuMe.

Finalmente, un análisis realizado mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) del producto de reacción aislado, permite confirmar adicionalmente la presencia de la molécula prevista, FuMe, tal como se muestra en la **Figura 3.17**.

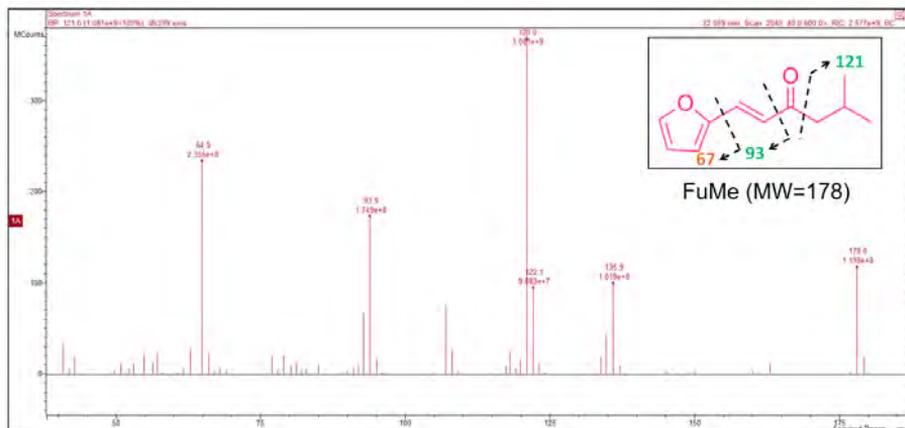


Figura 3.17. Análisis de GC-MS de la molécula de FuMe aislada.

Por otro lado, en condiciones de reacción más exigentes, tanto desde el punto de vista de la relación MIBK:FUR como de las temperaturas ($>150^{\circ}\text{C}$), comienza a ser significativa la condensación aldólica entre el FuMe formado y otra molécula adicional de MIBK, dando lugar a la 6-(2-(furan-2-il)vinil)-2,8-dimetilnon-5-en-4-ona descrita en la *Figura 3.13* como $\text{Fu}(\text{Me})_2$. Aunque no ha sido posible aislar dicha molécula en forma pura para su análisis mediante RMN de ^1H o ^{13}C , sí se ha podido verificar su estructura mediante GC-MS (*Figura 3.18*).

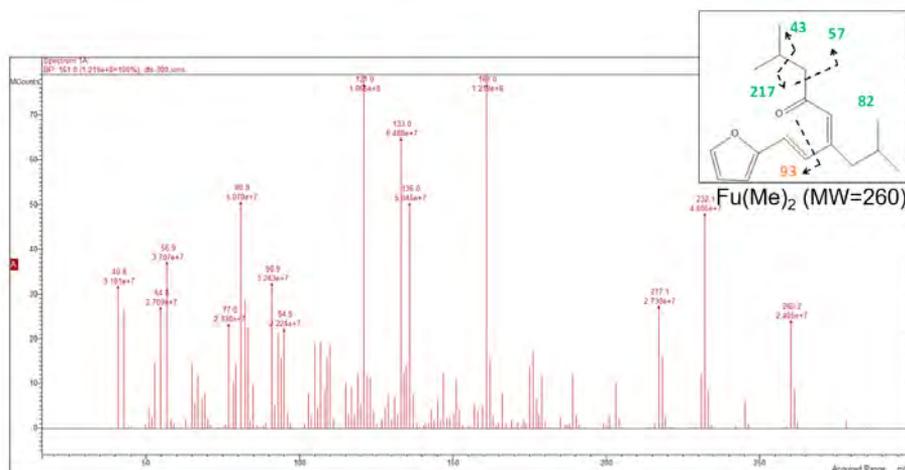


Figura 3.18. Análisis de GC-MS de la molécula de $\text{Fu}(\text{Me})_2$.

Una vez identificados los productos, FuMe y $\text{Fu}(\text{Me})_2$, y disponiendo del primero de ellos en forma aislada, se procede a preparar la correspondiente recta de calibrado (también para el reactivo de partida, el furfural).

Para ello se utiliza sulfolano como patrón interno, en una concentración constante de $0,01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Así, se preparan 6 disoluciones con mezclas de FUR-FuMe-MIBK , de 1,2 mL, en las que se simula una conversión de FUR de 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1, para una selectividad del 100% a FuMe , y con un valor de la relación $\text{MIBK:FUR} = 4:1$. De esta manera se establece un escenario para la recta de calibración lo más parecido posible a las condiciones reales de reacción.

Para la cuantificación de los compuestos en los ensayos catalíticos llevados a cabo se relaciona la masa del compuesto a cuantificar respecto a la del patrón interno (PI) y su relación de áreas, obtenidas en el análisis de GC tras integración de la señal del detector FID, aplicando un factor de respuesta (FR) que resulta de la pendiente de sus respectivas rectas de calibrado (Figura 3.19). Para el caso del $\text{Fu}(\text{Me})_2$ se ha extrapolado el mismo factor de respuesta del FuMe , debido a la gran similitud que presentan ambos compuestos, considerando que el error introducido no será muy significativo dada la baja proporción de este compuesto en las mezclas de reacción.

$$\frac{\text{Masa del compuesto}}{\text{Masa de sulfolano}} = \text{FR} \cdot \frac{\text{Área del compuesto}}{\text{Área de sulfolano}}$$

[Ec. 1]

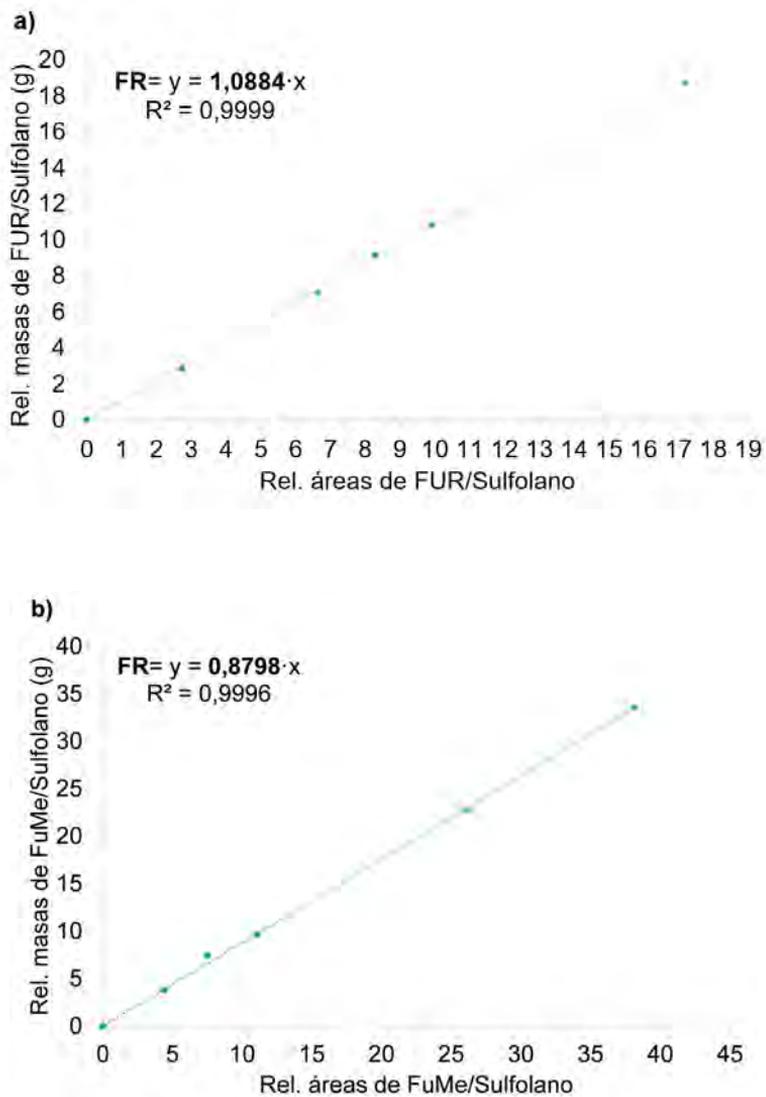


Figura 3.19. Rectas de calibrado obtenidas para el análisis de GC de a) FUR y b) FuMe, utilizando sulfolano como patrón interno.

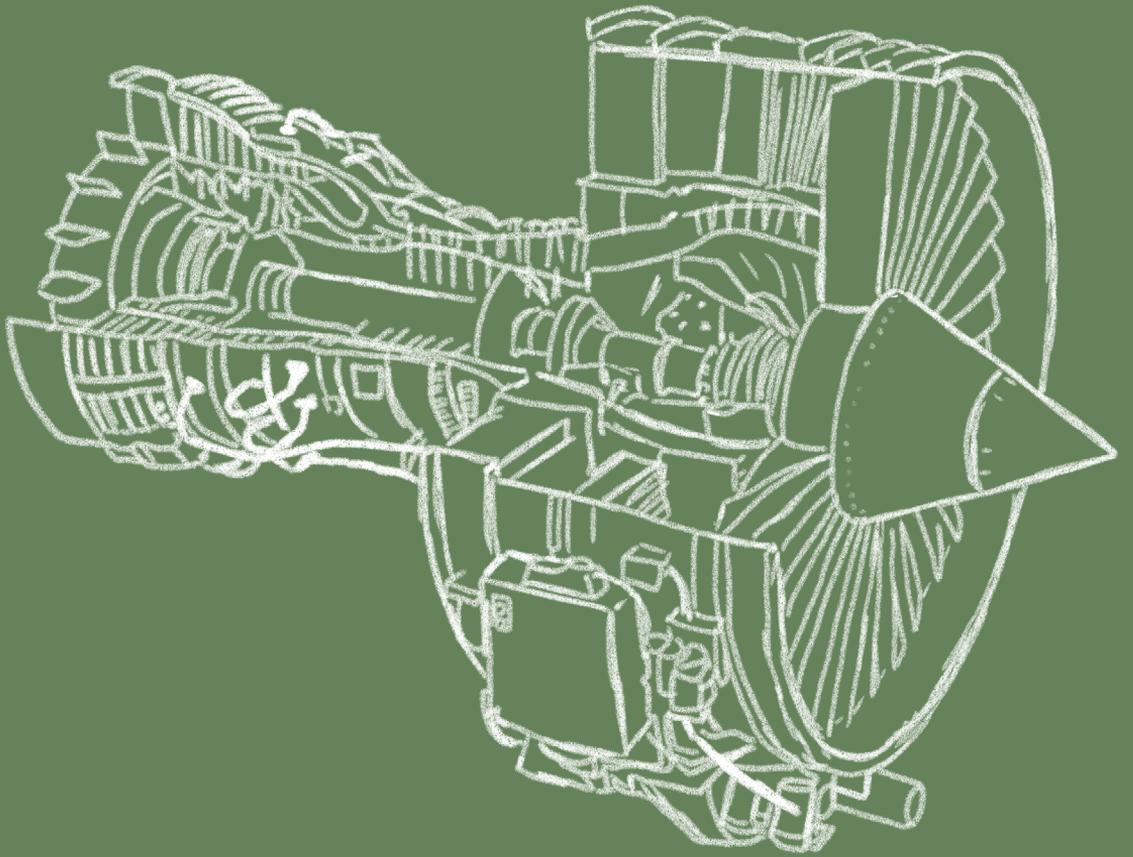
Finalmente, una vez cuantificadas las diferentes especies presentes en el medio de reacción, los resultados de los ensayos catalíticos se expresarán en términos de conversión de furfural (X_{FUR}) y en términos de rendimiento (Y_i) o selectividad (S_i) hacia los productos de condensación. Se tienen en cuenta para ello las definiciones clásicas de estos parámetros:

$$X_{\text{FUR}} = \frac{(\text{mmol iniciales de furfural}) - (\text{mmol finales de furfural})}{\text{mmol iniciales de furfural}} \times 100 \quad [\text{Ec. 2}]$$

$$Y_i = \frac{\text{mmol de producto } i}{\text{mmol iniciales de furfural}} \times 100 \quad [\text{Ec. 3}]$$

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{\text{FUR}}} \times 100 \quad [\text{Ec. 4}]$$

Por otra parte, cabe indicar que, dada su naturaleza de disolvente en la reacción además de como reactivo, no se ha realizado un seguimiento y/o cuantificación de la MIBK. Por tanto, todos los resultados están referidos a las especies furánicas, a saber, FUR, FuMe y Fu(Me)₂.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CONDENSACIÓN ALDÓLICA ENTRE FURFURAL Y MIBK: SELECCIÓN DE CATALIZADORES

4.1.1 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS COMERCIALES

En este bloque de la discusión de resultados se estudia el comportamiento catalítico de diferentes catalizadores heterogéneos, ácidos y básicos, en la condensación aldólica de furfural y MIBK para la producción selectiva del aducto correspondiente (FuMe). Las condiciones de reacción seleccionadas para el estudio comparativo han sido: $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$; relación molar de MIBK a furfural: 4; relación másica de furfural a catalizador: 5; y un tiempo de reacción de 6 horas (reacciones R1-R5 en el Procedimiento Experimental, *Tabla 3.3*). En todos los casos las variables respuesta para evaluar el comportamiento de los catalizadores han sido la conversión de furfural y la selectividad al producto FuMe.

En primer lugar, se seleccionó una serie de sólidos ácidos y básicos comerciales descritos en bibliografía para llevar a cabo la condensación aldólica entre aldehídos y cetonas [78,90] con la intención de realizar una evaluación preliminar del comportamiento de estos catalizadores, de diferente naturaleza, en la reacción de condensación propuesta. En la *Tabla 4.1* se muestran las principales características de estos materiales y se resumen los resultados catalíticos en la reacción de condensación entre el furfural y la metilisobutilcetona en términos de conversión y de selectividad hacia el principal producto de condensación (FuMe).

Tabla 4.1. Propiedades y resultados catalíticos de los catalizadores sólidos de referencia [comerciales].

Catalizador	Tipo de catalizador	Porosidad (S_{BET}^a)	Propiedades ácido/base	Resultados Catalíticos (%)	
				X_{FUR} (%)	S_{FuMe}^b (%)
Amberlyst-15	Resina de intercambio iónico (forma sulfónica)	Macroporoso (25)	Ácido (Brønsted) 4,8 meqH ⁺ ·g ⁻¹	55,4	19,3
H-Beta	Zeolita ácida (Estructura BEA)	Microporoso (623)	Ácido (Lewis/Brønsted) Si/Al = 19	45,0	16,4
H-USY	Zeolita ácida (Estructura FAU)	Microporoso (680)	Ácido (Lewis/Brønsted) Si/Al = 8,4	16,9	37,5
CaO	Óxido metálico	No poroso (5)	Básico	93,5	>99
ZrO ₂	Óxido metálico	No poroso (4)	Anfótero	57,6	8,1

^a Área específica en m² g⁻¹, ^b Es necesario señalar que en estas condiciones de reacción tan moderadas no se ha detectado la presencia del producto de condensación Fu(Me)₂ salvo en el caso del óxido de calcio, que ha resultado el más activo de los catalizadores comerciales analizados y que ha mostrado apenas un rendimiento del 0,4% a Fu(Me)₂.

Como se puede observar en la **Tabla 4.1** los catalizadores con presencia de centro ácidos dirigen la selectividad al producto de condensación hacia valores relativamente bajos. La Amberlyst-15, una resina sulfónica con una gran cantidad de centros ácidos tipo Brønsted, muestra valores altos de conversión de furfural (en torno al 55%) pero con una selectividad baja hacia el FuMe. Se observa un comportamiento similar cuando se utiliza la zeolita H-Beta con una presencia importante de centros ácidos de elevada fortaleza. Por otro lado, la zeolita H-USY proporciona una mejor selectividad, pero con un bajo valor de conversión de furfural. La molécula de furfural es una molécula muy reactiva en presencia de ácidos y a temperaturas altas, ya que tiende a polimerizar y envenenar el catalizador por formación de depósitos orgánicos sobre la superficie del mismo, lo que puede llegar a provocar su desactivación por ensuciamiento [205]. Este

proceso podría explicar la limitada actividad catalítica de los sólidos de naturaleza ácida estudiados.

Por otro lado, el óxido de calcio, metal alcalinotérreo de naturaleza básica, posee una alta conversión y con valores cercanos al 100% de selectividad a la molécula de FuMe, lo que pone de manifiesto la capacidad de los centros básicos fuertes de dirigir la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK de una manera muy eficiente y selectiva hacia el producto deseado. De hecho, los óxidos de metales alcalinotérreos y las hidrotalcitas han sido propuestos como potenciales catalizadores heterogéneos en diversas aplicaciones industriales que involucran reacciones de condensación aldólica, debido principalmente a su fuerte basicidad y bajo coste (especialmente en el caso del óxido de calcio) [206]. Sin embargo, dichos catalizadores presentan también problemas relacionados con su inestabilidad en presencia de humedad ambiental y de CO_2 del aire, así como frente a la presencia de moléculas de agua en el medio de reacción [207]. Estos problemas han limitado un uso más extendido de este tipo de catalizadores a nivel industrial, a pesar de que se han realizado avances con la intención de mejorar la estabilidad de estos catalizadores básicos heterogéneos [208].

El último catalizador comercial en estudio es el óxido de zirconio, que posee capacidades de intercambio aniónicas y catiónicas, dependiendo del pH de la disolución y la naturaleza del tampón utilizado [209], al tratarse de un sólido anfótero. El ZrO_2 es capaz de convertir el furfural, pero con un rendimiento muy bajo en la generación del FuMe. Este bajo rendimiento puede atribuirse a que este tipo de catalizador promueve preferentemente otro tipo de reacciones del furfural (dado que la conversión es elevada), como por ejemplo la oligomerización del mismo para generar “humins” solubles en el medio de reacción.

4.1.2 CATALIZADORES DE ZIRCONIO

Los resultados del apartado anterior sugieren la necesidad de probar otros catalizadores heterogéneos, que traten de replicar el excelente comportamiento catalítico de los catalizadores básicos heterogéneos pero que posean una mayor estabilidad. En este sentido, los catalizadores basados en zirconio han sido ampliamente utilizados como posibles candidatos en la valorización química de la biomasa celulósica, debido principalmente a sus versátiles propiedades catalíticas y a su gran estabilidad en reacciones en medio orgánico. No obstante, la forma más sencilla de catalizador de Zr, tal como la zirconia presentada en el apartado anterior, no presenta la selectividad adecuada para la transformación

de condensación aldólica. Por tanto, se decidió realizar un estudio centrado en el comportamiento catalítico de diferentes materiales porosos que posean Zr en su composición, incluyendo: zeolitas Beta y USY modificadas con zirconio, sílice SBA-15 funcionalizada con zirconio, sílice SBA-15 recubierta superficialmente de zirconia y estructuras MOF tipo UiO-66 de zirconio. La **Tabla 4.2** recoge las propiedades fisicoquímicas más relevantes de estos materiales.

Tabla 4.2. Propiedades físico-químicas de los catalizadores basados en zirconio para la reacción de condensación entre FUR y MIBK.

Catalizador	Tipo	Zr (%peso) ^a	Al (%peso) ^a	Área BET (m ² ·g ⁻¹) ^b	V _p ^c (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p ^d (Å)
UiO-66(Zr)	MOF	39,5	-	1080	1,05	5-10
UiO-66(Zr)-FA	MOF modulado con ácido fórmico	35,6	-	1658	0,80	5-20
ZrO ₂ -SBA-15	Sílice mesoestructurada	17,0	-	367	0,75	83
Zr-SBA-15	Sílice mesoestructurada	8,4	-	533	1,26	123
Zr-Beta(0,0)	Zeolita (BEA)	5,2	0,04	520	0,32	5,6-7,7
Zr-Beta(0,5)	Zeolita (BEA)	3,8	0,60	570	0,33	5,6-7,7
Zr-Beta(1,4)	Zeolita (BEA)	2,7	1,10	560	0,31	5,6-7,7
Zr-USY	Zeolita (FAU)	10,5	0,33	864	0,61	7,4

^a Los contenidos de Zr y Al han sido medidos mediante ICP-OES (en el caso de las muestras de estructuras MOF, la cantidad de Zr se determinó a través del residuo de TG). ^b La superficie BET total se ha calculado por el método BET mediante la adsorción de la correspondiente isoterma de nitrógeno/argón. ^c El volumen total de poro se ha calculado para una relación P/P₀ = 0,975. ^d El tamaño medio de poro indicado para las zeolitas es el teórico correspondiente a su topología cristalina (BEA y FAU).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la *Figura 4.1* se presentan los resultados catalíticos en la reacción de condensación aldólica de FUR y MIBK de las zeolitas y materiales mesoestructurados dopados con Zr, así como del material MOF UiO-66(Zr) y del mismo MOF UiO-66(Zr) sintetizado a través de la modulación con ácido fórmico de la estructura MOF durante su síntesis (*Sección 3.2.1.1.1* de la presente Tesis Doctoral), abarcando las reacciones R6-R13 detalladas en el Procedimiento Experimental.

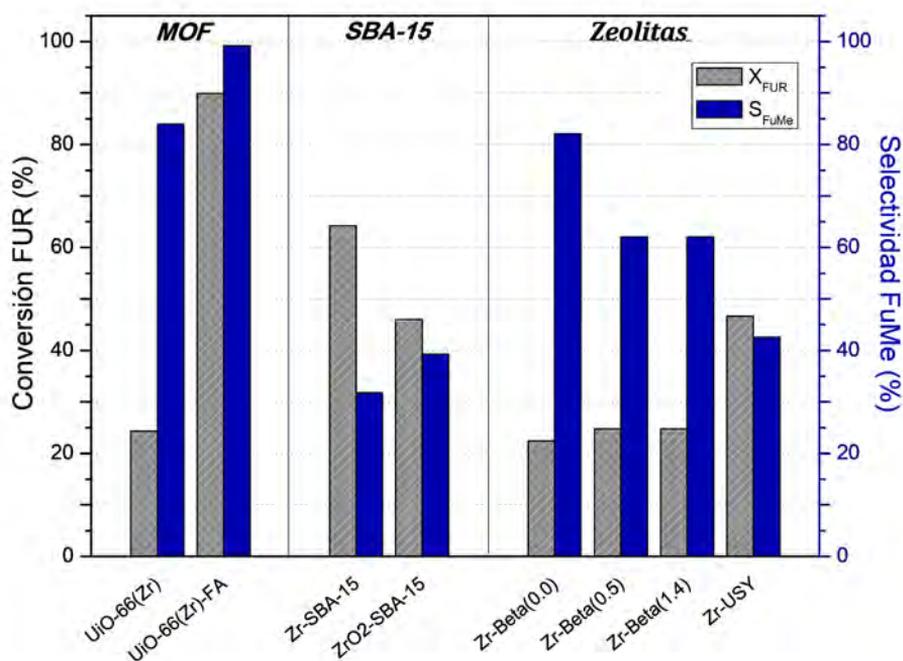
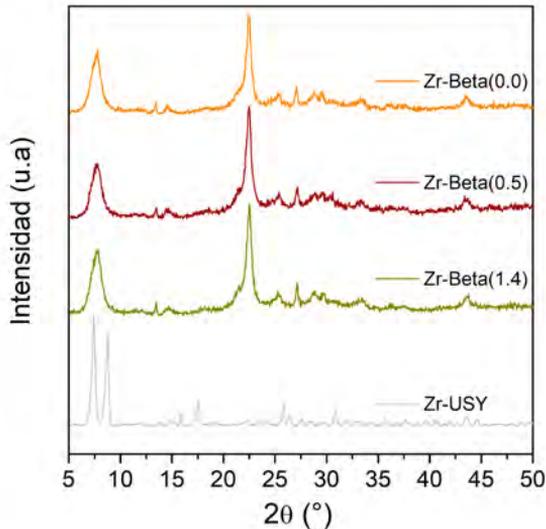


Figura 4.1. Conversión de furfural (X_{FUR}) y selectividad a FuMe (S_{FuMe}) en catalizadores basados en zirconio en condiciones de reacción: 130°C, 6 h relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 5:1.

4.1.2.1 Zeolitas modificadas con Zr

Tal como se describe en el apartado de Procedimiento Experimental, la incorporación de los centros de zirconio en las zeolitas Beta y USY (Zr-Beta y Zr-USY) se ha realizado por vía post-sintética, después de eliminar el aluminio presente en la zeolita de partida. Este tratamiento permite obtener materiales con diferentes relaciones Al/Zr en la estructura y por tanto con diferentes distribuciones de centros ácidos (tipología y fortaleza). A continuación, se presenta la **Figura 4.2** que recoge los espectros de difracción de rayos X y las isothermas de adsorción-desorción de argón los materiales zeolíticos. En base a la **Figura 4.2a** se evidencia que las estructuras zeolíticas se preservan tras la incorporación de las especies de zirconio en el procedimiento post-síntesis, dado que se mantienen las difracciones de rayos-X típicas de las estructuras BEA y FAU. Por otro lado, las isothermas de adsorción-desorción de argón (**Figura 4.2b**) evidencian la naturaleza microporosa de estos materiales, con desarrollos superficiales en el orden de los presentados por sus materiales zeolíticos de partida no funcionalizados con Zr. Todo ello permite confirmar que el método utilizado para la incorporación de especies de Zr no altera significativamente las propiedades estructurales y texturales de estos materiales.

A



B

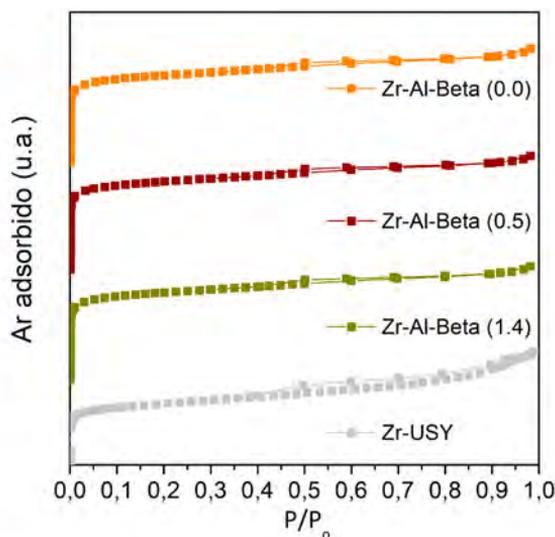


Figura 4.2. Difractogramas de rayos-X (a), e isoterma de adsorción-desorción de argón (b) correspondientes a los catalizadores Zr-Beta y Zr-USY.

Respecto a su comportamiento catalítico en la reacción de condensación aldólica, estos catalizadores zeolíticos, que se caracterizan por la presencia de Zr y un contenido bajo de Al como metales catalíticamente activos, mostraron un aumento notable en los valores de selectividad al producto FuMe en comparación con las zeolitas H-Beta y H-USY comerciales utilizadas como referencia y que no presentan centros metálicos de zirconio (*Tabla 4.1*).

Tal como se observa en la *Figura 4.1*, en la serie de materiales zeolíticos Zr-Beta sintetizados con una relación atómica Al/Zr decreciente se observa una conversión a producto (FuMe) creciente, alcanzándose un máximo en la selectividad (*S_{FuMe}*) con un valor del 82% para la muestra de catalizador Zr-Beta con mayor grado de desaluminización, Zr-Beta(0,0). Sin embargo, el valor de la conversión de furfural (*X_{FUR}*) cae hasta un 20-25% (desde el 45% alcanzado para la zeolita H-Beta no modificada con Zr). Existe una relación directa entre la reducción de la relación Al/Zr y una disminución en la proporción relativa de centros ácidos Brønsted y Lewis, relación B/L [210]. Esto explicaría la reducción de actividad catalítica observada en esta serie de materiales. Por tanto, esto parece indicar que una disminución gradual en la relación de centros ácidos Brønsted/Lewis ayuda a incrementar los valores de selectividad al aducto, lo que se puede atribuir principalmente a que

se minimizan las reacciones paralelas no deseadas de degradación del furfural. Los valores de conversión de furfural relativamente bajos observados pueden atribuirse en parte a limitado diámetro de poro de las zeolitas Beta, especialmente si se considera la posibilidad de que el acceso a gran parte de los centros activos quede parcial o totalmente bloqueado por el impedimento estérico ocasionado por moléculas más voluminosas, como el FuMe generado.

Por otro lado, para la zeolita USY se puede observar un comportamiento claramente distinto. En este caso, la incorporación de zirconio conduce a un incremento notable de la conversión de furfural con respecto a la zeolita H-USY, mientras que la selectividad permanece en niveles similares a la zeolita de partida no modificada con Zr. Esto parece indicar que la zeolita H-USY sufre una rápida desactivación que limita su conversión debido a la alta concentración de aluminio que posee, mayor que la de las zeolitas Beta analizadas. Este 'exceso' de aluminio confiere de una mayor acidez a este material, lo que promueve las reacciones secundarias no deseadas del furfural. Tras el proceso de desaluminización y la incorporación de zirconio, este efecto se ve minimizado y la conversión es capaz de alcanzar mayores valores, permaneciendo la selectividad por debajo de un valor del 45%. El tamaño de poro más grande presente en una estructura tipo faujasita (FAU, Zr-USY) frente a la estructura de la zeolita beta (BEA, Zr-Beta), junto con una mayor concentración de zirconio, también pueden contribuir a explicar los altos valores de conversión de furfural detectados.

4.1.2.2 Sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 modificadas con Zr

Los catalizadores basados en sílice SBA-15 modificada con zirconio, tanto en forma de átomos de Zr aislados en la matriz de sílice mesoporosa (Zr-SBA-15) como de una capa superficial de óxido de zirconio dispersa uniformemente sobre la superficie de sílice (ZrO_2 -SBA-15), dan lugar a materiales mesoporosos con elevado desarrollo superficial y un tamaño de poro definido, tal como demuestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (*Figura 4.3b*). Del mismo modo, el estudio de difracción de rayos-X en polvo a bajo ángulo (*Figura 4.3a*) demuestra la presencia de una estructura hexagonal plana típica de los materiales SBA-15, en la que los poros cilíndricos se ordenan en el espacio en disposición hexagonal. Por tanto, tal como se ha publicado previamente, la incorporación de Zr por ambas vías no altera significativamente las propiedades texturales y estructurales de la sílice SBA-15.

Respecto a sus propiedades catalíticas, en el material Zr-SBA-15 puede atribuirse la existencia de una acidez Brønsted moderada a los silanos superficiales, mientras que las especies de zirconio aisladas confieren al material de centros ácidos de tipo Lewis [211]. Por otro lado, el material ZrO_2 -SBA-15, constituido por sílice recubierta con una fina capa de óxido de zirconio con un alto grado de dispersión y accesibilidad, contiene 2 especies distintas de zirconio: las presentes en la interfase con la sílice y las que forman estructuras cristalinas tetragonales de ZrO_2 , y que dotan al catalizador de centros ácidos de Lewis fuertes y débiles, respectivamente [203]. Ambos catalizadores resultan, por tanto, candidatos potenciales para otras transformaciones de la biomasa donde la modulación de las propiedades ácidas y texturales se considere un parámetro crítico.

En el presente caso de la condensación aldólica de furfural con MIBK, en la que ambos compuestos son relativamente activos, la selectividad al producto FuMe permanece por debajo del umbral del 40% (*Figura 4.1*). Aunque su comportamiento en reacción resulta en general mejor que el de los catalizadores ácidos comerciales, se observa especialmente un comportamiento catalítico mejorado con respecto al material que se puede considerar su referencia, el ZrO_2 (*Tabla 4.1*). Esto parece indicar que la presencia de un soporte silíceo (ya sea zeolítico o amorfo mesoporoso) en el entorno de los centros activos de Zr modula la actividad del catalizador para mejorar la selectividad a la reacción objetivo de condensación aldólica.

A pesar de todo lo anterior, los resultados obtenidos con los materiales basados en Zr se encuentran aún lejos de los obtenidos con el catalizador básico de referencia, el CaO.

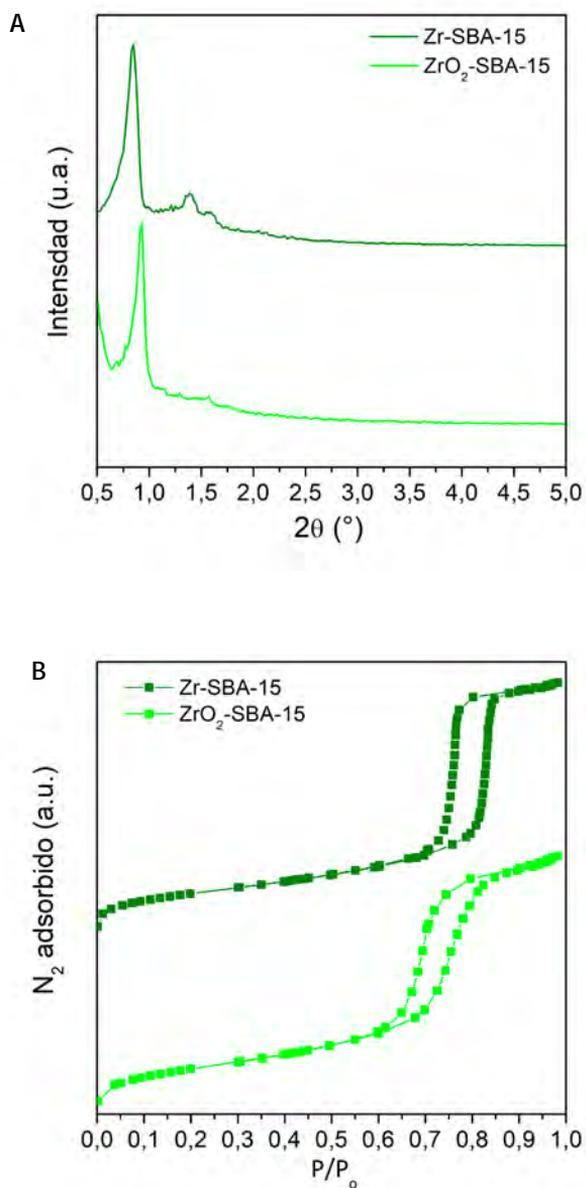


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de bajo ángulo (a), e isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (b) correspondientes a los catalizadores SBA-15 modificados con Zr.

4.1.2.3 Materiales MOF UiO-66 de Zr

A continuación, se probaron en reacción los catalizadores basados en estructuras MOF tipo UiO-66 de zirconio. Estos materiales, a diferencia de los anteriores, han sido caracterizados en función de la naturaleza orgánica de la matriz que mantiene unidos los clústeres de zirconio, así como de sus propiedades texturales y alto contenido en zirconio (*Tabla 4.2*). Como se comentó en la *sección 1.6.1* de la Introducción, la estructura MOF UiO-66(Zr) consiste en una estructura hexanuclear, con clústeres de zirconio dispuestos de forma octaédrica conectados a través de ligandos tereftálicos (1,4 bencendicarboxilato) que conforman una estructura tridimensional con un alto grado de conectividad topológica (idealmente con 12 puntos de coordinación en el centro metálico). En el caso del material UiO-66(Zr)-FA, el uso de ácido fórmico (FA) como modulador durante la síntesis se ha documentado que interfiere en la formación de la estructura, permitiendo que finalmente surjan defectos en la estructura cristalina [212]. El detalle de la caracterización fisicoquímica de estos materiales se incluye en el siguiente apartado.

Respecto a su comportamiento catalítico, en la *Figura 4.1* se observa que el material UiO-66(Zr) presenta unos resultados de conversión de furfural moderados (24%), mientras que la selectividad a FuMe (84%) es claramente superior a los valores observados en el caso de los materiales zeolíticos. Sin embargo, el uso de ácido fórmico como modulador supone un claro incremento de la actividad catalítica, alcanzando valores de conversión (X_{FUR}) en torno al 90% y selectividades cercanas al 100%, unos valores en el mismo orden de magnitud que los alcanzados por el CaO. Esta notable mejora en el comportamiento catalítico del material se podría atribuir a la mencionada introducción de defectos en la estructura tridimensional del MOF, efecto que se analizará en mayor profundidad en capítulos posteriores de la presente Tesis Doctoral.

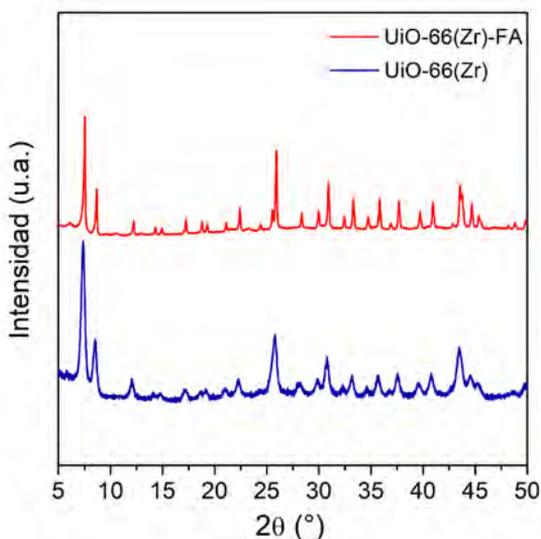
Cabe destacar que, debido a las condiciones de reacción relativamente moderadas empleadas en esta comparativa de catalizadores (*Figura 4.2*), en general los catalizadores basados en zirconio aquí discutidos no llegan a generar el segundo producto de condensación, $\text{Fu}(\text{Me})_2$. No obstante, y seguramente como consecuencia de su alta actividad, la única excepción tiene lugar en el catalizador UiO-66(Zr)-FA, que llega a alcanzar un rendimiento de 0,8% de $\text{Fu}(\text{Me})_2$, valor testimonial.

4.1.3 Caracterización de los Materiales UiO-66(Zr)

Dado que son los materiales que mejor resultado han proporcionado en reacción, y con el objeto de comprender mejor las razones por las cuales el material modificado con ácido fórmico (FA) ha dado lugar a una mejora tan destacable, ambos materiales MOF de zirconio se han caracterizado exhaustivamente a nivel microscópico.

En la *Figura 4.4* se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos X y de las isothermas de adsorción-desorción de argón de ambos materiales. Como puede observarse, la estructura cristalina típica de los materiales UiO-66 permanece prácticamente inalterada incluso tras la introducción de defectos que se consigue con el uso de ácido fórmico durante la síntesis del material. Esto se evidencia en los difractogramas de rayos X (*Figura 4.4a*). Se debe tener en cuenta que la capacidad de mantener la estructura de red tras una deshidroxilación y cambio en la coordinación del zirconio es inherente a la estabilidad estructural de esta familia de MOFs [213].

A



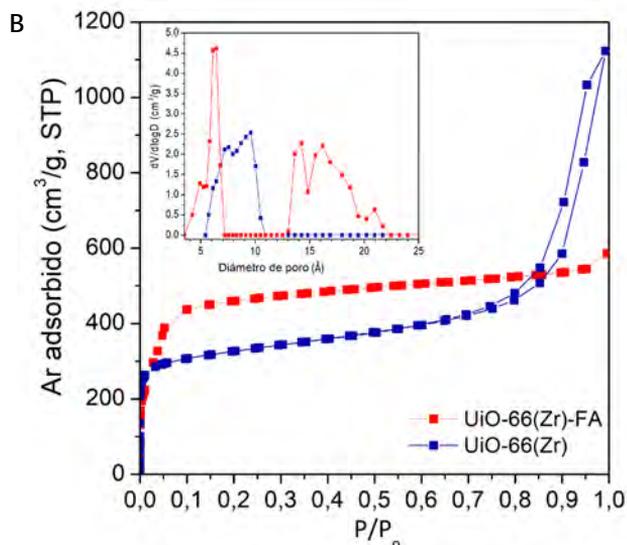


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X [a], e isothermas de adsorción-desorción de argón y distribución del tamaño de poro [b] correspondientes a los catalizadores UiO-66(Zr) y UiO-66(Zr)-FA.

Desde el punto de vista microscópico, en la estructura del MOF UiO-66 el acceso a la porosidad interna del material está restringida por las aperturas proporcionadas por las conformaciones triangulares que dan cabida a la esfera de coordinación. Así, los ligandos tereftálicos utilizados en el MOF UiO-66, muestran un único anillo bencénico, en contraste con otras estructuras como el UiO-67 (que consta de dos anillos bencénicos) o el UiO-68 (con tres anillos bencénicos). En general, estos ligandos aromáticos ofrecen una apertura de la estructura con porosidades que se encuentran en el rango entre los 6 y los 10 Å [106]. Puede suponerse entonces que una molécula de volumen relativamente grande como el FuMe, y en mayor medida como el Fu(Me)₂, sufrirá importantes impedimentos estéricos para formarse y difundir por el interior de la estructura porosa del MOF UiO-66(Zr). Esto explicaría la relativamente baja actividad catalítica observada en este material (*Tabla 4.2*), en especial en comparación con el material modulado con ácido fórmico. De hecho, los diámetros cinéticos estimados para las moléculas de FuMe y Fu(Me)₂ son aproximadamente de 7,1 y 8,4 Å, respectivamente. Estos diámetros han sido estimados a través de la aproximación propuesta por Huber et al [214], utilizando para su cálculo las propiedades críticas de ambas moléculas. Para el cálculo de dichas propiedades críticas (T_c , P_c y V_c), se ha aplicado el método de Joback-Reid

[215], basado en la contribución de grupos para la estimación de propiedades de componentes puros. Por tanto, se puede concluir que la difusión de los aductos de condensación de furfural y MIBK estará parcialmente impedida en el rango de porosidad (6-10 Å) presente en la estructura catalítica MOF UiO-66(Zr).

En base a lo anterior, la introducción de defectos en la estructura cristalina a través de la modulación con ácido fórmico durante la síntesis podría facilitar el acceso de moléculas de mayor volumen a los centros activos de zirconio, proporcionando un mayor rendimiento de la reacción. Esta hipótesis viene confirmada por la mayor área BET detectada en el material UiO-66(Zr)-FA modificado (*Tabla 4.1*), y por la clara variación en la distribución de tamaños de poro obtenida a partir de la isoterma de adsorción-desorción de argón (inserto de la *Figura 4.4b*). Así, en el material UiO-66(Zr)-FA la distribución de tamaños de poro muestra la formación de una **porosidad secundaria** en el rango de los 15-20Å (siendo el resto la correspondiente a poros en el rango de 6-7Å). Lógicamente, esto dará como resultado una mejor movilidad y difusión de moléculas del tamaño de los aductos de condensación generados (FuMe y Fu(Me)₂).

Esta nueva porosidad secundaria, no presente en el material UiO-66(Zr) sin modificar, se atribuye a los defectos generados por la pérdida de nodos (clústeres de Zr₆O₈), ya que este tipo de defectos están asociados a cavidades de mayor tamaño que los defectos ocasionados por la pérdida exclusivamente de ligandos, que se ve favorecida por el uso de moduladores ácidos durante la síntesis [212]. En todo caso se debe destacar que los defectos originados por la pérdida de nodos y de ligandos pueden coexistir en el mismo material, ya que los ácidos carboxílicos como el ácido fórmico pueden dar lugar a ambos. También cabe destacar que los defectos generados no alteran significativamente la cristalinidad de la muestra, como evidencian los difractogramas de rayos X, lo cual es beneficioso desde el punto de vista de la estabilidad de la estructura.

La *Figura 4.5* muestra los análisis termogravimétricos de ambas muestras. Estos análisis evidencian de nuevo la incorporación de defectos del tipo “pérdida de nodos” en el material UiO-66(Zr)-FA, ya que la carga orgánica total crece desde un 46,5% hasta un 51,9%. De hecho, el contenido en zirconio, determinado como la parte correspondiente del ZrO₂ medido como residuo del análisis termogravimétrico a 900°C, pasa de un 39,5% en el material sin modificar a un 35,6% en el material modificado con ácido fórmico (*Figura 4.5*). Esto permite corroborar una significativa contribución de defectos generados por la pérdida de nodos (que darían lugar a una falta de Zr respecto al contenido teórico de la estructura cristalina UiO-66).

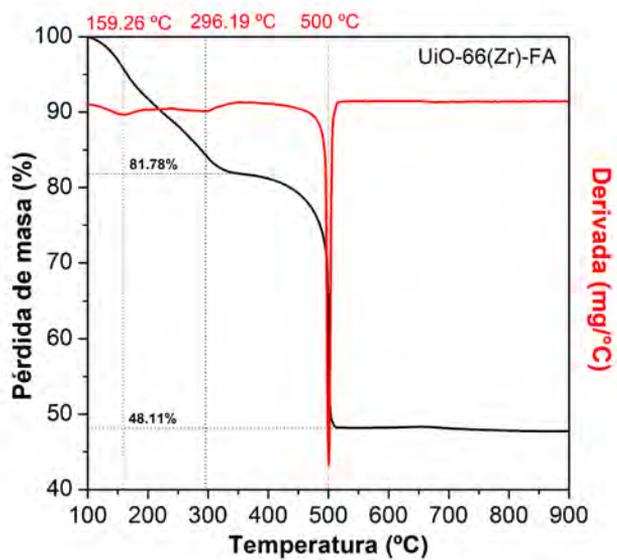
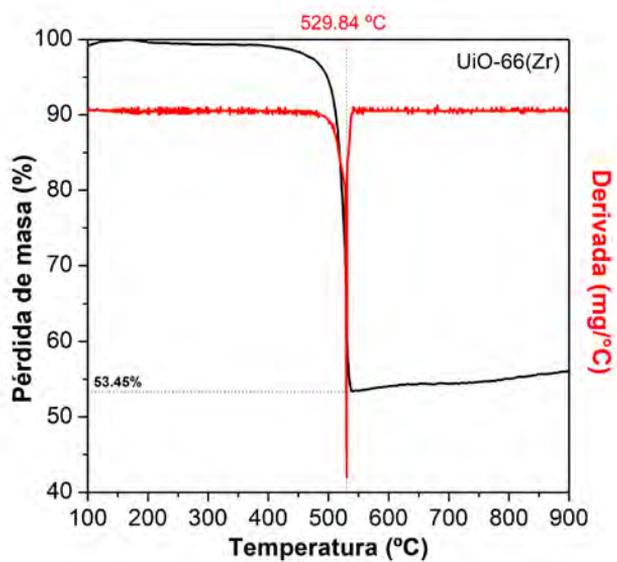


Figura 4.5. Análisis termogravimétrico de los MOFs UiO-66(Zr) [a], y UiO-66(Zr)-FA [b].

Como se observa en la *Figura 4.5b* existe una caída pronunciada hasta alcanzar los primeros 300°C. Esta caída no se observa en el termograma del catalizador UiO-66(Zr), este fenómeno que altera visiblemente el perfil de la curva se debe a la pérdida del ligando coordinado en algunas de las posiciones del nodo de Zr_6 (sustituyendo al ácido tereftálico) [216].

Para evaluar las variaciones que se han producido en el entorno atómico entre la muestra con defectos y la muestra sin defectos, también se han caracterizado los entornos de Zr y O mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la *Figura 4.6a* se muestra el espectro de XPS para la banda 3d del zirconio, que muestra un desplazamiento de ambas señales de la banda 3d del zirconio (5/2 y 3/2) hacia energías de enlace mayores en el caso de la muestra modulada con ácido fórmico, indicando un cambio en el entorno del zirconio. Como referencia, la banda 3d del espectro de XPS para el zirconio correspondiente a una estructura cristalina de óxido de zirconio [201] es mucho más cercana a los valores alcanzados en el catalizador UiO-66(Zr) que en el UiO-66(Zr)-FA, lo que encajaría con la sustitución parcial de los ligandos tereftálicos próximos a los átomos de zirconio. Se ha documentado un comportamiento similar previamente para materiales MOF UiO-66(Zr) jerarquizados generados mediante la introducción de defectos [217].

El espectro de XPS para el O 1s (*Figura 4.6b*) evidencia también diferencias entre ambos materiales. Se pueden observar tres señales centradas en las energías de enlace 533,3, 531,9 y 530,5 eV en el espectro. Estas señales pueden asignarse a los átomos de oxígeno presentes en los grupos carboxílicos (O-C=O), en las fracciones Zr-O-C y en los puentes entre grupos ($\eta^3\text{-O-Zr}_3$), respectivamente [217]. En la muestra modulada con ácido fórmico se observa una reducción en el número de átomos de oxígeno pertenecientes a los carboxilatos (procedentes de los ligandos tereftálicos que no han completado la coordinación), así como un incremento de las fracciones Zr-O-Zr (presente en los oxoclústeres de zirconio que constituyen los nodos de la red, por ejemplo, las especies $\mu_3\text{-O}$ y $\mu_3\text{-OH}$). Estos datos espectroscópicos también son consistentes con la hipótesis de la introducción de defectos en el material UiO-66(Zr)-FA.

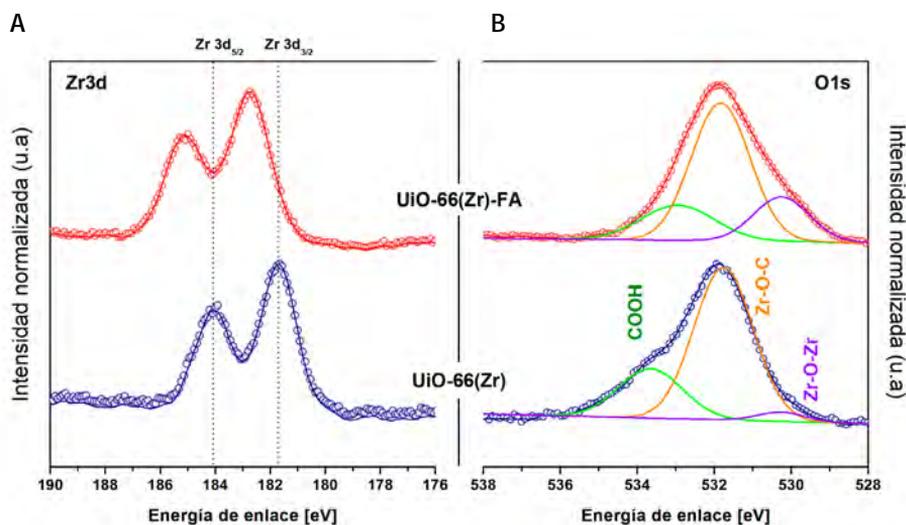


Figura 4.6. Espectros de alta resolución de XPS para el Zr 3d (a), y para el O 1s (b) de los materiales UiO-66(Zr) y el UiO-66(Zr)-FA.

En relación con las propiedades ácido/base de los materiales UiO-66, se ha publicado que los defectos de “pérdida de ligando” (como los discutidos anteriormente) dotan al material de cierta acidez Brønsted débil, debido a la disponibilidad estructural de los grupos μ_3 -OH pertenecientes al clúster de Zr₆ [115,116,117,118]. La **Figura 4.7** muestra las valoraciones ácido-base por retroceso de ambos materiales, realizadas siguiendo un protocolo descrito en bibliografía [218]. Los resultados confirman un incremento de la acidez correspondiente a los grupos μ_3 -OH, con valores que pasan de 1,47 meqH/g a 3,05 meqH/g cuando se introducen defectos en la estructura. Cabe destacar que estos valores de acidez no son valores absolutos de protones disponibles en el material, sino que deben interpretarse cualitativamente al aplicarse un método de valoración por retroceso (forzando la suspensión de las muestras a pH=3 con ácido clorhídrico antes de comenzar la valoración con NaOH). En cualquier caso, es evidente que el número de posiciones μ_3 -OH se ve claramente incrementado en el material con defectos, lo cual puede dar lugar a importantes implicaciones catalíticas.

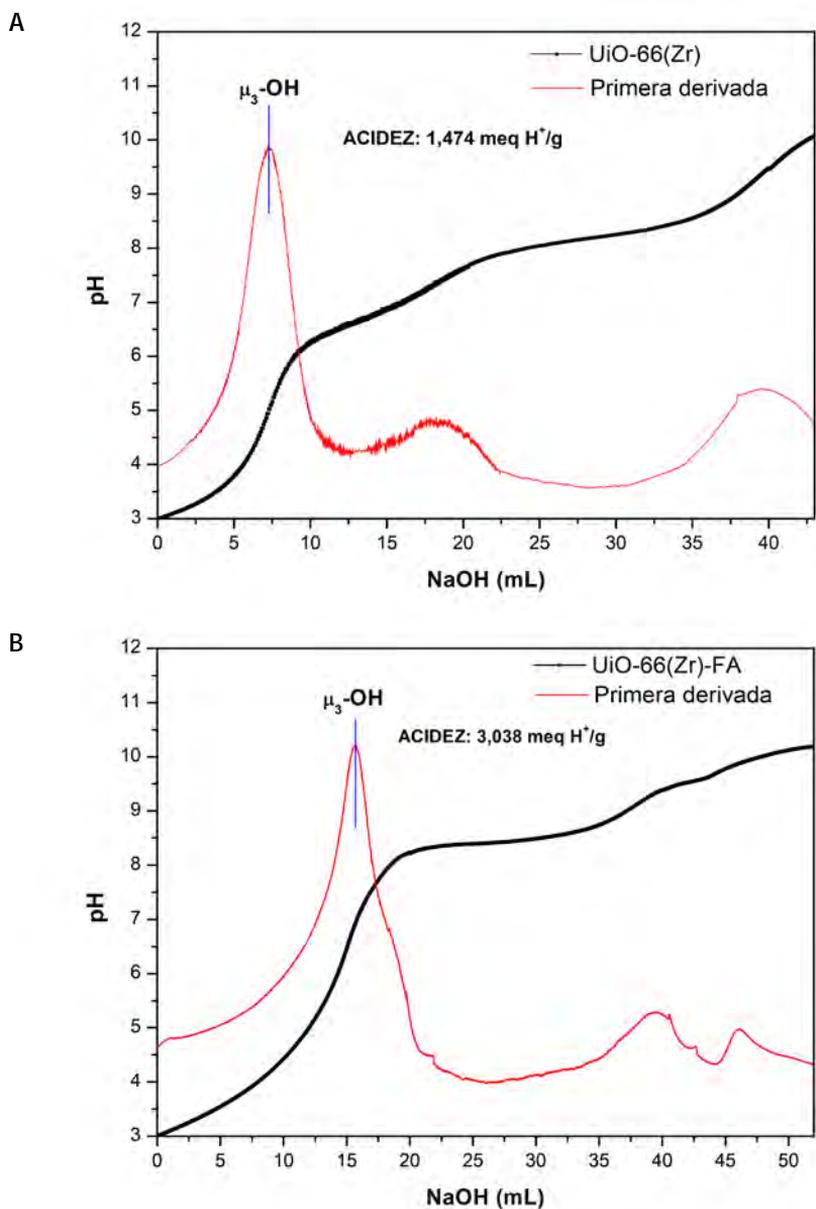


Figura 4.7. Curvas de valoración ácido-base por retroceso, comenzando en pH=3, correspondientes a los materiales a) UiO-66(Zr) y b) UiO-66(Zr)-FA.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objeto de profundizar en las propiedades ácidas de estos materiales se han llevado a cabo análisis DRIFT en un espectrómetro de IR utilizando acetonitrilo deuterado (CD_3CN) como molécula sonda. El CD_3CN ha sido descrito en bibliografía como una molécula sonda capaz de diferenciar entre centros ácidos de distinta fortaleza [219]. En la *Figura 4.8* se muestra el espectro DRIFT para la cinética de desorción del CD_3CN en ambos materiales. El análisis de la cinética de desorción se ha llevado a cabo para determinar las condiciones de evacuación óptimas para eliminar cualquier resto de CD_3CN fisisorbido residual, dejando únicamente las señales debidas a moléculas de CD_3CN quimisorbidas sobre los centros activos presentes en el material. En este caso, se han seleccionado unas condiciones de evacuación de 50°C durante 5 minutos.

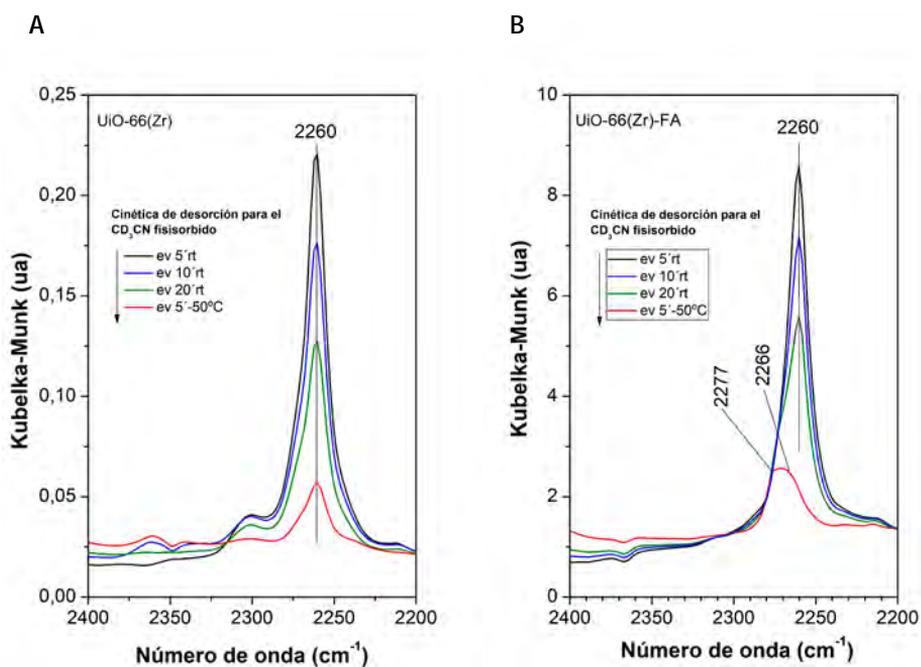


Figura 4.8. Espectros DRIFT correspondientes a la cinética de desorción del CD_3CN a temperatura ambiente (rt) y a 50°C , para el UiO-66(Zr) (a); y el UiO-66(Zr)-FA (b).

Una vez fijadas las condiciones de desorción, se procedió al análisis de ambos materiales. La *Figura 4.9* muestra el espectro obtenido para las muestras de UiO-66(Zr) en la región de los $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, aplicando y sin aplicar un paso previo de secado a 120°C para eliminar cualquier resto de moléculas de agua fisisorbidas.

En este análisis, los centros ácidos de Brønsted pueden ser clasificados en función de su fortaleza ácida, mostrando distintas longitudes de onda del acetonitrilo quimisorbido en el rango de los 2300 a los 2270 cm^{-1} del espectro infrarrojo. Así, las señales IR que se observan aproximadamente a 2295 cm^{-1} , 2277 cm^{-1} y 2270 cm^{-1} , están asociadas típicamente con la elongación del enlace del grupo C=N presente en el acetonitrilo, que se atribuye a centros ácidos de Brønsted fuertes, medios y débiles, respectivamente. La región correspondiente a los centros ácidos de Lewis se extiende hasta números de onda mayores (2340-2300 cm^{-1}). Sin embargo, en las condiciones experimentales ensayadas el espectro de infrarrojo obtenido, y mostrado en la **Figura 4.9**, no muestra señales correspondientes a este tipo de centros Lewis en esta región (ya sea en condiciones húmedas o después de secar a 120°C).

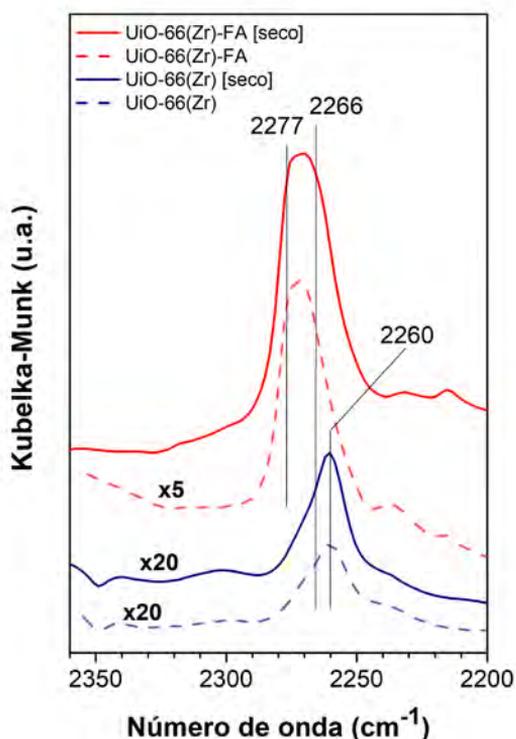


Figura 4.9. Espectro DRIFT correspondiente a la adsorción de CD_3CN sobre los catalizadores UiO-66(Zr) y UiO-66(Zr)-FA antes y después de un proceso de secado a 120°C.

Al contrario que el material de referencia sin modular, el UiO-66(Zr)-FA es sensible al proceso de secado (el incremento es aproximadamente 5 veces mayor en la intensidad de la señal detectada). Dicho proceso de secado permite observar con mayor claridad la presencia de acidez. Y la señal observada, no muy pronunciada, corresponde a centros ácidos de Brønsted para las longitudes de onda 2266 cm^{-1} and 2277 cm^{-1} (*Figura 4.9*), que puede ser atribuida a un incremento de los grupos hidroxilo μ_3 -OH disponibles a causa de los defectos introducidos en la estructura del MOF. Esta asignación queda confirmada con los datos proporcionados por la valoración ácido-base, que indicaban también una mayor concentración de este tipo de grupos hidroxilo en la muestra modificada con ácido fórmico (*Figura 4.7*).

Por el contrario, el MOF sin modular con ácido fórmico, UiO-66(Zr), no muestra propiedades ácidas relevantes tras ser expuesto a la molécula sonda. De hecho, la banda de intensidad registrada resulta apreciablemente baja y débil a 2266 cm^{-1} , y no se muestran diferencias significativas entre la muestra secada y la muestra no sometida a secado. Este hecho puede ser atribuido a la falta de accesibilidad de los centros ácidos para interaccionar con las moléculas sonda de CD_3CN . Por otro lado, Chakarova y col. han propuesto recientemente la existencia de una cierta acidez de Lewis oculta proveniente de centros ácidos de Lewis correspondientes a especies Zr^{4+} [220]. En el citado artículo se indica que la evacuación de moléculas sonda llevada a cabo a alta temperatura (200°C o más), da lugar a una inequívoca banda de infrarrojo en la zona de 2300 cm^{-1} para el CD_3CN , que sería explicada por el reordenamiento estructural del entorno del Zr^{4+} inducido por bases relativamente fuertes como el CD_3CN . Sin embargo, una temperatura en el entorno de los 200°C puede afectar a la integridad estructural del MOF, así que esta conclusión no tiene por qué ser directamente extrapolable a comportamientos en condiciones de reacción más moderadas, como las empleadas en la presente Tesis Doctoral. Adicionalmente, en la condensación del furfural y la MIBK se generan moléculas de agua como subproducto, favoreciendo un comportamiento de tipo Brønsted de los centros catalíticos activos [150].

Se puede concluir, por tanto, en base a las evidencias presentadas, que la actividad catalítica de estos materiales se debe mayoritariamente a los grupos hidroxilo μ_3 -OH de los clústeres de zirconio. Estos grupos hidroxilo son los grupos ácidos más numerosos en este tipo de MOFs, siendo considerados de naturaleza ácida de Brønsted débil [221]. Cabe destacar que se ha reportado que los centros activos en este tipo de condensación aldólica (cuando es catalizada por ácidos) son principalmente centros ácidos de tipo Brønsted. Teniendo esto en cuenta, se plantea la hipótesis de que dicha acidez de Brønsted procedente de los defectos

en la estructura MOF y la rehidratación de los materiales MOF son los principales actores responsables de la catálisis mediante condensación aldólica entre furfural y acetona en presencia de materiales Zr-MOF. En este sentido, se podría considerar que la acidez de Lewis de los MOFs no es capaz de llevar a cabo esta transformación de forma selectiva y eficiente, como ocurría por ejemplo con el catalizador comercial de ZrO_2 cuya acidez es netamente de Lewis [102], y que daba lugar a bajas selectividades en la formación de FuMe.

Por tanto, los centros preferenciales para llevar a cabo la condensación aldólica por vía ácida entre furfural y MIBK serían precisamente estos centros ácidos de Brønsted. Sin embargo, se sabe que estos centros ácidos de Brønsted son capaces de catalizar reacciones secundarias indeseadas en el furfural, especialmente cuando éste se encuentra en presencia de catalizadores de elevada fuerza ácida. Este es el caso, por ejemplo, del ácido sulfónico presente en la resina Amberlyst-15 o en las zeolitas ácidas presentadas en la *Tabla 4.1*, dado que ambos tipos de catalizadores presentan centros ácidos de Brønsted fuertes, que conducen a reacciones no deseadas reduciendo la selectividad de la reacción de condensación aldólica. En cambio, la acidez de Brønsted presente en los materiales UiO-66(Zr), procedente de los grupos hidroxilo μ_3 -OH como se ha demostrado mediante la caracterización espectroscópica, posee un carácter más débil. Esto evita la aparición de reacciones secundarias del furfural, tales como la oligomerización o la polimerización, permitiendo alcanzar selectividades mucho mayores en la reacción de condensación aldólica.

4.1.4 CONCLUSIONES DE LA SELECCIÓN DE CATALIZADORES

Como se puede inferir de los resultados del presente capítulo de esta Tesis Doctoral, el mejor comportamiento catalítico de la selección de catalizadores basados en zirconio viene dado por la estructura MOF UiO-66(Zr)-FA, modulada durante su síntesis con ácido fórmico tal y como se ha detallado. Esta estructura es capaz de mantener una selectividad al producto de interés, FuMe, del 100% a la vez que presenta una conversión mucho más elevada que la obtenida por el resto de catalizadores estudiados. Esto se atribuye a que dicho material presenta una fortaleza ácida moderada en el rango adecuado, puesto que catalizadores con mayor fortaleza ácida dan lugar a reacciones de autocondensación del furfural, generando compuestos policíclicos pesados que reducen la selectividad a FuMe y causan el envenenamiento del catalizador.

Dicha acidez de Brønsted de fortaleza moderada es más acusada en el MOF modulado con ácido fórmico, UiO-66(Zr)-FA, lo que, junto con el hecho de poseer un tamaño de poro mayor que la estructura MOF UiO-66(Zr) sin modular, establece un efecto sinérgico que potencia su comportamiento catalítico en la condensación aldólica de furfural e MIBK para dar FuMe.

En este sentido, se ha confirmado la presencia de defectos por “pérdida de ligando” y “pérdida de nodos de Zr” mediante diferentes técnicas de caracterización estructural y espectroscópica, lo que conduce a un incremento en la accesibilidad a los centros activos. Por tanto, los centros activos de tipo μ_3 -OH asociados a los clústeres de Zr_6 , de naturaleza Brønsted de fortaleza moderada, resultan mucho más accesibles en el MOF con defectos, siendo la causa más plausible para la mejora tan importante observada en los resultados catalíticos.

Aunque en las condiciones de reacción aplicadas al presente estudio de comparación de catalizadores se ha conseguido evidenciar las ventajas del uso de este tipo de catalizadores MOF frente a otros sólidos catalíticos, comerciales y no comerciales, es necesario seguir explorando el efecto de las condiciones de reacción sobre la condensación aldólica entre furfural y MIBK para maximizar la producción de FuMe. Asimismo, también se hace necesario evaluar la estabilidad del catalizador, y su capacidad de reutilización, para poder determinar si existen o no mejoras significativas respecto a otros catalizadores heterogéneos. En el siguiente capítulo se abordarán estas cuestiones.

4.2 CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON EL CATALIZADOR UIO-66(ZR)-FA: ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Con objeto de mejorar el conocimiento del sistema de reacción e identificar las condiciones que favorecen la formación selectiva del producto de condensación deseado, se ha realizado un estudio cinético ajustando los datos experimentales a un modelo cinético pseudo-homogéneo de orden 1 (ver detalles en la [Sección 3.4.2: Procedimiento de Reacción](#)). Asimismo, se han optimizado las condiciones de reacción mediante un diseño factorial de experimentos y posteriormente se ha estudiado la estabilidad del catalizador en usos repetidos en reacción.

4.2.1 ANÁLISIS CINÉTICO

Para poder observar claramente la influencia de cada uno de los factores estudiados sobre la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK se ha decidido aumentar la relación másica FUR/Catalizador hasta 10. En el capítulo anterior ha sido posible observar un rendimiento a FuMe cercano al 90%, valor muy positivo, pero excesivamente elevado para realizar un análisis comparativo de condiciones de reacción, dado que el cual el sistema estaría cerca de la saturación y el análisis de las variables de estudio no permitiría discriminar su efecto real. Con estas nuevas condiciones de mayor concentración de sustrato (furfural), se ha planteado la realización de un estudio cinético para determinar simultáneamente el efecto de la temperatura y el tiempo, trabajando en un rango de temperaturas comprendido entre los 110 y los 170°C, y ampliando el tiempo de reacción hasta las 8 horas. El rango de temperaturas se ha establecido en base a estudios similares de reacciones de condensación aldólica por vía ácida a partir de bibliografía.

No obstante, antes de comenzar dicho estudio cinético, se consideró de interés establecer la influencia de la relación molar MIBK/FUR en la actividad catalítica del catalizador y fijar unas condiciones para el resto de estudios. En la *Figura 4.10* se muestran los resultados catalíticos para diferentes relaciones molares MIBK/FUR (Reacciones R14-R17 del Procedimiento de Reacción) donde se observa que a partir de una relación de 4 no hay cambios significativos en la conversión y la selectividad. Por ello, en toda la experimentación presentada a continuación se ha seleccionado el valor de 4 como un valor óptimo para esta relación, dado que valores más elevados conducirían a una dilución excesiva del furfural, e incluso a interferencias de auto-condensación aldólica de la propia MIBK. Por otra parte, trabajar a relaciones MIBK/FUR más bajas (inferiores a 4) da lugar a una pérdida de eficacia del catalizador, tal como se aprecia en la *Figura 4.10*.

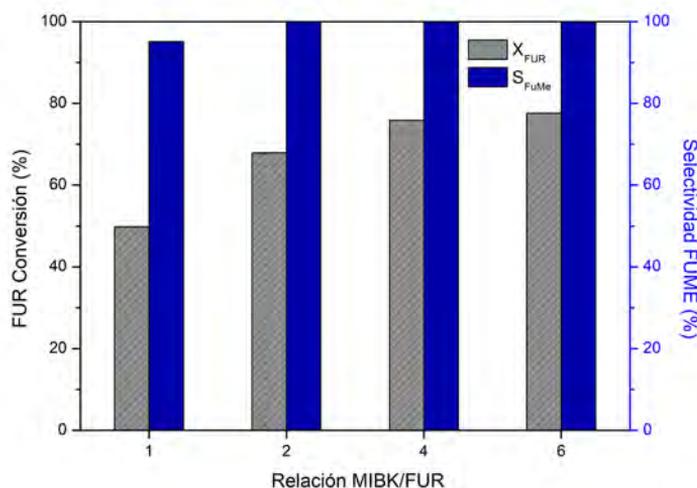


Figura 4.10. Efecto de la relación molar MIBK/FUR en la condensación aldólica entre FUR y MIBK sobre UiO-66(Zr)-FA. Condiciones de reacción: tiempo = 4h; temperatura =130°C; Relación másica FUR/Catalizador = 10.

Una vez fijada la relación MIBK/FUR se procedió a realizar el estudio cinético del sistema, en las condiciones de tiempo y temperatura indicados (0-8 horas, 110-170°C). En la **Figura 4.11** se describe el mecanismo de reacción propuesto con las constantes cinéticas aparentes para cada una de las etapas del proceso global. El proceso comienza con la reacción de condensación aldólica entre la MIBK y el furfural (primera etapa de reacción, k_1). Después el aducto generado (FuMe) puede continuar hacia una segunda reacción de condensación con otra molécula de MIBK para producir $Fu(Me)_2$ (segunda etapa de reacción, k_2). La formación de compuestos de degradación, mencionados como “humins”, se ha considerado teniendo su origen principalmente en compuestos derivados del FuMe (etapa de reacción 3, k_3). De hecho, a la vista de los resultados experimentales, la formación de humins a partir del furfural resulta muy reducida cuando se utiliza el MOF UiO-66(Zr)-FA como catalizador, dado que su transformación en FuMe es rápida y está altamente favorecida. La concentración de humins se ha estimado como la diferencia entre los productos identificados y la cantidad inicial de sustratos hasta cerrar el balance másico. Para simplificar el análisis de los resultados se ha asumido una cinética pseudo-homogénea de primer orden para las tres etapas de reacción involucradas.

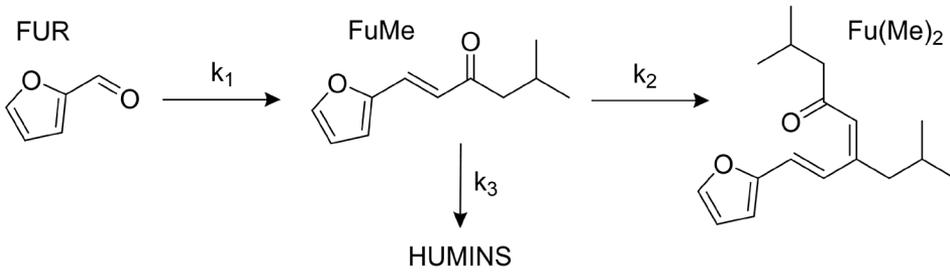


Figura 4.11. Esquema de reacción propuesto para la condensación aldólica entre FUR y MIBK. Humins= productos de degradación.

A continuación, se muestran las ecuaciones cinéticas en forma diferencial correspondientes a cada una de las expresiones de velocidad de producción de cada compuesto:

$$\frac{dC_{FUR}}{dt} = -k_1 \cdot C_{FUR}$$

$$\frac{dC_{FuMe}}{dt} = k_1 \cdot C_{FUR} - k_2 \cdot C_{FuMe} - k_3 \cdot C_{FuMe}$$

$$\frac{dC_{Fu(Me)2}}{dt} = k_2 \cdot C_{FuMe}$$

$$\frac{dC_{Humins}}{dt} = k_3 \cdot C_{FuMe}$$

Donde “C” indica la concentración molar de cada componente y “ki” es la constante cinética aparente para cada etapa de reacción “i” a temperatura constante. El sistema de ecuaciones diferenciales se ha resuelto mediante integración numérica y optimización simultánea a través de la herramienta SOLVER (Microsoft® Excel), para ello se ha minimizado la siguiente función objetivo (sumatorio de mínimos cuadrados):

$$F_{obj} = \sum_m \left\{ \sum_{n=1}^{n_p} [C_{m,n,calc} - C_{m,n,exp}]^2 \right\} \quad [\text{Ec. 5}]$$

Donde " $C_{m,n,calc}$ " y " $C_{m,n,exp}$ " son las concentraciones calculadas y experimentales del componente " m " (FUR, FuMe, Fu(Me)₂ y humins) en el tiempo de reacción " n ", respectivamente. Además, se ha realizado un análisis utilizando la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación para cada etapa de reacción. La **Tabla 4.3** muestra el resultado obtenido para el cálculo de los parámetros cinéticos que rigen cada transformación. Las concentraciones experimentales y las obtenidas a través del modelo cinético para cada compuesto involucrado en el proceso de condensación aldólica entre el furfural y MIBK sobre UiO-66(Zr)-FA se muestran en la **Tabla 4.3**, donde se pone de manifiesto el excelente ajuste entre los datos experimentales y los valores predichos por el modelo cinético propuesto.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas aparentes (k_i), energías de activación (E_a) y factores pre-exponenciales (k_0), y análisis de Arrhenius para la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK sobre UiO-66(Zr)-FA en el rango de temperaturas de 110-170 °C.

Etapa de reacción	k_i (h ⁻¹)				E_a (kJ·mol ⁻¹)	k_0 (h ⁻¹)	R ²
	110 °C	130 °C	150 °C	170 °C			
1	0,0896	0,3655	1,1438	2,0993	75,28	1,86x10 ⁹	0,98
2	0,0000	0,0000	0,0575	0,1232	59,40	1,24x10 ⁶	1,00
3	0,0000	0,0000	0,0306	0,0686	62,98	1,82x10 ⁶	1,00

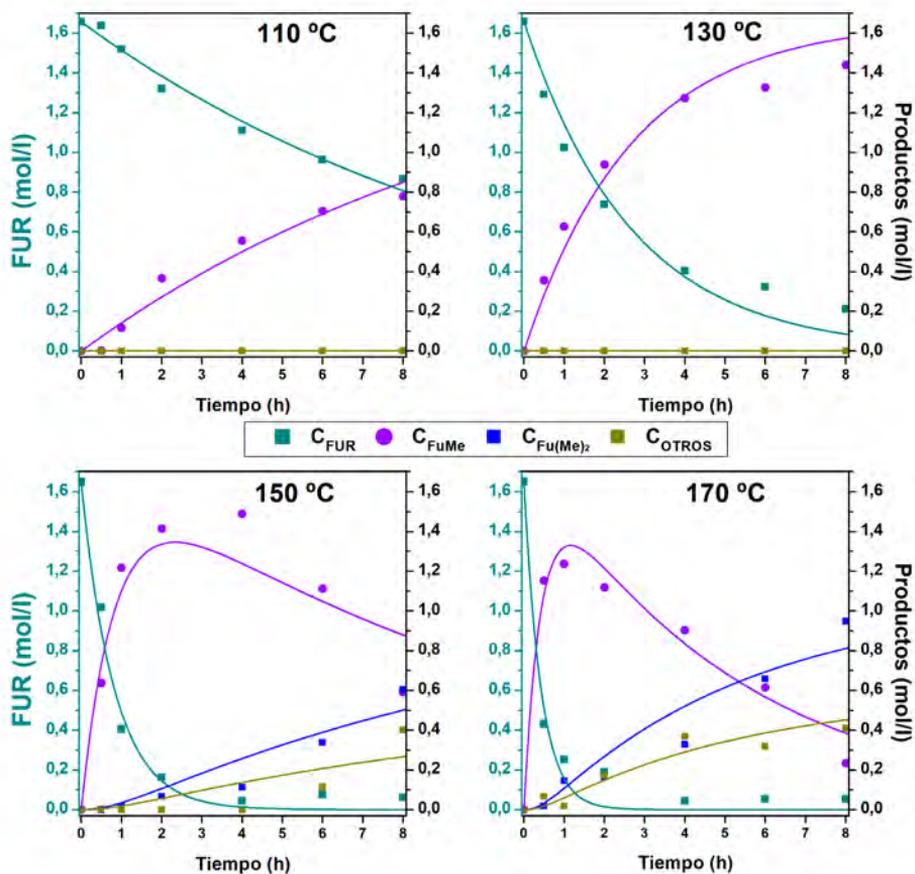


Figura 4.12. Ajuste de los datos experimentales (símbolos) al modelo cinético propuesto (líneas) para la condensación aldólica de FUR y MIBK sobre UiO-66(Zr)-FA. Condiciones de reacción: Relación másica FUR/Catalizador = 10; Relación molar MIBK/FUR = 4.

El análisis de los parámetros cinéticos aparentes calculados permite establecer una comparación de la actividad catalítica del UiO-66(Zr)-FA para cada etapa de reacción involucrada en el proceso. La condensación aldólica comienza con la producción de FuMe a partir de FUR y MIBK (primera etapa de reacción), esta etapa presenta la constante cinética más alta, siendo la transformación predominante e incluso la única transformación que se lleva a cabo a temperaturas bajas y moderadas (110-130°C). De hecho, los valores de la constante cinética para las etapas de reacción 2 y 3 son casi insignificantes para las temperaturas más bajas,

lo que confirma la escasa formación de productos secundarios en estas condiciones. Por otra parte, la formación del aducto de mayor peso molecular, $Fu(Me)_2$, requiere mayores temperaturas. Sin embargo, si se aumenta la temperatura por encima de los $150^{\circ}C$ se forman también de manera inevitable los compuestos de tipo humins no deseados. Por tanto, a pesar de la alta velocidad de conversión de FUR a alta temperatura ($170^{\circ}C$), las reacciones de las etapas 2 y 3 adquieren relevancia provocando que resulte inalcanzable la obtención de una selectividad total a $FuMe$.

4.2.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN: DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el objeto de evaluar las variables más influyentes en el proceso, así como la posible existencia de interacciones entre dichas variables, se ha realizado un diseño de experimentos siguiendo la metodología de superficies de respuesta [222]. El diseño de experimentos ha consistido en un diseño factorial completo centrado en las caras y se ha utilizado una matriz de dos variables (dos factores y tres niveles de estudio para cada uno).

Como factores experimentales para este diseño se han seleccionado la temperatura, por su gran influencia, tal como se ha determinado en el análisis cinético previo, y la relación másica FUR/catalizador. Por otra parte, se ha mantenido la relación molar de furfural a MIBK en 4 y todos los experimentos catalíticos se han llevado a cabo en un tiempo de reacción de 4 horas. Los niveles de temperatura escogidos para el estudio han sido 130 , 150 y $170^{\circ}C$, mientras que los niveles para la relación másica FUR/catalizador han sido 2, 6 y 10.

Como variables de respuesta, se han seleccionado la conversión de furfural ($XFUR$) y la selectividad hacia el aducto de condensación ($SFuMe$), teniendo en cuenta que el principal objetivo de la optimización es alcanzar la máxima conversión de FUR pero manteniendo la máxima selectividad a $FuMe$ (es decir, minimizando la formación de productos secundarios).

La **Tabla 4.4** muestra los valores de la matriz experimental diseñada para este estudio (Reacciones R18-R29 del Procedimiento de Reacción). La segunda y tercera columnas muestran el valor real de los factores estudiados, mientras que la cuarta y quinta columna muestran el valor codificado para esos mismos factores, representado por los valores: -1, 0 y +1 en una escala adimensional para obtener así una evaluación rápida de la influencia de cada factor en función del nivel estudiado dentro de la matriz experimental. El experimento situado en el punto central se

corresponde con el experimento (0,0) en valores codificados y se ha repetido 4 veces (experimentos del 1 al 4 en la **Tabla 4.4**) con la intención de determinar la variabilidad presente en los resultados experimentales y cuantificar así el error de reproducibilidad experimental. Los experimentos se han llevado a cabo siguiendo un orden aleatorio para minimizar el efecto de potenciales errores sistemáticos en las respuestas observadas. La tabla incluye además los resultados experimentales obtenidos para las variables respuesta (conversión de furfural y selectividad a FuMe).

Tabla 4.4. Diseño factorial completo centrado en las caras con matriz de dos variables, incluyendo los valores obtenidos para las dos variables respuesta seleccionadas tras 4 h de reacción, para la optimización de producción de FuMe sobre UiO-66(Zr)-FA.

Exp.	Factores experimentales				Variables respuesta	
	T (°C)	FUR/Cat. (másico)	X ₁ ^a	X ₂ ^b	X _{FUR} ^c	S _{FuMe} ^d
1	150	6	0	0	98,8	74,4
2	150	6	0	0	99,2	75,4
3	150	6	0	0	98,9	71,9
4	150	6	0	0	99,1	71,1
5	130	2	-1	-1	99,4	100,0
6	130	6	-1	0	89,4	100,0
7	130	10	-1	1	75,9	100,0
8	170	2	1	-1	98,9	4,9
9	170	6	1	0	98,1	11,1
10	170	10	1	1	98,3	33,3
11	150	2	0	-1	99,3	34,6
12	150	10	0	1	97,9	94,8

^a Temperatura codificada; ^b Relación másica FUR/Cat. codificada; ^c Conversión de furfural (%); ^d Selectividad a FuMe (%). Condiciones de reacción: tiempo 4h, relación molar MIBK/FUR = 4/1.

Se han obtenido las siguientes ecuaciones predictivas para la conversión [13] y selectividad [14] mediante análisis de regresión múltiple a partir de la matriz de datos experimentales generada, asumiendo un modelo polinómico de segundo

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

orden. Se ha llevado a cabo un análisis de varianza (ANOVA) para calcular los coeficientes de dicha regresión. Las ecuaciones representan modelos estadísticos en base a los niveles codificados en escala adimensional (comprendida entre los niveles -1 y +1), lo que permite evaluar de forma directamente comparable la influencia real de cada variable en el proceso. Para facilitar la visualización de cada una de las ecuaciones, la **Figura 4.13** representa las superficies respuesta y los gráficos de contorno correspondientes a la conversión de FUR y la selectividad del FuMe de las ecuaciones [6] y [7].

$$X_{FUR}(\%) = 99,02 + 5,1 \cdot X_1 - 4,25 \cdot X_2 - 5,35 \cdot X_1^2 + 5,73 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,5 \cdot X_2^2 \quad [\text{Ec. 6}]$$

(R²=0,925)

$$X_{FuME}(\%) = 71,12 - 41,8 \cdot X_1 + 14,78 \cdot X_2 - 11,41 \cdot X_1^2 + 7,13 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,26 \cdot X_2^2 \quad [\text{Ec. 7}]$$

(R²=0,937)

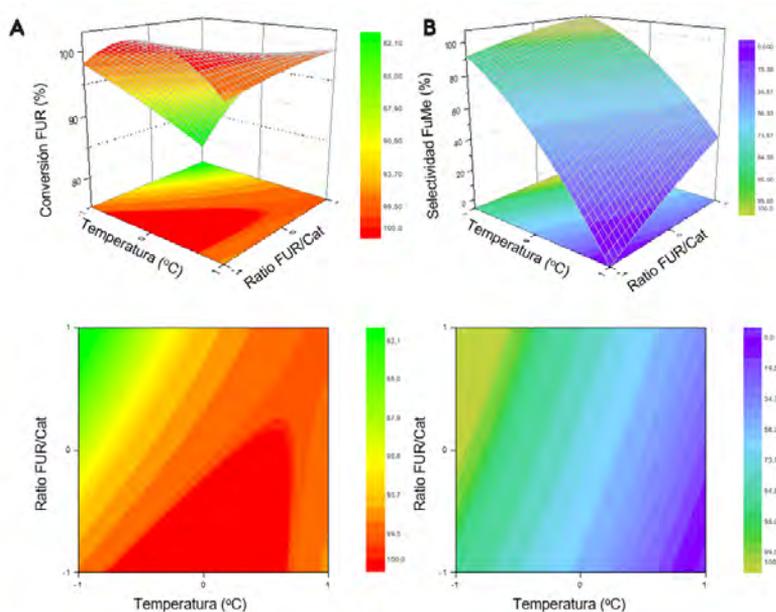
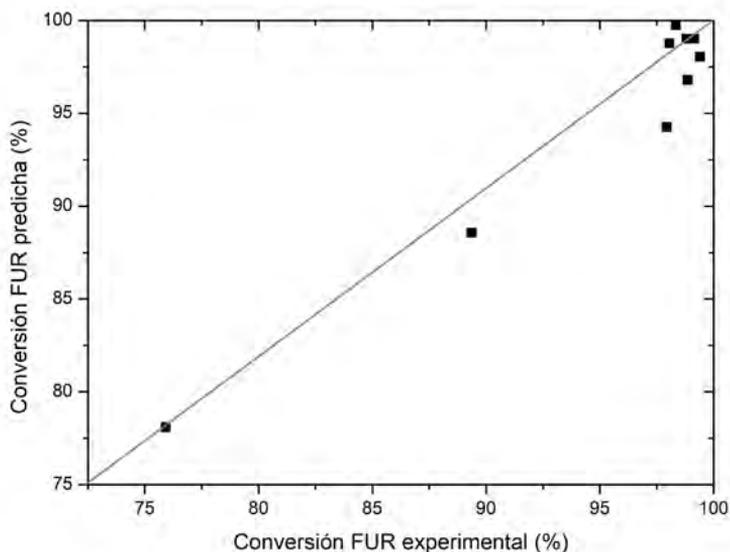


Figura 4.13. Superficies respuesta y gráficos de contorno correspondientes a la conversión de furfural [a] y la selectividad a FuMe [b] con catalizador UiO-66(Zr)-FA, que representan la influencia de la temperatura de reacción y de la relación FUR/Catalizador en base a los modelos estadísticos predictivos.

La validación de la capacidad de predicción de los modelos se ha llevado a cabo a través de una evaluación del error de regresión. Los valores registrados para los coeficientes R^2 son relativamente altos, lo cual es indicativo de un buen ajuste. Esta bondad del ajuste puede visualizarse con mayor claridad en la *Figura 4.14*, donde se representa la concordancia entre los valores experimentales reales y los valores predichos por los modelos para ambas variables respuesta. Además, la reproducibilidad del sistema experimental es elevada, como demuestran las medias aritméticas y las desviaciones estándar calculadas mediante las réplicas del punto central (experimentos del 1 al 4 en la *Tabla 4.4*), que muestran: una conversión de FUR del $99,0 \pm 0,2\%$ y una selectividad a FuMe del $73,2 \pm 2,0\%$. Dichas desviaciones estándar de 0,2 y 2,0%, respectivamente, indican una baja variabilidad en la repetición de los experimentos y, por tanto, una alta reproducibilidad del sistema de reacción y análisis.

A



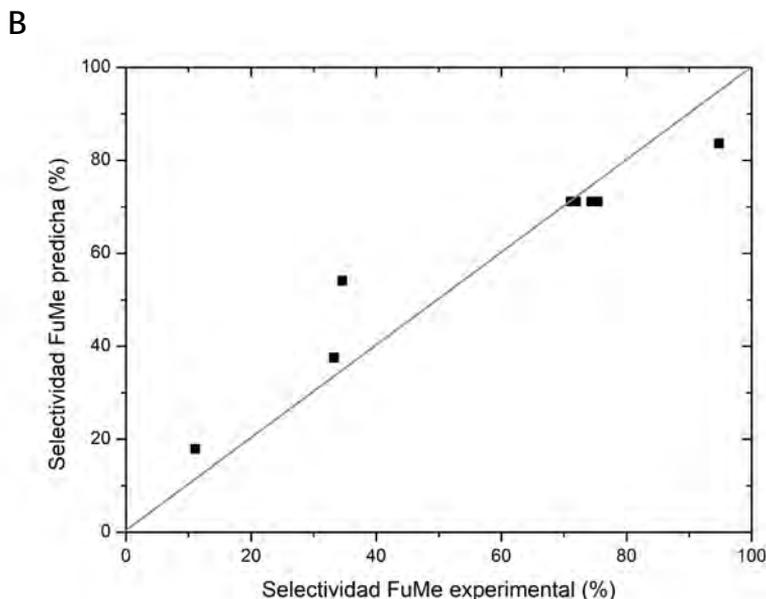


Figura 4.14. Valores experimentales frente a valores predichos por los modelos matemáticos para la conversión de FUR [a] y la selectividad a FuMe [b]. Condiciones de reacción: catalizador = UiO-66(Zr)-FA, Relación MIBK/FUR = 4/1 y tiempo de reacción =4 h.

Para el análisis estadístico de la significancia (ANOVA) de cada variable, se ha utilizado un criterio de error total con un intervalo de confianza del 95%. Por tanto, la significancia de cada parámetro incluido en los modelos se puede evaluar a través de su valor-*P*. La **Figura 4.15** muestra los diagramas de Pareto estandarizados para la conversión de FUR y la selectividad a FuMe obtenidos con el catalizador UiO-66(Zr)-FA, lo que permite discernir entre factores significativos y no significativos en el proceso de reacción, así como las posibles interacciones positivas y negativas. En este sentido, el análisis estadístico para el rango experimental estudiado identifica la temperatura y la interacción entre la temperatura y la relación FUR/Catalizador (AB) como los parámetros más significativos del modelo para la variable respuesta X_{FUR} (**Figura 4.15a**). Ambos ejercen un efecto positivo, lo que significa que un aumento de la temperatura por sí mismo, pero especialmente si va acompañado de un incremento de la relación FUR/Catalizador, provoca un incremento de los valores de conversión del FUR. Por otro lado, la relación FUR/Catalizador y el efecto cuadrático de la temperatura (AA) afectan de forma significativamente negativa a la conversión, debido al efecto de curvatura que ambas variables muestran a altos valores.

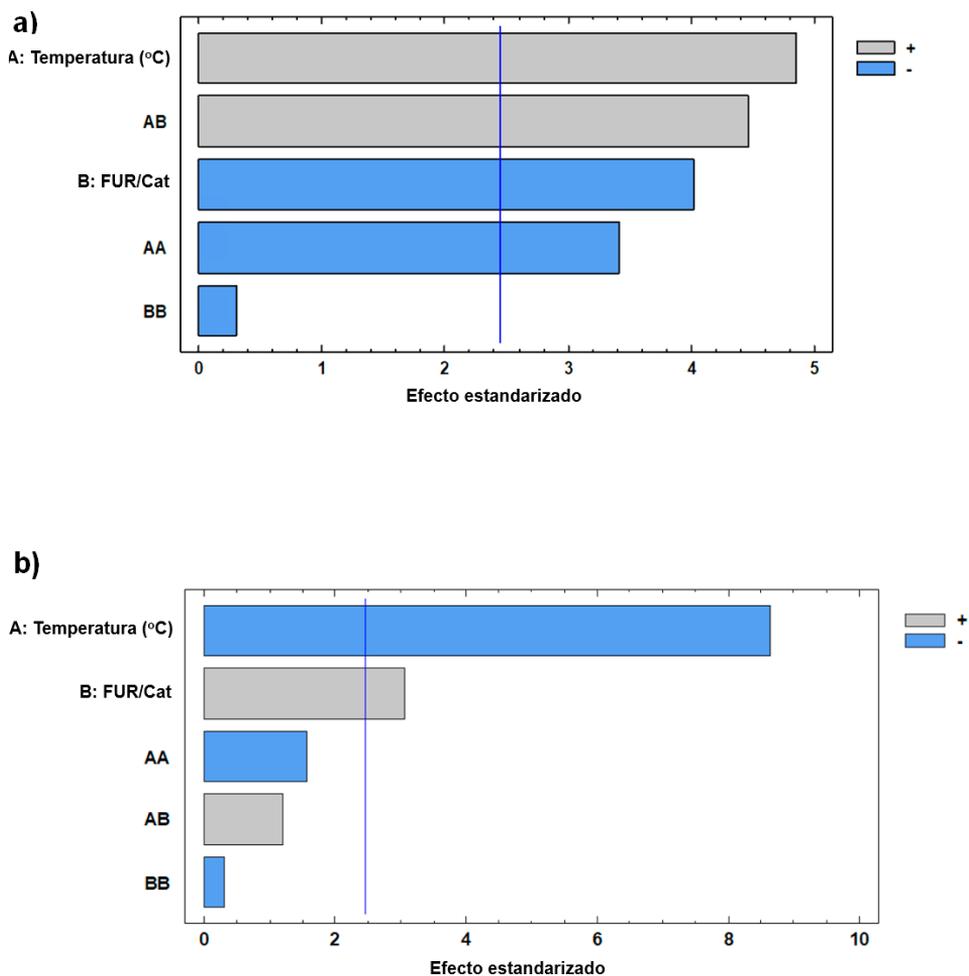


Figura 4.15. Diagramas de Pareto estandarizados para la conversión de FUR (a) y la selectividad de FuMe (b) sobre UiO-66[Zr]-FA. AA: efecto cuadrático de la temperatura; BB: efecto cuadrático de la relación FUR/Catalizador; AB: efecto cruzado de la interacción entre la temperatura y la relación FUR/Catalizador.

En el caso de la selectividad a FuMe (Ec. 14, *Figura 4.15b*), la temperatura se ha identificado como el mayor y único factor significativo, aportando principalmente un efecto negativo en esta variable respuesta. Adicionalmente, la tendencia lineal de la relación FUR/Catalizador muestra un efecto pequeño pero significativo en el valor de S_{FuMe} . Esto da como resultado la ausencia de curvatura en este modelo, permitiendo alcanzar valores máximos de selectividad (cercanos al 100%) para el mínimo valor estudiado de temperatura y la mayor relación FUR/Catalizador evaluada. Sin embargo, la maximización simultánea de X_{FUR} y S_{FuMe} se produce para valores bajos de la relación molar FUR/Catalizador.

Por tanto, de acuerdo con los modelos propuestos, las condiciones óptimas predichas se darían a una temperatura de 130°C y una relación molar FUR/Catalizador de 2, lo que daría lugar a una conversión $X_{FUR} = 99,4\%$ y una selectividad $S_{FuMe} = 100\%$. En conclusión, desde el punto de vista de alcanzar un proceso altamente activo y selectivo, se hace necesario operar a temperaturas moderadas para mantener un valor alto de la selectividad, a la vez que se debe ajustar la relación FUR/Catalizador a valores bajos para conseguir valores altos de conversión. Esto implica trabajar en condiciones diluidas de furfural.

4.2.3 ESTABILIDAD Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR UiO-66(Zr)-FA

En este último apartado del presente capítulo se analiza la estabilidad del catalizador y su capacidad de reutilización en varios ciclos catalíticos sucesivos. Este aspecto es de suma importancia para una aplicación real del catalizador en un proceso industrial. De forma general, los catalizadores heterogéneos presentan numerosas ventajas con respecto a sus contrapartidas homogéneas, como son un manejo y recuperación sencillos, y la capacidad de reutilización. Pero también es habitual que sufran procesos de desactivación que limitan dichas ventajas. Por ello, es necesario evaluar el comportamiento en este sentido del catalizador seleccionado como óptimo en los capítulos anteriores, el material UiO-66(Zr)-FA.

En primer lugar, se ha realizado un estudio de la posible lixiviación de especies activas del catalizador al medio de reacción, una de las causas habituales de desactivación de este tipo de catalizadores heterogéneos. Así, para poder analizar el potencial lixiviado de especies de zirconio en el medio de reacción, lo que implicaría la existencia de una contribución homogénea al efecto catalítico, se ha llevado a cabo un experimento de *filtrado en caliente*. En este experimento,

transcurrido un tiempo de reacción prefijado (con conversiones de furfural no completas), el catalizador es retirado del medio de reacción mediante un sencillo proceso de filtrado, y el medio de reacción separado del catalizador es devuelto al reactor para continuar con el proceso de reacción a la temperatura seleccionada. En la **Figura 4.16** se comparan los resultados obtenidos para el experimento de filtrado en caliente (en el que se ha retirado el catalizador a las 2h) y un experimento en las mismas condiciones (sin retirar el catalizador a las 2h). Se observa claramente que la reacción no sigue progresando al eliminar el catalizador por filtración, por lo que se descarta una contribución catalítica homogénea por efecto de algún tipo de especie de Zr disuelta en el medio de reacción. Esto es un indicio de la estabilidad de las especies catalíticamente activas del material UiO-66(Zr)-FA, es decir los hidroxilos μ_3 -OH asociados a los clústeres de Zr_6 , tal como se ha discutido en apartados anteriores.

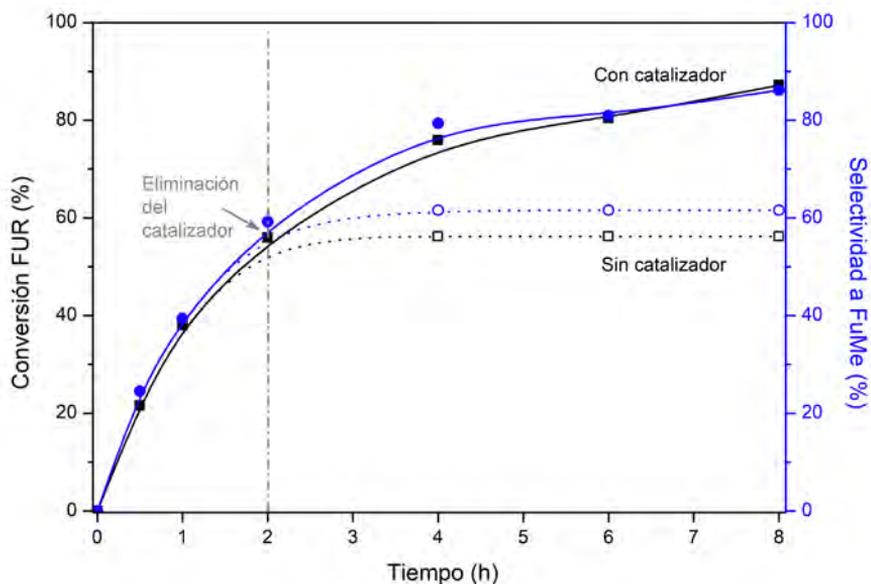


Figura 4.16. Experimento de filtrado en caliente del UiO-66(Zr)-FA. El catalizador se retira tras 2h y se hace continuar la reacción sin catalizador (líneas punteadas). Con fines comparativos se muestra la misma reacción llevada a cabo sin retirar el catalizador (líneas sólidas). Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, relación másica FUR/Catalizador = 10 y relación molar MIBK/FUR = 4.

Por otra parte, se ha evaluado la reutilización del catalizador UiO-66(Zr)-FA en una serie de experimentos de 1h de duración en 6 ciclos catalíticos consecutivos. La elección de este tiempo de reacción tan corto ha sido motivada por el ánimo de mantener valores de conversión baja, evitando la saturación de la reacción, lo que podría dar lugar a conclusiones erróneas sobre el comportamiento del catalizador. Tal como se ha comentado anteriormente, el furfural es la principal causa potencial de desactivación debido a la aparición de reacciones secundarias del mismo, por lo que se ha decidido evaluar estos ciclos para dos niveles distintos de concentración de furfural (relación molar FUR/Catalizador = 2 y 10). Tras cada reacción llevada a cabo, el catalizador es recogido mediante un proceso de filtrado, se lava con acetona y se vuelve a cargar directamente en el reactor para una nueva reacción catalítica, sin aplicar ningún tratamiento regenerativo adicional.

La *Figura 4.17* muestra los resultados para las variables X_{FUR} y S_{FuMe} (Reacciones R30-R41 del Procedimiento de Reacción). Como se puede apreciar, bajo estas condiciones de reacción, el primer uso del catalizador UiO-66(Zr)-FA no es capaz de alcanzar la conversión total ($X_{FUR} = 92\%$ y 38% para los valores 2 y 10 de la relación FUR/Cat, respectivamente). Sin embargo, existe un claro efecto de desactivación tras cada nuevo uso del catalizador, evidenciado por la progresiva caída de los valores de conversión del furfural. Cabe destacar que la selectividad a FuMe no parece verse alterada, permaneciendo en valores altos a pesar de la caída de la conversión de furfural. Como puede observarse, este efecto es particularmente pronunciado para el mayor nivel estudiado de la relación FUR/Catalizador (10), lo que indica que la principal causa de desactivación en el sistema está estrechamente relacionada con la presencia de furfural en concentraciones altas. Estos datos indican que es necesario trabajar con bajas relaciones de furfural/catalizador para minimizar el fenómeno de desactivación.

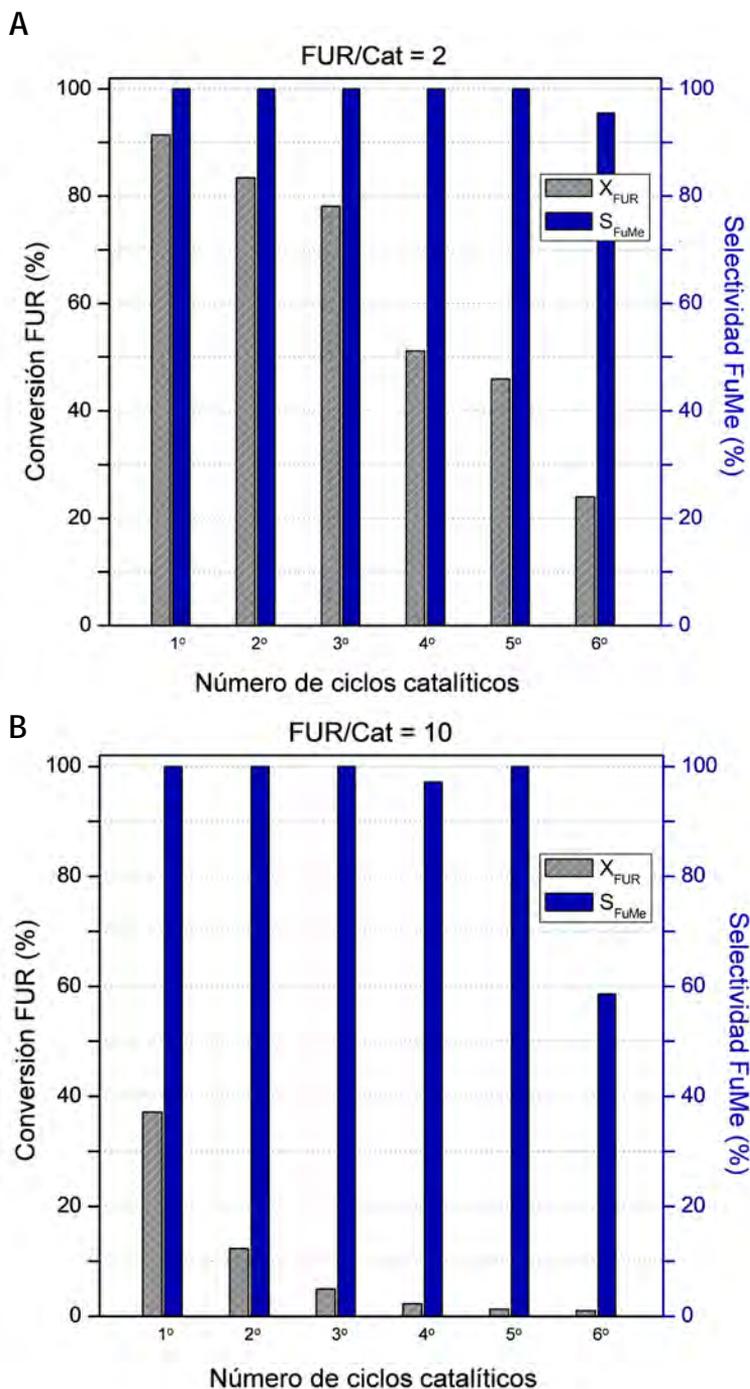
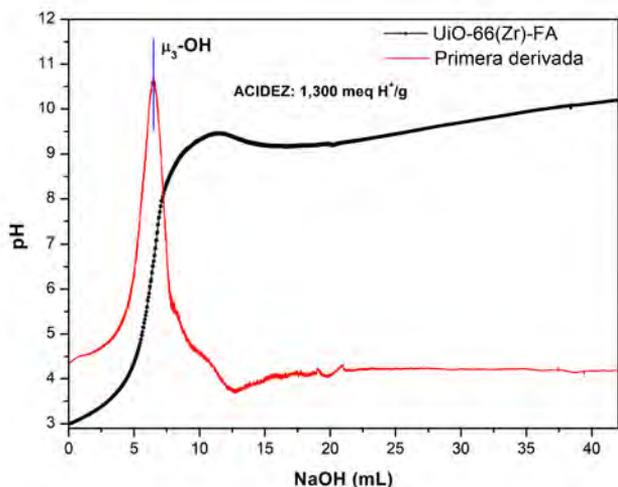


Figura 4.17. Reutilización del catalizador UiO-66(Zr)-FA en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe en dos niveles de la relación másica FUR/Cat, 2 (a) y 10 (b). Condiciones de reacción: tiempo = 1 h, temperatura = 130°C y relación molar MIBK/FUR = 4.

A continuación, se caracterizaron los catalizadores empleados para evaluar sus propiedades tras reacción y poder confirmar la causa de desactivación. Para ello, se recuperaron los catalizadores tras 6 usos en reacción (para ambas relaciones FUR/Catalizador), y se volvió a evaluar la acidez mediante un ensayo de valoración ácido-base por retroceso iniciando a pH = 3. Como se muestra en la *Figura 4.18*, existe una clara reducción de la acidez relacionada con los centros activos $\mu_3\text{-OH}$ en ambos catalizadores tras los experimentos de reutilización, descendiendo hasta valores de 1,30 y 1,27 meqH⁺/g (desde un valor de 3,05 meqH⁺/g para el catalizador fresco). Este decaimiento puede ser atribuido al bloqueo de los centros activos por depósitos orgánicos procedentes de reacciones secundarias del furfural.

A



B

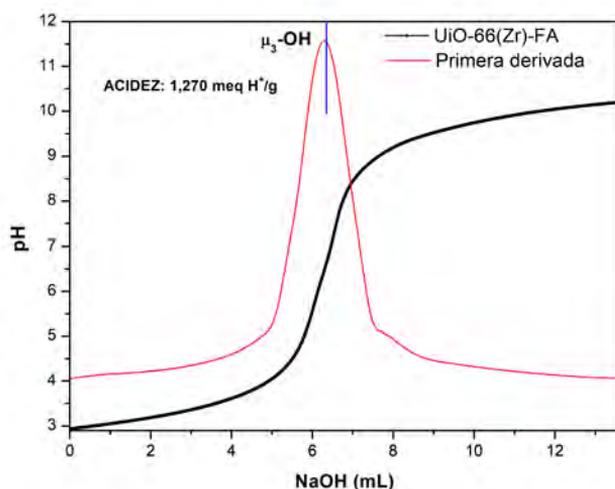


Figura 4.18. Curvas de valoración ácido-base por retroceso correspondientes al UiO-66(Zr)-FA tras 6 usos consecutivos en reacción para los valores de la relación molar FUR/Catalizador [a] = 2 y [b] = 10. Condiciones de reacción: tiempo = 1 h, temperatura = 130°C y relación molar MIBK/FUR = 4.

Del mismo modo, para evaluar si se producen alteraciones en la estructura cristalina del material, se ha llevado a cabo un análisis de difracción de rayos X, en este caso de una muestra de catalizador tras 3 usos en reacción a la mayor concentración de furfural (FUR/Cat =10). La **Figura 4.19** evidencia que la estructura cristalina del material MOF se preserva, indicando un alto grado de estabilidad de la estructura UiO-66, incluso tras haber sido modificada por la introducción de defectos.

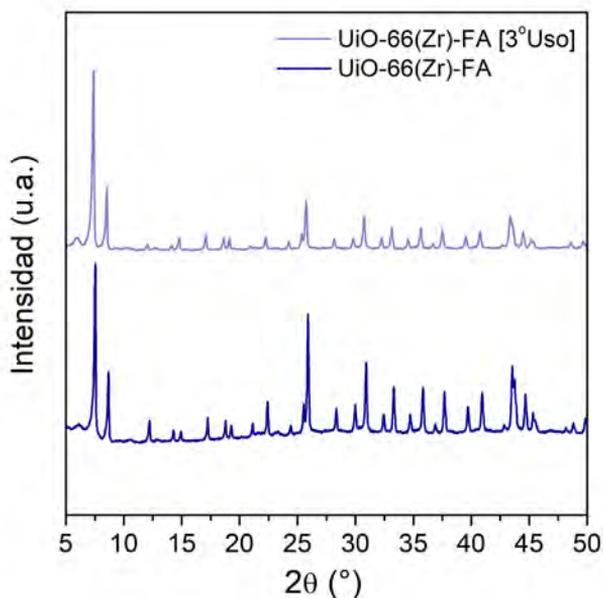


Figura 4.19. Difractogramas de rayos X del catalizador UiO-66(Zr)-FA fresco y tras 3 usos consecutivos en reacción a 130°C (FUR/Cat = 10, MIBK/FUR = 4).

4.2.4 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

En el presente capítulo se ha abordado el estudio del efecto de las condiciones de reacción en la producción de FuMe con el catalizador UiO-66(Zr)-FA, tanto desde un punto de vista cinético como de optimización. Como resultado, se ha demostrado que bajo las condiciones de reacción optimizadas (130 °C; 4 h; FUR/Catalizador = 2; MIBK/FUR = 4) es posible alcanzar una conversión de FUR y una selectividad a FuMe prácticamente totales (~100%).

Por otro lado, el estudio de estabilidad y reutilización del catalizador ha demostrado que el UiO-66(Zr)-FA se desactiva progresivamente tras sucesivas reacciones catalíticas bajo las condiciones ensayadas, desactivación que muestra una fuerte dependencia de la concentración de furfural. Esta desactivación se atribuye a la formación de depósitos orgánicos procedentes de las reacciones secundarias del furfural, probablemente de tipo policíclico. Dichos residuos se dan en concentraciones pequeñas, en vista de la alta selectividad mostrada por el catalizador hacia la formación de FuMe, sin embargo, esa ínfima concentración parece suficiente para adsorberse fuertemente a la superficie del catalizador, bloqueando los centros activos y desactivando progresivamente su actividad.

Como se ha demostrado anteriormente (*Sección 4.1* de la presente Tesis Doctoral), la mejora de la actividad catalítica para la condensación aldólica entre FUR y MIBK viene determinada por el incremento de la accesibilidad de dichos reactivos a los centros catalíticos de la estructura MOF UiO-66(Zr), producida tras una modulación durante la síntesis en presencia de ácido fórmico. Esta modulación permite introducir defectos estructurales (de tipo pérdida de ligando y pérdida de nodo), con lo que se consigue aumentar el tamaño de poro de la estructura UiO-66. Sin embargo, el ácido fórmico no es el único modulador que puede utilizarse para este fin, ni la concentración a la que se ha empleado ha sido optimizada. Por ello, en el siguiente capítulo se va a profundizar en el estudio del uso de moduladores de la estructura UiO-66, variando también las cantidades empleadas.

4.3 POTENCIACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL MOF UiO-66(Zr) A TRAVÉS DEL USO DE MODULADORES DURANTE LA SÍNTESIS

Una vez demostrada en capítulos anteriores la elevada actividad de los materiales MOF con estructura UiO-66(Zr) en la condensación aldólica de furfural y MIBK, en el presente capítulo se va a proceder a profundizar en el estudio de la mejora de las propiedades de este tipo de catalizadores mediante la introducción de moduladores durante su síntesis. Dichos moduladores interfieren en el proceso de conformación de la red cristalina metalorgánica, dando lugar a la aparición de defectos y porosidad secundaria, de elevado interés en aplicaciones catalíticas.

Así, atendiendo a la unión que se produce entre los centros de coordinación cuboctaédricos del zirconio y el ligando BDC durante la formación de la estructura MOF UiO-66(Zr), es posible provocar un proceso de unión competitiva por adición de otro ácido que compita con el ácido tereftálico (que da lugar al ligando BDC) por la unión con el centro de coordinación del nodo metálico de zirconio. En el proceso tradicional de generación del MOF UiO-66(Zr), el zirconio se agrupa en nodos cuboctaédricos (*Figura 1.24*), en cada uno de sus 6 vértices se coordina un zirconio que intercambia electrones con uno de los ácidos carboxílicos presentes en el ligando BDC (nucleación). Al tratarse el BDC de un ácido dicarboxílico, aún queda libre un segundo ácido carboxílico para anclarse a otro vértice de un nuevo nodo de zirconio, generando así el crecimiento de la estructura MOF (*Figura 1.24*). Si se aumenta la concentración de la sal precursora de zirconio y del ligando en la disolución, se aumenta la probabilidad de interacción entre ligando y centro metálico, dando lugar a la aparición de defectos en la estructura derivados del rápido crecimiento de la misma hasta dar lugar a un gel.

Para generar alteraciones controladas en las propiedades finales de la estructura MOF se pueden añadir ácidos con un solo punto de anclaje a los centros de coordinación, de manera que una vez unidos al nodo metálico imposibilitan la unión de otro nodo en el extremo opuesto, a estos ácidos que generan una unión competitiva con el ligando BDC se les denomina moduladores. En función de la cantidad de modulador añadida y de la fuerza ácida del mismo se pueden alterar las propiedades estructurales del MOF resultante. Si se excede de una determinada cantidad crítica (diferente para cada modulador), los nodos quedan completamente inhibidos para continuar la fase de crecimiento y la estructura MOF no llega a formarse, tal y como se describe esquemáticamente en la *Figura 4.20*.

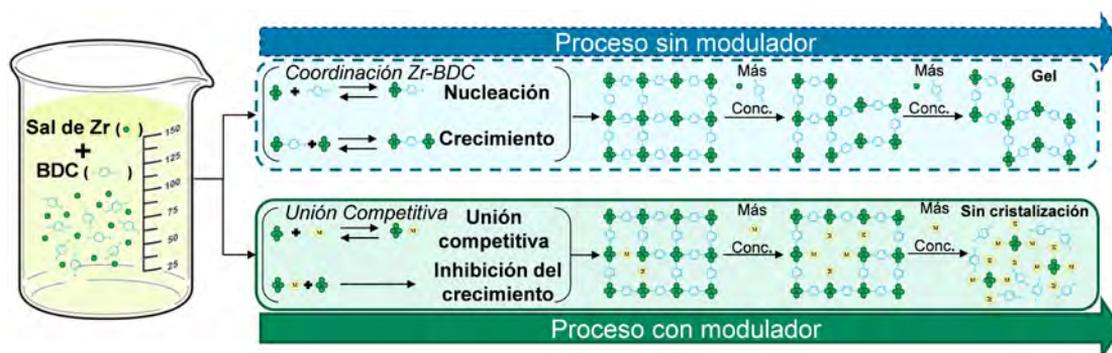
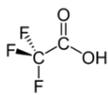
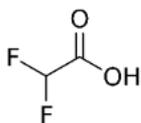
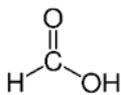
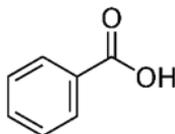
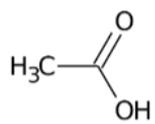


Figura 4.20. Esquema del proceso de síntesis del MOF UiO-66(Zr) en ausencia y en presencia de modificador en el medio de síntesis.

En el capítulo anterior se sintetizó la estructura MOF UiO-66(Zr) modulada con un 20% (en volumen) de ácido fórmico, tal y como se describía en la referencia de Cliffe y col. [199], y se estudió su uso en diferentes condiciones en la reacción condensación aldólica entre furfural y MIBK. Como continuación, en el presente capítulo de la Tesis Doctoral se va a profundizar en el uso de este tipo de moduladores.

En primer lugar, se ha realizado un estudio bibliográfico de los distintos moduladores publicados para la síntesis del UiO-66(Zr), así como de las proporciones de los mismos utilizadas en el medio de síntesis (habitualmente expresadas como un porcentaje en volumen en la mezcla con el disolvente de síntesis, la dimetilformamida o DMF).

Tabla 4.5. Datos bibliográficos de moduladores utilizados para modificar la síntesis del MOF UiO-66[Zr].

Modulador	Vol. Mod (mL)	Vol. DMF (mL)	% Mod (vol.)	Mod/DMF (%)	Mod./DMF (molar)	pKa	Ref.
Ácido clorhídrico (HCl)	1,40	40	3,4	3,5	0,033	-6,3	[223]
Ácido trifluoroacético (C ₂ HF ₃ O ₂) 	1,71	100	1,7	1,7	0,017	0,23	[224]
	3,43	100	3,3	3,4	0,034	0,23	[224]
	0,57	10	5,4	5,7	0,057	0,23	[225]
	10,27	100	9,3	10,3	0,103	0,23	[224]
	1,09	10	9,8	10,9	0,109	0,23	[225]
Ácido difluoroacético (C ₂ H ₂ F ₂ O ₂) 	1,40	100	1,4	1,4	0,017	1,13	[224]
	2,80	100	2,7	2,8	0,034	1,13	[224]
	8,38	100	7,7	8,4	0,101	1,13	[224]
	0,28	10	2,7	2,8	0,033	1,13	[225]
	1,02	10	9,2	10,2	0,123	1,13	[225]
Ácido fórmico (CH ₂ O ₂) 	0,84	100	0,8	0,8	0,016	3,75	[224]
	1,68	100	1,6	1,7	0,033	3,75	[224]
	0,80	20	3,8	4	0,078	3,75	[223]
	5,03	100	4,8	5	0,098	3,75	[224]
	13,96	100	12,3	14	0,272	3,75	[224]
	1,67	10	14,3	16,7	0,325	3,75	[225]
	1,00	5	20,0	25,0	0,487	3,75	[199]
	5,92	10	37,2	59,2	1,154	3,75	[225]
	Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) 	0,46	18	2,5	2,6	0,021	4,20
69,36		1850	3,6	3,7	0,030	4,20	[227]
0,93		18	4,9	5,1	0,041	4,20	[226]
2,27		32	6,6	7,1	0,057	4,20	[223]
1,39		18	7,2	7,7	0,062	4,20	[226]
1,85		18	9,3	10,3	0,082	4,20	[226]
Ácido acético (C ₂ H ₄ O ₂) 	1,60	20	7,4	8	0,107	4,76	[223]
	1,00	45	2,2	2,2	0,030	4,76	[228]
	2,00	45	4,3	4,4	0,060	4,76	[225]
	5,00	45	10,0	11,1	0,149	4,76	[225]
	1,11	10	10,0	11,1	0,149	4,76	[225]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se desprende de la información incluida en la *Tabla 4.5*, la estructura MOF UiO-66(Zr) ha sido alterada utilizando una amplia variedad de moduladores, principalmente ácidos orgánicos de tipo carboxílico, y en distintas concentraciones. Respecto al mecanismo de actuación de estos moduladores en el proceso de formación del MOF durante su síntesis, se han reportado dos posibles vías:

- **Moduladores de coordinación:** ácidos monocarboxílicos conectados a una cadena de carbono con la fórmula R-COOH; donde R puede ser un hidrógeno (ácido fórmico) o un grupo alquilo o haloalquilo (p.ej. -CF₃, ácido trifluoroacético), que compiten con el ligando orgánico (BDC) para la coordinación de grupos, permitiendo un mayor crecimiento de cristales al disminuir la velocidad de precipitación.
- **Modulación de protonación:** ácido inorgánico fuerte, como el ácido clorhídrico, que ralentiza la velocidad de precipitación inhibiendo la disociación de H₂BDC a BDC.

No obstante, no existe un estudio riguroso que relacione el tipo y la cantidad de modulador con las propiedades catalíticas de los materiales resultantes en reacciones de condensación aldólica. Por tanto, en este capítulo se abordará dicho estudio.

4.3.1 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE MODULADORES DE DIFERENTE NATURALEZA ÁCIDA EN LA SÍNTESIS DEL UiO-66(Zr)

Con la intención de observar la influencia de varios moduladores en función de su carácter ácido en la presente Tesis Doctoral se han seleccionado el ácido trifluoroacético (TFA) y el ácido fórmico (FA) para modular la síntesis del MOF UiO-66(Zr) en diferentes concentraciones. Se han seleccionado estos dos moduladores en base a los estudios previos publicados (*Tabla 4.5*), por ser ambos de naturaleza orgánica, pero con valores claramente diferenciados de pKa. Cabe mencionar que se ha evitado el uso de ácidos inorgánicos fuertes (como el HCl) por sus desventajas desde el punto de vista del manejo, alta volatilidad y posibles efectos colaterales derivados de su fuerza ácida.

Cada uno de los dos moduladores seleccionados (FA y TFA) ha sido probado en distintas relaciones Modulador:DMF para estudiar los efectos de dicho modulador en las propiedades estructurales y texturales del material MOF resultante, así como el efecto en sus propiedades catalíticas para la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK (poniendo el foco en los valores de conversión de furfural y selectividad a FuMe).

Un modulador con un valor de pKa bajo es más fácil que se desprotona, lo que hace que la concentración del modulador desprotonado en el medio de síntesis sea superior, por lo que aumenta la probabilidad de generar un mayor número de defectos. Sin embargo, un problema asociado es que el enlace Zr-[modulador] es más débil que el enlace con un modulador con un pKa más alto. Por ello, se ha considerado de interés evaluar moduladores similares (naturaleza carboxílica) pero nivel distinto de pKa (0,23 para el TFA frente a 3,75 para el FA), lo que proporcionará un conocimiento más profundo de su influencia en la estructura y propiedades del catalizador generado.

4.3.1.1 Caracterización de los materiales sintetizados

Una vez preparadas las dos series de materiales mediante el uso de moduladores, tal como se ha descrito en el apartado de Procedimiento Experimental, se ha procedido a su caracterización físico-química para comprender mejor la relación existente entre la concentración de modulador presente en la síntesis y el rendimiento catalítico. Se procede en primer lugar a estudiar las propiedades texturales de los MOFs generados.

Desde el punto de vista estructural, se ha estudiado en primer lugar la cristalinidad del MOF a través de difracción de rayos X. En la *Figura 4.21* se incluyen los difractogramas de alto ángulo de las dos series de materiales (con FA y TFA como moduladores en diferentes proporciones). También se ha incorporado a modo de referencia el patrón de difracción correspondiente al material MOF UiO-66(Zr) sintetizado en ausencia de moduladores.

Como se observa en la figura, todos los UiO-66(Zr) sintetizados muestran cristalinidad, identificándose en los respectivos difractogramas los picos correspondientes a los ángulos de $7,2^\circ$, $8,5^\circ$, $14,1^\circ$, $14,7^\circ$ y $25,5^\circ$. Estas señales de difracción se corresponden con los planos cristalinos (111), (200), (311), (222) y (600), respectivamente, de la estructura UiO-66, por lo que se corrobora la formación de la misma en todos los casos [229].

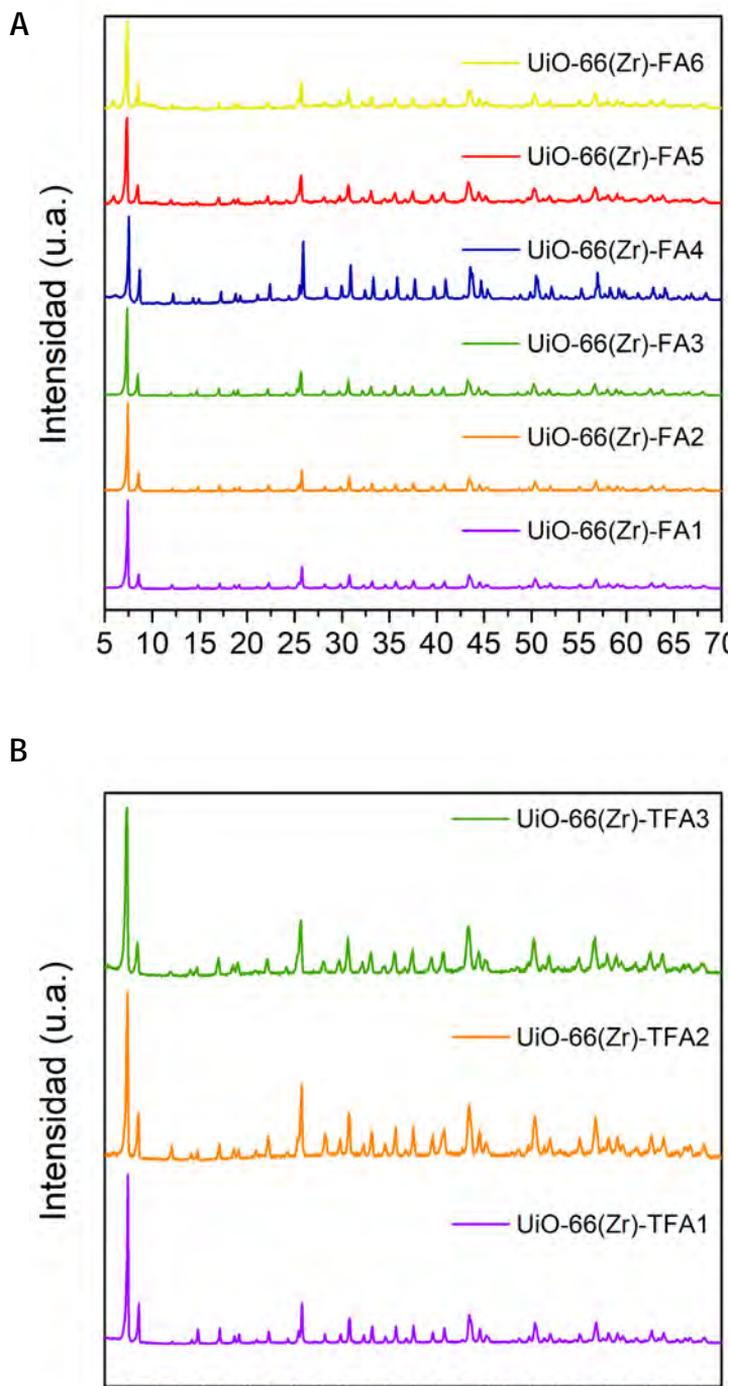


Figura 4.21. Difractogramas de rayos-X de alto ángulo correspondientes a los materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con a) FA y b) TFA.

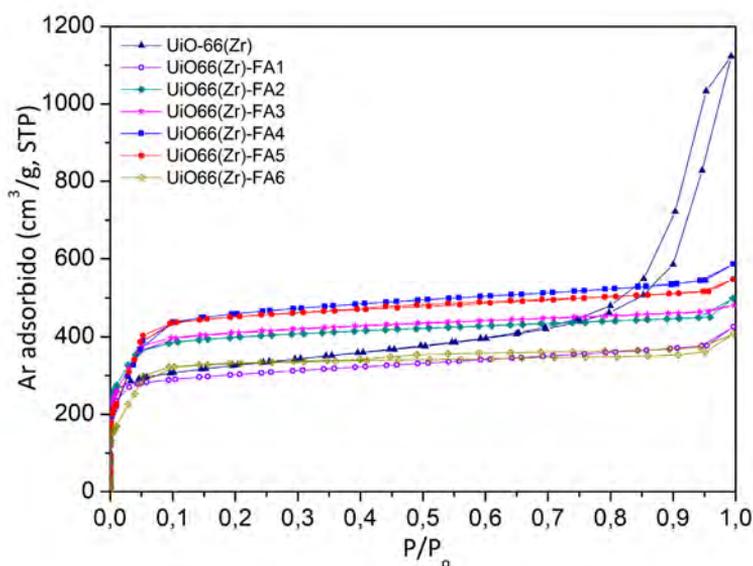
Por otra parte, si bien la cristalinidad no parece haberse visto afectada, las propiedades texturales sí pueden variar significativamente al utilizar los moduladores, tal como se ha evidenciado en el capítulo anterior con el uso del ácido fórmico al 20%. Así, un parámetro que puede establecer diferencias en la actividad catalítica de los MOFs es la superficie BET disponible que, en una estructura con sus centros activos homogéneamente distribuidos en su superficie, resultará en una mayor disponibilidad de los mismos. Debido a la naturaleza altamente microporosa del MOF UiO-66(Zr), se decide llevar a cabo este análisis a través de isothermas de adsorción y desorción con argón en lugar de nitrógeno, gas más indicado para la medida de microporosidad.

Tabla 4.6. Propiedades texturales correspondientes a los catalizadores MOF UiO-66(Zr) modulados con TFA y FA, y el MOF sin modular.

Catalizador	Área BET (m ² ·g ⁻¹) ^a	Vp ^b (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p ^c (Å)
Sin Modulador			
UiO-66(Zr)	1080	1,10	5-10
Ácido trifluoroacético como modulador			
UiO-66(Zr)-TFA1	1386	0,62	5-11, 15-20
UiO-66(Zr)-TFA2	1489	0,62	5-11, 15-20
UiO-66(Zr)-TFA3	1618	0,68	5-23
Ácido fórmico como modulador			
UiO-66(Zr)-FA1	1056	0,48	5-10, 15-19
UiO-66(Zr)-FA2	1415	0,57	4-7, 12-19
UiO-66(Zr)-FA3	1415	0,59	6-11, 15-23
UiO-66(Zr)-FA4	1658	0,69	4-7, 13-22
UiO-66(Zr)-FA5	1625	0,66	4-7, 13-20
UiO-66(Zr)-FA6	1203	0,46	5-11, 16-24

^a Área BET calculada a través de la rama de adsorción de la isoterma de argón. ^b Volumen de poro calculado a P/P₀ = 0.975. ^c Tamaño de poro medio obtenido por el método BJH.

A



B

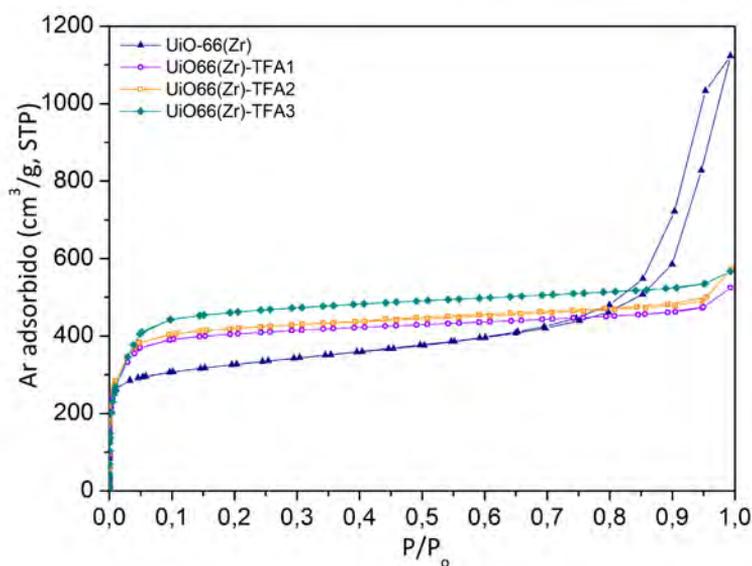


Figura 4.22. Isotermas de adsorción-desorción de argón correspondientes a los catalizadores MOF UiO-66[Zr] modulados con a) FA, b) TFA.

Es posible advertir diferencias en la distribución de tamaños de poro, algo superior en los catalizadores sintetizados con TFA, mientras que la doble porosidad observada en los catalizadores modulados con FA puede ser atribuida a la persistencia de

gran parte de estructura original del UiO-66(Zr) cuya porosidad característica se encuentra en el rango de los 4-7 Å, mientras que la porosidad en el rango de los 15-22 Å se atribuye a los defectos por pérdida de nodos. Estas pérdidas de nodos vienen acompañadas de una pérdida proporcional de ligandos, lo que facilita la accesibilidad a los centros ácidos

Tal y como aparece en la *Tabla 4.6*, se mantiene la afirmación de que el valor máximo del área BET de cada serie de moduladores determina el catalizador con mayor actividad catalítica. Para estudiar mejor el proceso que desencadena dicho aumento de la actividad catalítica se recurre al estudio de la porosidad generada por el efecto de los moduladores en los materiales MOF UiO-66(Zr) sintetizados.

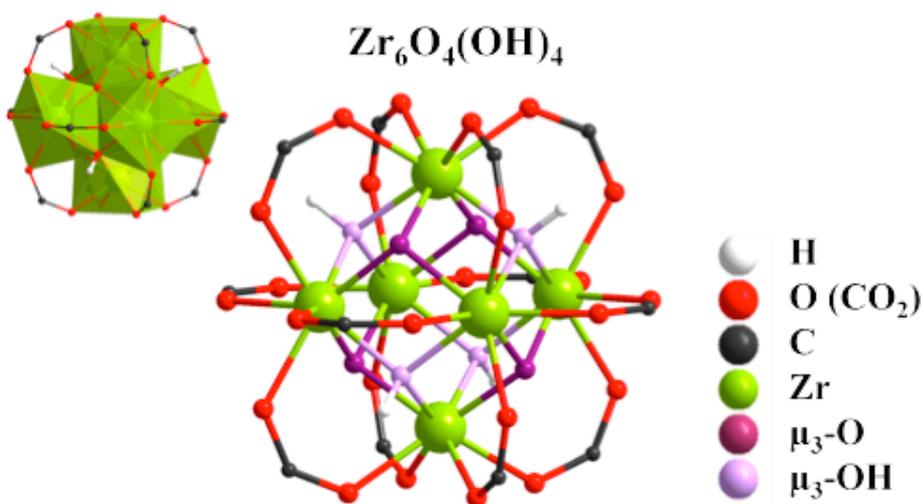


Figura 4.23. Posición de los centros ácidos μ_3 -OH y μ_3 -O en los nodos del MOF UiO-66(Zr).

Si se atiende a la distribución de la porosidad se observa que en el UiO-66(Zr) sin modular, la porosidad característica se extiende a lo largo de zona comprendida entre los 5 a los 10 Å. Si se analiza la evolución de esta porosidad tras la adición de ácidos como moduladores, como en el caso del FA (*Figura 4.24a*), se puede observar una tendencia a la disminución de la porosidad en dicho rango a medida que se aumenta la relación [Modulador]/DMF en síntesis. Lo mismo ocurre para el caso del TFA (*Figura 4.24b*). Por otro lado, a medida que se produce esta disminución, se puede observar un aumento en la porosidad distribuida en la franja

entre los 15 y los 20 Å y, en menor medida, en la franja 20-25 Å, que aumenta al incrementarse el porcentaje de modulador añadido, tal como se observa en la serie de materiales con FA.

De tal manera que, en función de la cantidad y fortaleza ácida (pKa) del modulador empleado, es posible controlar la porosidad obtenida en el MOF UiO-66(Zr) resultante y, por tanto, establecer una nueva clase de MOFs de tipo UiO-66(Zr) en los que se ha generado una porosidad jerarquizada. De este modo, se pueden ajustar las propiedades texturales de este tipo de materiales para adaptarse a las necesidades catalíticas de la reacción estudiada.

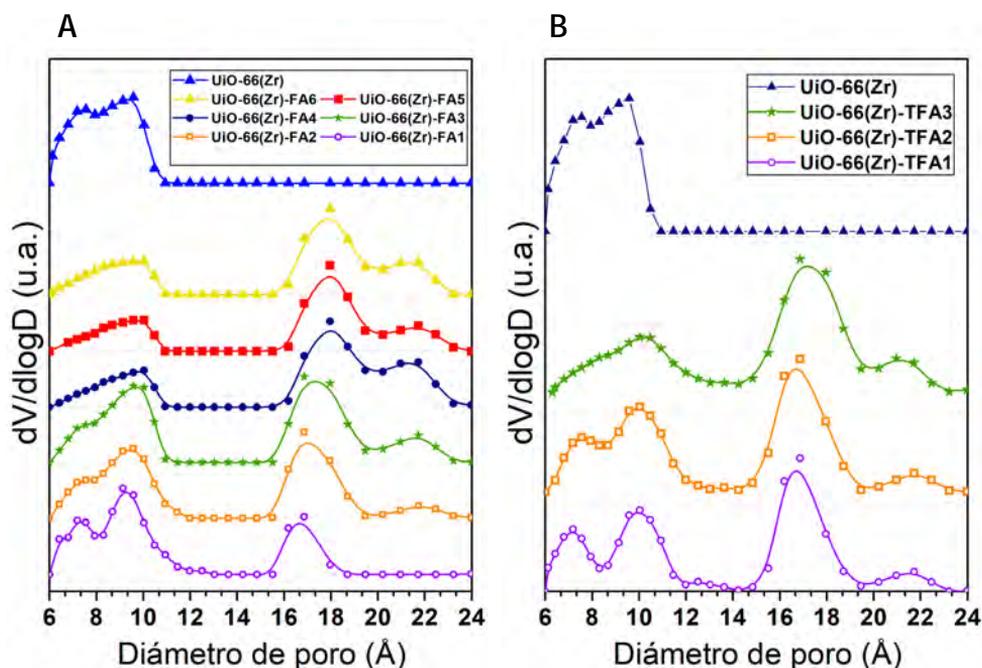


Figura 4.24. Distribución de tamaños de poro correspondiente a los catalizadores MOF UiO-66(Zr) modulados con: a) FA, b) TFA. Con fines comparativos se incluye el MOF UiO-66(Zr) sin modular.

Además de las propiedades estructurales y texturales de los materiales sintetizados, es importante conocer sus propiedades ácidas, ya que van a determinar la naturaleza y cantidad de centros activos para la reacción de condensación aldólica. Por ello, para estudiar con mayor detenimiento la acidez del material MOF resultante de la adición de las distintas proporciones de modulador, se ha propuesto el uso de una

curva de valoración ácido-base por retroceso, comenzando en pH=3, con NaOH al 0,01M [226], con la intención de determinar la evolución de la acidez Brønsted débil, asociada a los clústeres de Zr_6 , cuya unión genera centros activos de tipo μ_3 -OH que resultan mucho más accesibles en el MOF con defectos respecto a la adición de modulador (*Figura 4.23*).

A continuación, se presentan las curvas de valoración por retroceso, con inicio en pH=3, correspondientes a los materiales UiO-66(Zr) modificados con FA y TFA. Cabe observar que, el máximo de la derivada indica la capacidad ácida del material (cantidad máxima de protones intercambiados). De esta manera se recogen las capacidades ácidas de los distintos catalizadores en la siguiente tabla (*Tabla 4.7*).

Tabla 4.7. Datos de capacidad ácida obtenida por curva de valoración ácido-base por retroceso, con NaOH=0,01M comenzando en pH=3, para materiales UiO-66(Zr) sintetizados en presencia de FA y TFA como agentes moduladores.

Catalizador	Capacidad ácida (mmolH ⁺ /g)
Sin Modulador	
UiO-66(Zr)	1,47
Ácido fórmico como modulador	
UiO-66(Zr)-FA1	1,58
UiO-66(Zr)-FA2	2,14
UiO-66(Zr)-FA3	3,01
UiO-66(Zr)-FA4	3,05
UiO-66(Zr)-FA5	3,79
UiO-66(Zr)-FA6	5,08
Ácido trifluoroacético como modulador	
UiO-66(Zr)-TFA1	1,13
UiO-66(Zr)-TFA2	1,74
UiO-66(Zr)-TFA3	2,55

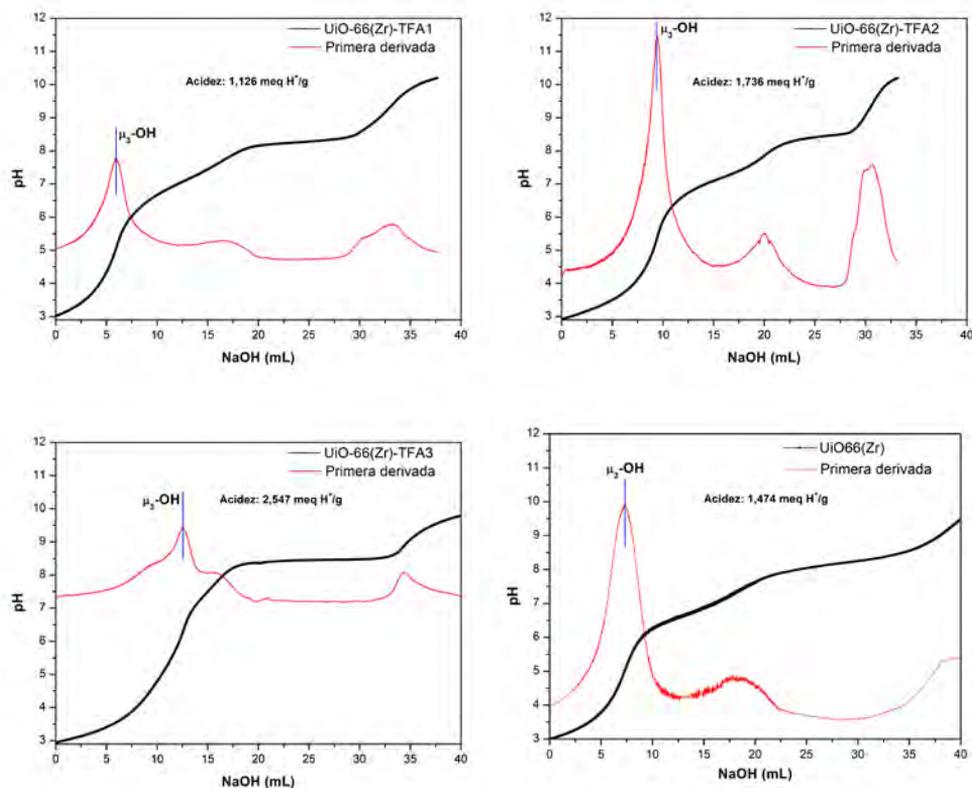


Figura 4.25. Curvas de valoración ácido-base por retroceso, comenzando en pH=3, para la serie de materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con TFA y el MOF UiO66(Zr) como referencia.

Como se puede apreciar en la **Tabla 4.7**, se observa una tendencia creciente en los valores de acidez para los materiales MOF a medida que se añade mayor cantidad de modulador en síntesis, dentro de cada una de las series ensayadas. Esta observación se corresponde directamente con el aumento de la presencia de grupos $\mu_3\text{-OH}$, que es el grupo característico del clúster de Zr_6 , más accesible a medida que se aumenta la relación [Mod]/DMF (por tanto, capaz de dotar de mayor acidez a la estructura MOF) debido a la sustitución del enlace $\text{Zr}_6\text{-BDC}$ por el enlace $\text{Zr}_6\text{-[Modulador]}$.

Para el caso del ácido fórmico (**Figura 4.26**), el valor en el que se produce el cambio brusco de pH, es decir, en el que todas las posiciones ácidas débiles de Brønsted correspondientes los clústeres de Zr_6 han sido sustituidas con aniones OH^- , se desplaza a valores mayores de la valoración a medida que se aumenta la relación [Mod]/DMF. Es decir, que cuanto más accesibles se encuentran los

clústeres de Zr_6 , debido a los defectos de ligando y de nodo introducidos en la síntesis, mayor acidez disponible adquiere el MOF resultante. En el caso de la serie de catalizadores modulados con TFA, se observan igualmente valores de acidez crecientes (Figura 4.25). Cabe destacar que no se han podido preparar materiales con mayor proporción de TFA en síntesis debido a la no formación del material MOF. Por ello no se alcanzan valores de acidez similares a los arrojados por los catalizadores UiO-66(Zr)-FA4, UiO-66(Zr)-FA5 y UiO-66(Zr)-FA6.

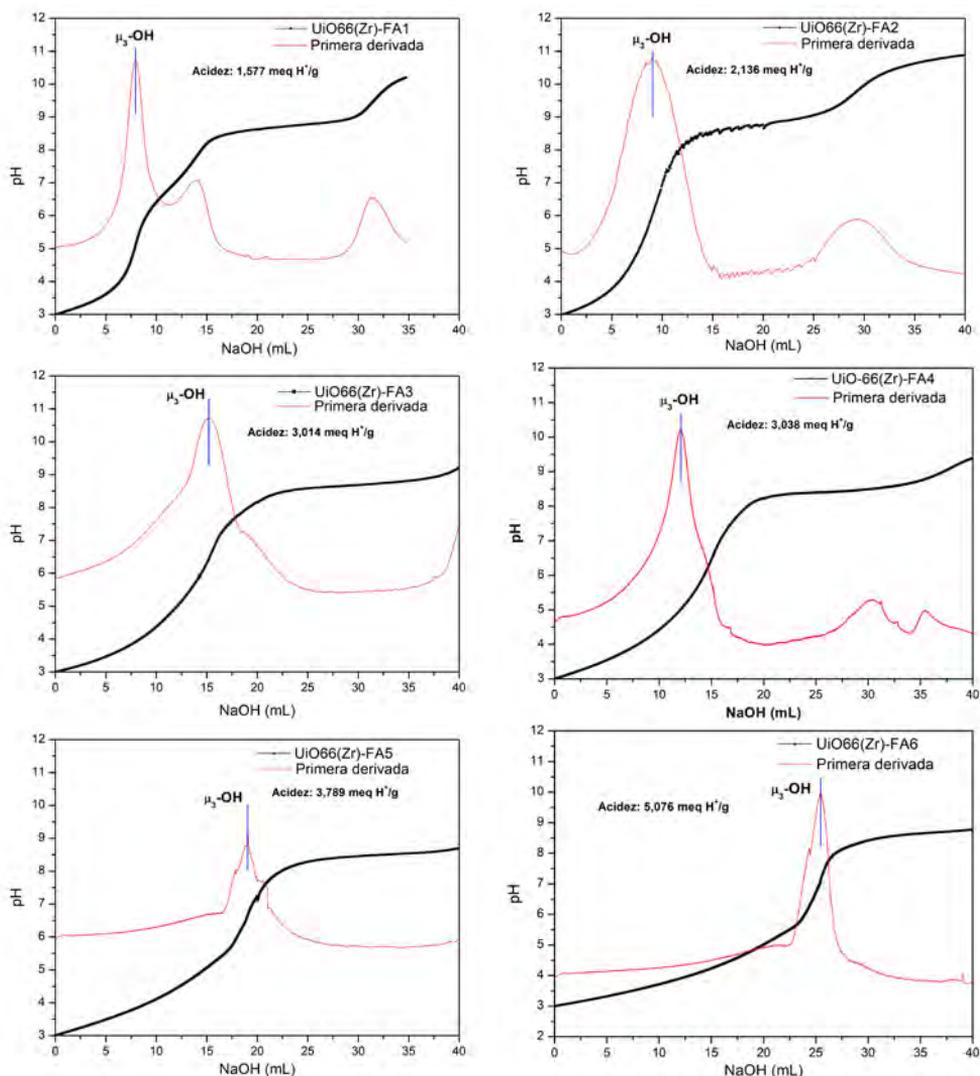


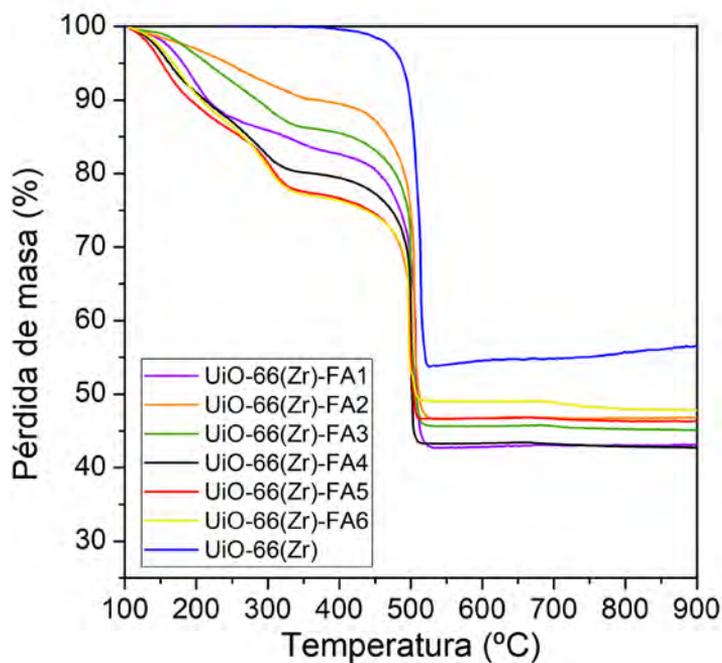
Figura 4.26. Curvas de valoración ácido-base por retroceso, comenzando en pH=3, para los materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con FA.

Para evaluar el efecto del zirconio disponible en el material final, y poder relacionarlo con la cantidad de modulador añadido, se recurre al análisis termogravimétrico (TGA). Mediante TGA se puede determinar el % de residuo final, que tras el calentamiento del material MOF en contacto con el aire hasta una temperatura de 900 °C se supone que está constituido por óxido de zirconio (ZrO_2). Para eliminar las posibles interferencias que pudiera causar el agua ambiente adsorbida en los poros del material, los análisis de TGA se han calculado a partir de los 100°C. De este modo, se han analizado ambas series de materiales mediante termogravimetría y la *Figura 4.27* incluye los resultados.

Cabe destacar que, atendiendo a los termogramas representados en la figura, el descenso observado en el UiO-66(Zr) no se produce de una manera brusca en ninguna de las series estudiadas. Por el contrario, se observa un descenso en dos etapas claramente diferenciadas. La primera etapa de pérdida de masa se produce desde los 200 °C hasta los 350°C y corresponde a la pérdida del modulador coordinado con los nodos de zirconio, con un solo punto de unión. Se observa que a medida que se aumenta la relación [Mod]/DMF, la pérdida de masa es superior debido a este fenómeno. Comparando ambas series de materiales, la descomposición de ácido fórmico anclado a la red cristalina se da a una temperatura más baja (250-350°C) que la equivalente del ácido trifluoroacético (350-400°C).

La segunda etapa transcurre entre los 350°C y los 425°C y se corresponde con la pérdida del ácido carboxílico coordinado con dos nodos de zirconio. Este último descenso es el único que se observa en el material sin modular.

A



B

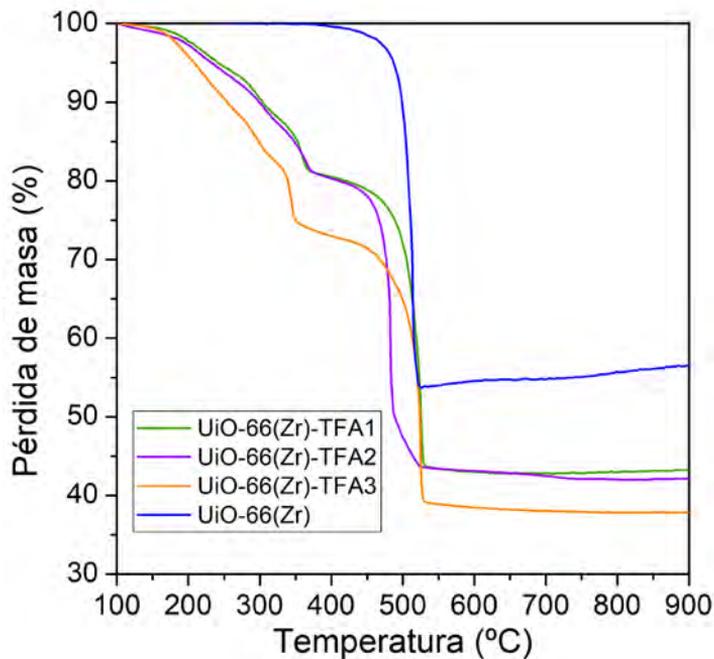


Figura 4.27. Análisis termogravimétricos (TGA) para los materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con: a) AF, b) TFA. Se incluye la muestra MOF UiO-66(Zr) sin modular con fines comparativos.

En la **Tabla 4.8** se presenta el % de Zr en peso estimado a partir de los análisis de TGA. Tal como se puede observar, se produce un descenso en la cantidad de zirconio de los materiales modulados frente a la referencia sin modulador, esta pérdida llega a ser del entorno del 14% del zirconio (pasando de un 41,8% en la referencia a un 28,0% de zirconio en el material modulado UiO-66(Zr)-TFA3) confirma que los defectos provocados en el material se deben a la combinación de la sustitución del ligando por el modulador y los defectos debidos a la pérdida de nodos, y por tanto, de buena parte del zirconio que podría explicar una pérdida gradual de zirconio por unidad de masa a medida que aumenta la relación [Mod]/DMF. En ambas series el porcentaje de zirconio observado no sigue una tendencia clara (como sí ocurría con el porcentaje de modulador que sustituía al ácido carboxílico en la estructura UiO-66), por lo que no es posible establecer de manera clara una relación entre la cantidad de modulador añadido (independientemente de su capacidad ácida) y la cantidad de nodos, y por tanto de zirconio, retenidos en la estructura tras la modulación.

Tabla 4.8. Contenido de zirconio [% en peso] en los MOF UiO-66(Zr) sintetizados en presencia de cantidades diferentes de ambos moduladores.

Catalizador	Residuo TGA (900°C)	%Zr ^a
Sin Modulador		
UiO-66(Zr)	56,5	41,8
Ácido fórmico como modulador		
UiO-66(Zr)-FA1	43,1	31,9
UiO-66(Zr)-FA2	46,8	34,6
UiO-66(Zr)-FA3	45,1	33,4
UiO-66(Zr)-FA4	42,8	31,6
UiO-66(Zr)-FA5	46,3	34,3
UiO-66(Zr)-FA6	47,8	35,4
Ácido trifluoroacético como modulador		
UiO-66(Zr)-TFA1	43,3	32,0
UiO-66(Zr)-TFA2	42,1	31,2
UiO-66(Zr)-TFA3	37,8	28,0

^a Porcentaje en peso de zirconio estimado a partir del residuo de TGA suponiendo que la especie remanente es ZrO₂.

Con la intención de verificar que las pérdidas observadas en el análisis termogravimétrico no son debidas a la DMF residual que pudiera haber quedado almacenada en los poros se recurre a un análisis de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Para ello, se seleccionan dos materiales representativos de cada serie y se las somete a dicho análisis de FT-IR (*Figura 4.28*).

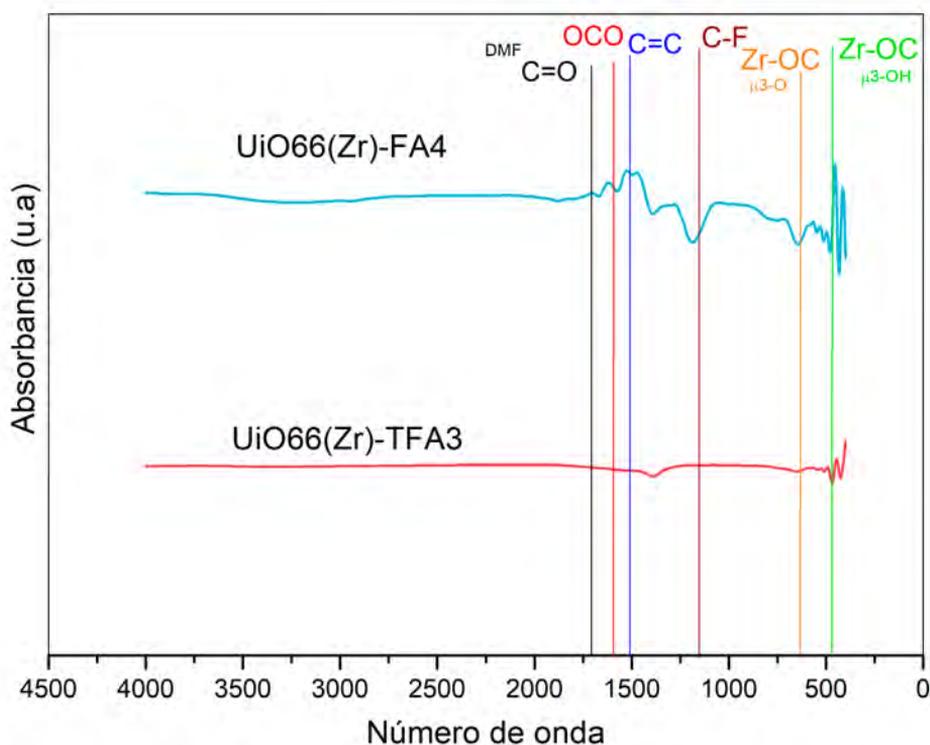


Figura 4.28. Análisis de espectroscopía FT-IR de los materiales MOF UiO-66(Zr) sintetizados en presencia de FA y TFA como moduladores (se han seleccionado dos muestras representativas de cada serie).

Como se puede ver en la *Figura 4.28*, no se observa la existencia de señales correspondientes al enlace C=O, característico de la dimetilformamida utilizada como disolvente. Sí que pueden observarse los enlaces asociados al ligando (OCO y C=C) y los picos asociados a los centros ácidos $\mu_3\text{-O}$ y $\mu_3\text{-OH}$. Debido al alto momento dipolar del enlace C-F, se puede observar en el espectro dicho

enlace, correspondiente al modulador TFA. De esta manera, puede confirmarse la sustitución parcial de ligando por TFA.

A modo de resumen, los cambios comentados con respecto al MOF original sin modular se deben principalmente al tipo unión competitiva que se establece en la etapa de síntesis entre el modulador y el ligando BDC. En el UiO-66(Zr) sin modulador, la porosidad viene determinada por la longitud del ácido tereftálico, que une dos nodos entre sí, completando la estructura cuboctaédrica (*Figura 1.24*). Este tamaño de poro se encuentra en torno a los 6 Å [110] para una estructura UiO-66(Zr) con todas las posiciones de coordinación enlazadas, lo que coincide aproximadamente con los valores obtenidos para el UiO-66(Zr) sin modulador (*Figura 4.24c*). Sin embargo, a medida que se introduce mayor cantidad de modulador, los defectos por pérdida de uno de los nodos en la unidad cristalina se hacen más frecuentes, dando lugar a poros en torno a los 15 Å. Es debido a este fenómeno que se observa la aparición de una porosidad jerarquizada, con poros en el rango de los 5-10 Å y otros poros en el rango comprendido entre los 15-20 Å. Para relaciones altas de [Mod]/DMF se puede llegar a producir la pérdida simultánea de dos nodos contiguos, dando lugar a cavidades de mayor tamaño, en el rango de los 20-25 Å, como se evidencia en los catalizadores UiO-66(Zr)-AF4, UiO-66(Zr)-AF5, UiO-66(Zr)-AF6 y UiO-66(Zr)-TFA3.

A continuación, en la *Figura 4.29* se presenta cada una de las distancias internodales y la longitud del nodo de Zr_6 como referencia. De esta manera se demuestra que, atendiendo a la porosidad generada por la modulación, ésta coincide con las distancias nodales descritas por Zhan, X y col. [229].

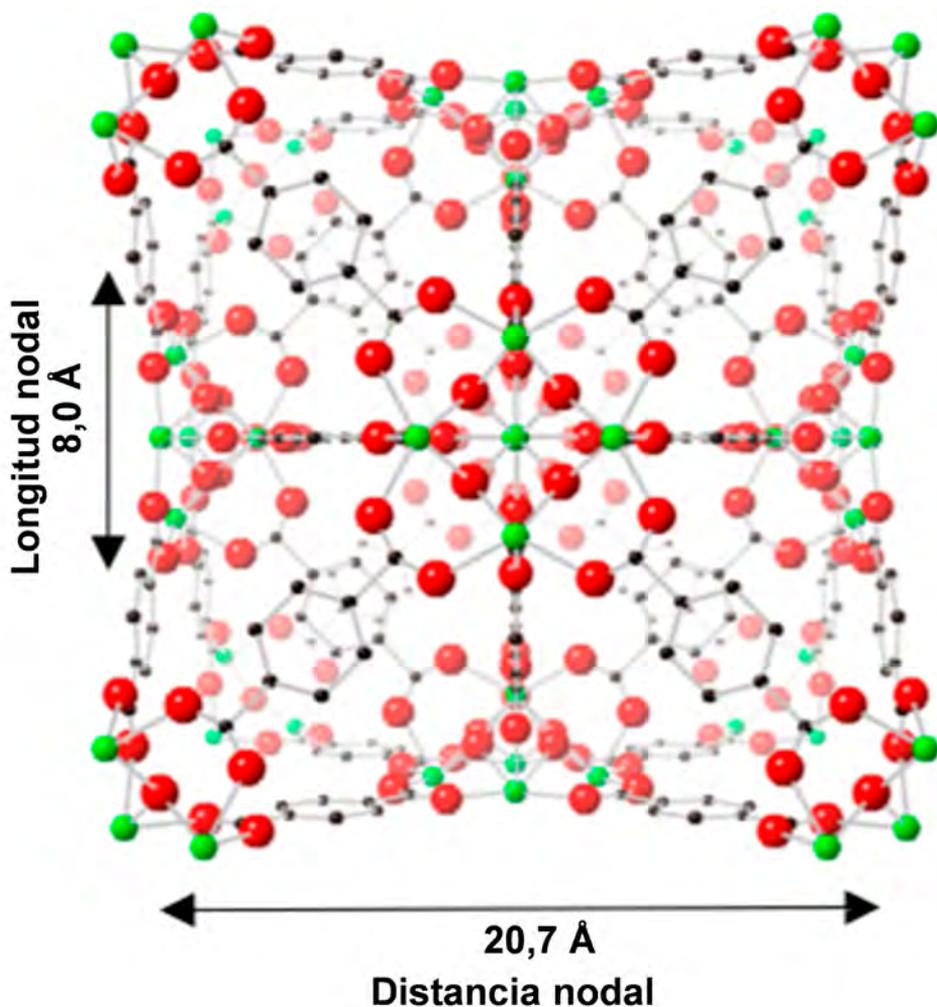


Figura 4.29. Longitud nodal y distancia internodal para la estructura MOF UiO-66(Zr) [229]

4.3.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES MOF UiO-66(Zr) SINTETIZADOS EN PRESENCIA DE MODULADORES

A continuación, se procede a comparar el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados. Para poder observar las diferencias entre los catalizadores ensayados, se han elegido unas condiciones de reacción que permitan identificar las variaciones resultantes del proceso de modulación. Gracias al estudio cinético y de optimización realizado en el *Capítulo 4.2* de la presente Tesis Doctoral, donde

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se analizaron las condiciones de reacción para el material UiO-66(Zr)-FA4, se han podido seleccionar unas condiciones de screening lejanas a conversión completa, evitando así obtener conclusiones erróneas debidas a efectos de saturación del sistema. Así, atendiendo a la **Tabla 4.4**, se determinan las siguientes condiciones de screening (correspondientes al experimento 7 de dicha tabla): 130°C, 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1, donde se obtuvo un 100% de selectividad a FuMe y una conversión del 75,9%.

A continuación, las figuras **Figura 4.30** y **Figura 4.31** presentan los resultados catalíticos obtenidos para los catalizadores modulados con FA y TFA bajo las mismas condiciones de reacción.

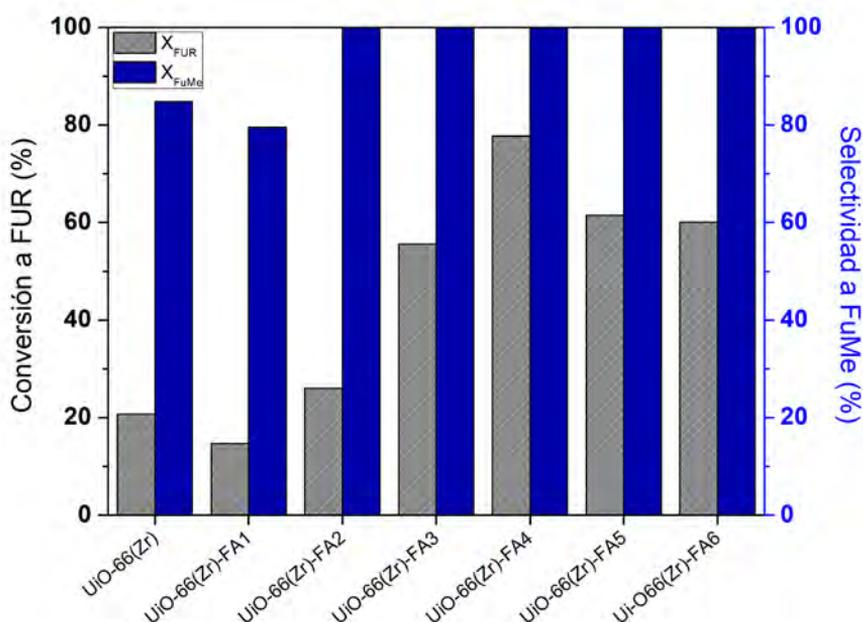


Figura 4.30. Conversión de furfural y selectividad a FuMe en catalizadores basados la estructura MOF UiO-66(Zr) modulada con FA. Condiciones: 130°C, 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1

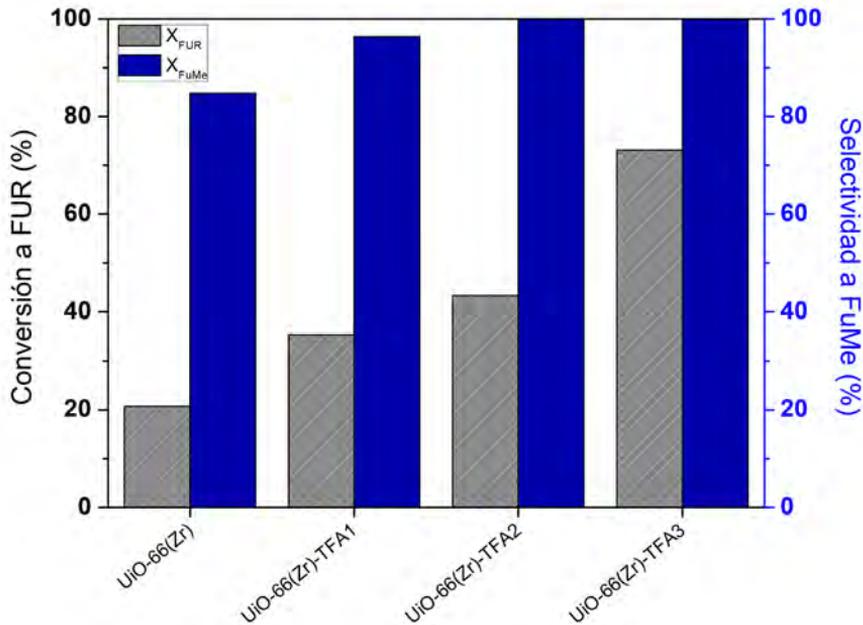


Figura 4.31. Conversión de furfural y selectividad a FuMe en catalizadores basados la estructura MOF UiO-66[Zr] modulada con TFA. Condiciones: 130°C, 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1

Como se observa en el caso del ácido fórmico (*Figura 4.30*) para relaciones molares bajas FA/DMF (primeros materiales de la serie) se obtienen valores de conversión y rendimiento similares a la referencia sin modulador. A medida que se aumenta la cantidad de ácido fórmico en síntesis, se observa el aumento de la accesibilidad de los centros activos discutido previamente, que proporciona un marcado aumento de la conversión de furfural manteniendo una selectividad a FuMe de aproximadamente el 100% para todos los catalizadores ensayados.

Como se ha comentado anteriormente, debido al mecanismo de unión competitiva, la estructura UiO-66(Zr) se va modificando y comienza la aparición de porosidad secundaria de mayor tamaño, hasta alcanzar un punto óptimo para catalizar la reacción de condensación de furfural y MIBK para formar FuMe en la relación FA/DMF= 0,487 (20% de FA), correspondiente al catalizador UiO-66(Zr)-FA4. A partir de este material, los valores de conversión de furfural comienzan a caer. Se puede inferir, por tanto, que se ha alcanzado un óptimo en la serie de materiales modulados con ácido fórmico.

Por otra parte, para las muestras moduladas con ácido trifluoroacético, a medida que aumenta la relación TFA/DMF, la conversión aumenta hasta alcanzar valores similares a los obtenidos para el UiO-66(Zr)-FA4, concretamente se obtiene un valor de conversión de furfural de 73,1% para el material UiO-66(Zr)-TFA3, con una relación TFA/DMF=0,087. Para los valores de la relación TFA/DMF ensayados no se puede asegurar que se haya encontrado un valor máximo en las propiedades catalíticas, como ocurre en la serie de ácido fórmico. No obstante, sí cabe destacar que se han ensayados valores superiores de esta relación (como 0,191) y se ha podido constatar que en dichas condiciones no se produce la formación de la estructura MOF.

Atendiendo a la superficie BET arrojada por las isothermas de adsorción-desorción de Ar (*Figura 4.32*), no es posible determinar las diferencias entre los MOFs que han sido sintetizados a través de diferentes moduladores: para el caso del UiO-66(Zr)-FA4 y el UiO-66(Zr)-TFA3, el valor de la conversión y el rendimiento son muy similares, al igual que el valor de sus áreas BET, que resultan de 1658 y 1618 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente. Sin embargo, sí que se observa que el máximo valor de la superficie BET dentro de una misma serie de moduladores, se corresponde con el máximo valor de la conversión de furfural alcanzado en dicha serie. Por lo que es necesario acudir a una caracterización más profunda de estos catalizadores.

En general, teniendo en cuenta la discusión previa de las distribuciones de tamaño de poro, se observa que la nueva porosidad generada por la desaparición de nodos (15-20 y 20-25 Å), está directamente relacionada con el aumento de la conversión de furfural observado en cada una de las series de materiales (manteniendo la selectividad en torno al 100%). Esto es debido probablemente a la mayor accesibilidad de las moléculas a los centros activos, en el caso de UiO-66(Zr) sin modulador el diámetro de poro se sitúa en los 6 Å, mientras que el diámetro cinético del producto de interés FuMe, se sitúa en los 7,1 Å. Como se comentó en el capítulo anterior, esta diferencia provoca un impedimento estérico que dificulta la rápida producción de FuMe a pesar de las condiciones catalíticas favorables. Tras la generación de una porosidad jerarquizada de tamaño ligeramente mayor, se elimina la limitación por tamaño de poro impuesta a la generación de la molécula de FuMe, facilitando además la accesibilidad a los centros catalíticos de Zr y de $\mu_3\text{-OH}$.

Por tanto, los catalizadores con mayor área distribuida en el rango entre los 15 y los 20 Å (UiO-66(Zr)-FA4 y UiO-66(Zr)-TFA3), son los que arrojan mejores resultados catalíticos y se corresponden también con los mayores valores de área BET de sus respectivas series de moduladores. Sin embargo, como se observa en la serie de catalizadores UiO-66(Zr) modulados con FA, se produce un máximo tanto en los valores de área BET, como en los valores de conversión de FUR alcanzados. El decaimiento de ambos parámetros a partir de este máximo (como se evidencia en los catalizadores UiO-66(Zr)-FA5 y UiO-66(Zr)-FA6) se podría atribuir al desplazamiento de la porosidad hacia rangos mayores (20-25 Å) por pérdida simultánea de varios nodos. Esta situación potencialmente podría reducir los centros catalíticos disponibles accesibles a las moléculas de reactivo, siendo ésta la principal causa para justificar la disminución de la conversión, y no la falta de accesibilidad, como ocurría en el caso del UiO-66(Zr) sin modulador. Además, esta pérdida simultánea de nodos se traduce en una pérdida de superficie BET disponible (menor, en el caso del catalizador UiO66(Zr)-FA5, y, posteriormente más acusada, en el catalizador UiO66(Zr)-FA6, a medida que se aumenta la proporción de modulador empleada) como se evidencia en la *Tabla 4.6*.

A continuación, se expone la *Figura 4.32*, donde se evidencia la diferencia entre las isotermas de los materiales sintetizados con mejores resultados catalíticos de cada serie (*Figura 4.32*) y el MOF UiO66(Zr) de referencia. Si se observa la *Figura 4.32*, queda claro como en los materiales con los mejores resultados catalíticos (UiO-66(Zr)-FA4 y UiO-66(Zr)-TFA3) la porosidad característica del MOF UiO66(Zr) (en el rango entre los 5 y los 10 Å) se ve reducida, en su lugar una creciente aportación en el rango entre los 15 y los 20 Å surge en ambos materiales modificados, es esta la porosidad asociada a un menor impedimento estérico de la molécula de FuMe.

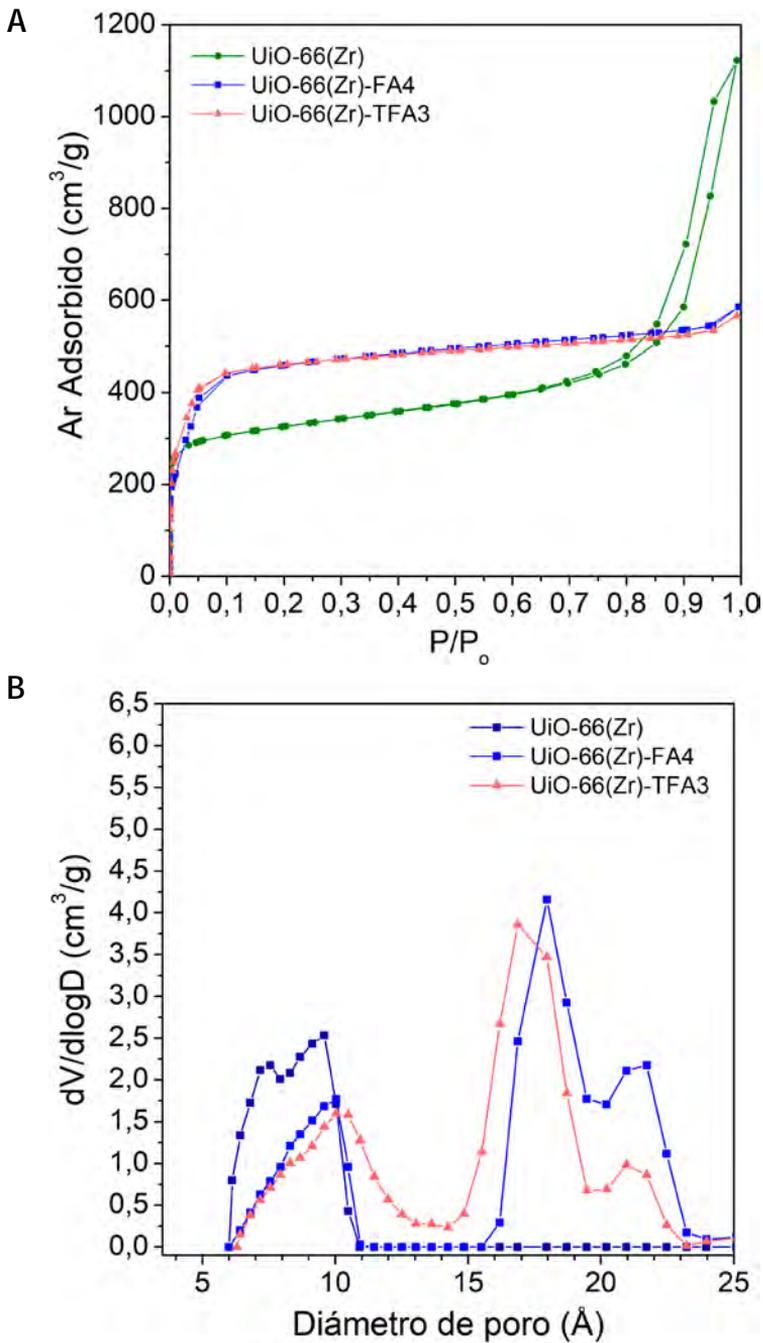


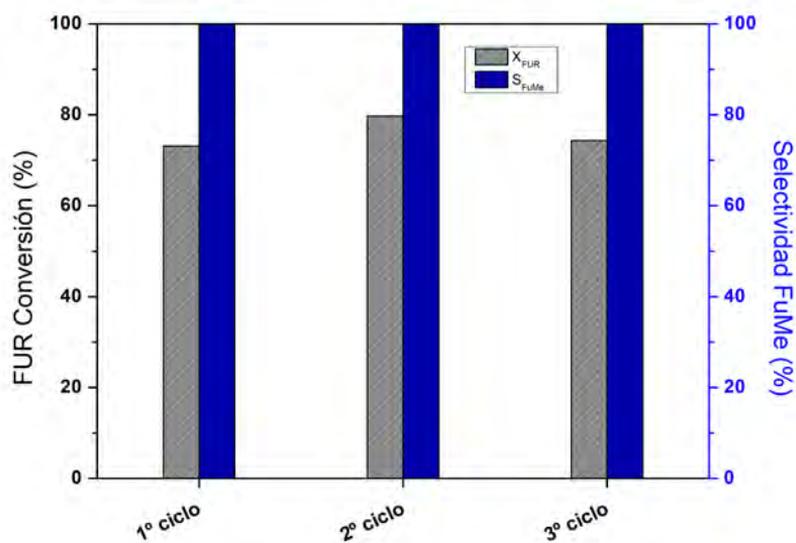
Figura 4.32. Comparativa de isothermas de adsorción y desorción de argón y distribución de tamaño de poro de los catalizadores MOF UiO-66(Zr)-FA4 y MOF UiO-66(Zr)-TFA3, correspondientes a los mayores valores de conversión de FUR de cada serie de moduladores; el MOF UiO-66(Zr) sin modulador ha sido añadido como referencia.

Atendiendo a la *Tabla 4.9*, donde se evalúa el contenido de zirconio de cada catalizador, no se observa una relación directa entre la cantidad de zirconio y la conversión de FUR obtenida. Sí se observa que para los valores de zirconio más bajos de la serie de catalizadores como el UiO-66(Zr)-FA4 y el UiO-66(Zr)-TFA3 se producen las mayores conversiones dentro de sus respectivas series. Este hecho confirma que la porosidad y, por tanto, la accesibilidad a los centros activos y no la cantidad de Zr es el factor que determina la conversión del FUR en la reacción ensayada para esta molécula. Hecho que queda demostrado atendiendo a la *Figura 4.25* pero especialmente a la *Figura 4.26*, donde se observa que los catalizadores UiO-66(Zr)-FA5 y UiO-66(Zr)-FA6 presentan mayores valores de acidez, pero su rendimiento catalítico es inferior a otros catalizadores de la misma serie, como el UiO-66(Zr)-FA4. Cabe la posibilidad de que estos centros ácidos sean accesibles para moléculas de menor tamaño (como la base empleada en la valoración por retroceso), lo que implicaría que éstos se producen principalmente en los microporos del material, dónde resultan difícilmente accesibles para la molécula de FUR.

4.3.3 REUTILIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES CON MEJOR RENDIMIENTO CATALÍTICO

Tal como se ha descrito en el apartado anterior, los catalizadores con mejor rendimiento catalítico para la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK dentro de cada serie han resultado ser el MOF UiO-66(Zr)-FA4 y el UiO-66(Zr)-TFA3. Ambos han mostrado, en las condiciones de screening, una conversión de furfural en el rango de 73-78%, con un 100% de selectividad a FuMe. Sin embargo, se hace necesario un estudio de reutilización de dichos catalizadores. Tomando en cuenta lo analizado en el Capítulo 4.2 de la presente Tesis Doctoral, se proponen tres ciclos de reutilización en las mismas condiciones de no conversión completa en las que se ha realizado la comparativa de catalizadores (ver *Figura 4.17*), obteniendo como resultado para ambos catalizadores los valores de conversión y selectividad mostrados en la *Figura 4.33*.

A



B

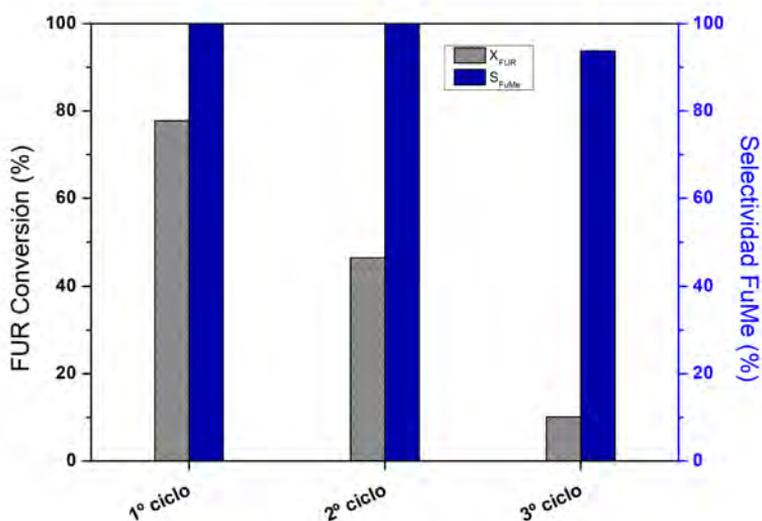


Figura 4.33. Conversión de FUR y selectividad a FuMe en tres ciclos de reutilización. Condiciones de reacción: 130°C, 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1. Catalizador: a) UiO-66(Zr)-TFA3, b) UiO-66(Zr)-FA4.

Como se puede observar en la **Figura 4.33**, el catalizador sintetizado con TFA como modulador (UiO-66(Zr)-TFA3) permanece en el mismo rango de conversión

en los tres usos consecutivos (entre 73-79%), manteniendo además su selectividad al 100%. Incluso en el segundo uso se aprecia un ligero aumento de la conversión, si bien puede estar dentro del error experimental.

Sin embargo, el MOF UiO-66(Zr)-FA4, en igualdad de condiciones de reacción, cae hasta el 46,4% de conversión de FUR en su segundo uso y hasta el 10% en su tercer uso. Esto indica un comportamiento totalmente diferente entre ambos materiales, que a priori podría atribuirse al tipo de porosidad generada (*Figura 4.32*), ya que como se ha discutido previamente éste es el factor más decisivo en el comportamiento catalítico. Sin embargo, ambos materiales muestran porosidad en el rango deseado (15-20 Å), con un área BET muy similar, por lo que no parece ser justificación válida para el comportamiento tan diferente frente a la desactivación.

Por otro lado, la presencia de grupos fluorados (*Figura 4.33*) en el material modulado con TFA puede conferir una cierta naturaleza hidrofóbica a la superficie de los poros del material. Esto podría suponer que los materiales modulados con TFA eliminaran más fácilmente compuestos polares oxigenados como el FUR, la MIBK o el FuMe, de manera que resultase más difícil el envenenamiento del catalizador por adsorción física o química de este tipo de compuestos sobre la superficie del mismo. En el material modulado con FA, al no haber flúor presente en la superficie, ésta resultará más hidrofílica, resultando en una mayor afinidad por compuestos oxigenados y por tanto dificultando la regeneración tras un envenenamiento superficial del catalizador.

Para estudiar las posibles causas de desactivación del catalizador, se realizan sendos análisis termogravimétricos antes y después de su reutilización (*Figura 4.34*) y se observa que, en el caso del MOF modulado con ácido fórmico el perfil observado tras los 3 usos del catalizador resulta en una pérdida de peso más progresiva (*Figura 4.34b*) y menos brusca que en el caso del MOF antes de reacción (*Figura 4.34a*). Este perfil se corresponde con una degradación progresiva del material y un incremento en la pérdida de peso al aumentar la temperatura, comparado con la pérdida de peso observada en la *Figura 4.34a*. Todo esto se traduce en una pérdida de peso un 11,2% mayor tras el tercer uso del catalizador (un residuo del 32,03% frente al 43,3% del catalizador fresco), lo que indica la presencia de especies orgánicas adsorbidas en el interior de la estructura porosa del MOF.

En el caso de MOF UiO-66(Zr)-TFA3, el perfil del termograma es similar antes de reacción (*Figura 4.34c*) y tras tres usos (*Figura 4.34d*), aunque se observa un valor inferior de pérdida de masa alcanzada a los 350°C. Esta menor pérdida de

masa en el catalizador UiO-66(Zr)-TFA3 tras 3 usos se debe al mismo fenómeno que ocurría en el caso de MOF modulado con FA, la acumulación de FuMe en los poros de diámetro de 5-10 Å. Como se puede observar, el valor de residuo alcanzado en el caso del tercer uso del catalizador UiO-66(Zr)-TFA3, es de 38,25% frente al 39% del catalizador fresco (Figura 4.34d). La diferencia es mínima, lo que implica una pérdida de peso mucho menos pronunciada. Todo esto explicaría una accesibilidad por parte de los reactivos a los centros activos de zirconio mucho mayor tras varios usos en reacción.

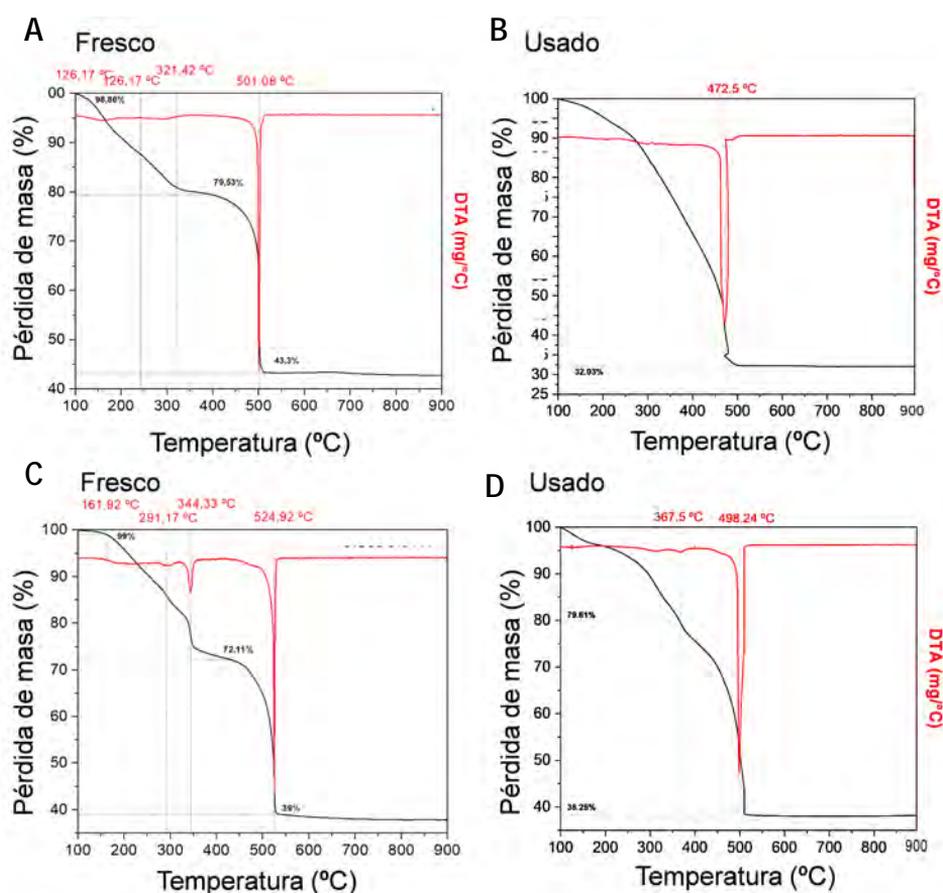


Figura 4.34. Análisis termogravimétrico de los catalizadores óptimos modulados con FA y TFA, antes de reacción [a y c] y tras tres usos catalíticos con lavados de acetona intermedios [b y d].

Para completar la caracterización del fenómeno de desactivación, los catalizadores usados también han sido evaluados mediante valoración ácido-base. Tal y como

se observa en la **Figura 4.35a**, el material MOF UiO-66(Zr)-FA4 posee mayor acidez que el catalizador UiO-66(Zr)-TFA3 (**Figura 4.35b**), que, como se ha visto anteriormente, es directamente proporcional a la cantidad de centros activos de zirconio disponibles en el catalizador. Esto se corresponde con la mayor área BET detectada en la isoterma de adsorción y con la conversión de FUR ligeramente superior a la del MOF UiO-66(Zr)-TFA3 descrita en la **Figura 4.33** (catalizadores frescos). Sin embargo, la acidez observada tras 3 usos en reacción para el catalizador MOF UiO-66(Zr)-FA4 es significativamente menor que en el caso del tercer uso del UiO-66(Zr)-TFA3, lo que corrobora el bloqueo parcial de los centros activos en el catalizador modulado con FA tras la generación de FuMe observado en el estudio de TGA.

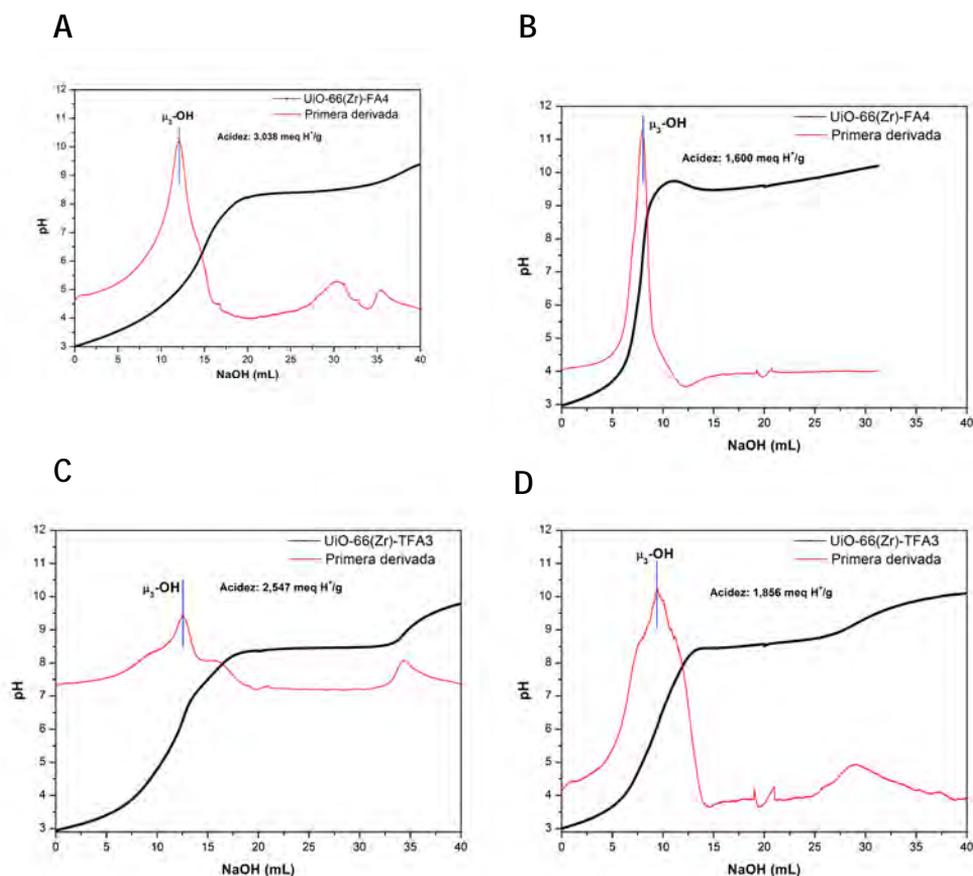


Figura 4.35. Valoraciones ácido base para el material MOF modulado con FA y TFA. Materiales frescos (a y c), y tras tres usos catalíticos, con un lavado de acetona intermedio (b y d).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por tanto, de la *Figura 4.35* se puede extraer que mientras que la pérdida de capacidad ácida se corresponde con un 47% en el caso del catalizador UiO66(Zr)-FA4 (la *Figura 4.35a* y *c*), para el caso del catalizador UiO66(Zr)-FA4 (la *Figura 4.35b* y *d*) la pérdida de acidez es de tan sólo un 27%. Esto confirma la previamente comentada capacidad hidrófoba de TFA coordinado en los nodos de Zr, que evitaría en gran medida el envenenamiento del catalizador.

Por tanto, en las condiciones ensayadas de temperatura = 130°C, tiempo = 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1, el catalizador que mejor conserva la actividad catalítica (por encima del 72% de conversión de FUR con un 100% de selectividad a FuMe) para la condensación aldólica del FUR y la MIBK tras varios usos en reacción, es el UiO-66(Zr)-TFA4.

4.3.4 CONCLUSIONES PARA EL ESTUDIO CATALÍTICO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DERIVADOS DE LA MODULACIÓN DE UiO-66(Zr) CON FA Y TFA

En este tercer capítulo del apartado de Resultados y Discusión de la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo el estudio de materiales MOF basados en el UiO-66(Zr) preparados mediante modulación de su estructura por la adición de distintos ácidos de naturaleza orgánica, para evaluar las diferencias entre los distintos catalizadores resultantes en la actividad catalítica de la condensación entre FUR y MIBK para la producción de FuMe. A través de este estudio se ha determinado la influencia de la fortaleza ácida (pKa) de cada modulador en las propiedades del catalizador originado en función de la cantidad añadida del mismo y del mecanismo de unión a los nodos de coordinación empleado. Según se aumenta la relación [Mod]/DMF, se modifica la estructura del MOF generado promoviendo los mecanismos de unión competitiva y, a mayores concentraciones, de desaparición de nodos. Esta modulación modifica notablemente las propiedades texturales respecto al material UiO-66(Zr) sintetizado en ausencia de modulador.

El aumento de la relación [Mod]/DMF utilizada en síntesis produce la aparición de una porosidad secundaria o jerarquizada en valores de diámetro de poro situados entre los 15-20 Å (diámetro asociado a los poros generados por la pérdida de nodos metálicos Zr₆). Esta porosidad de mayor rango mejora la accesibilidad a los centros activos a costa de una disminución de los mismos (dando lugar también a un aumento del área BET disponible), que a su vez favorece la reutilización en reacción del catalizador sin acciones adicionales distintas a un simple lavado con acetona. Por otra parte, un exceso de la relación [Mod]/DMF da lugar a la generación de porosidades de mayor rango (entre los 20-25 Å), asociadas a la

pérdida simultánea de dos o más nodos de zirconio contiguos. En este caso se obtienen estructuras que no resultan tan eficientes para la producción de FuMe aunque sí para la posible producción de moléculas de mayor diámetro cinético requeridas en otras aplicaciones (o en el presente estudio para una potencial producción de $\text{Fu}(\text{Me})_2$).

Por último, atendiendo a los ensayos de reutilización, tanto el tipo de porosidad generada, como la naturaleza de los grupos carboxílicos unidos a los nodos de zirconio influyen en la resistencia al envenenamiento de los catalizadores. De manera que una mayor accesibilidad a los centros activos favorece el proceso de regeneración de los mismos, y la hidrofobicidad otorgada por los grupos fluorados superficiales del TFA disminuye el envenenamiento del catalizador en la condensación aldólica entre FUR y MIBK.

4.4 CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON CATALIZADORES MOF-808 (Zr)

4.4.1 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DEL MATERIAL MOF-808(Zr)

En los apartados anteriores de la discusión se ha optimizado el catalizador MOF UiO-66(Zr) modificándolo para introducir defectos estructurales (es decir, sintetizado en presencia de moduladores como el ácido fórmico o el ácido trifluoroacético), y se han obtenido excelentes resultados catalíticos en términos de actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de condensación aldólica objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral. Esta mejora en los resultados catalíticos se ha atribuido a la generación de estructuras jerarquizadas (mesoporosidad secundaria adicional) que permite una mejora de la difusión de reactivos y productos a los centros activos.

Como paso adelante en la investigación, y tomando como referencia los resultados obtenidos con la estructura UiO-66, se ha propuesto analizar el comportamiento del material MOF-808(Zr) en la reacción de condensación aldólica de furfural y MIBK. Este material, tal como se ha descrito en la Introducción y el Procedimiento Experimental, presenta estructuras más abiertas que las que posee la estructura UiO-66, lo cual lo convierte en un excelente candidato para su estudio en este tipo de condensaciones en las que participan moléculas relativamente voluminosas como el FuMe.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el MOF-808(Zr) las conexiones entre ligandos y nodos de zirconio son inferiores (estando hexacoordinados) en comparación con los MOF tipo UiO-66. Para dar lugar a la porosidad característica de este material se coordinan el ligando BTC (ácido trimésico) y los nodos de zirconio, formando estructuras octaédricas y triangulares con tamaño de poro igual a 4,8 Å. Estas estructuras se combinan a su vez entre sí formando una red cristalina capaz de generar unas “supercavidades” en su interior con un diámetro superior (18,4 Å). En principio, estas supercavidades pueden mejorar el comportamiento del catalizador en la reacción de condensación, evitando la necesidad de introducir defectos adicionales durante la síntesis como ocurría con el material UiO-66(Zr).

Con fines comparativos se ha estudiado este catalizador MOF-808(Zr) con el material UiO-66(Zr) óptimo obtenido en los apartados anteriores, UiO-66(Zr)-TFA-3, y con el material sintetizado en ausencia de moduladores en la síntesis, UiO-66(Zr), y, por tanto, con una menor presencia de defectos estructurales. En la **Tabla 4.9** se resumen las propiedades más relevantes de estos materiales.

Tabla 4.9. Propiedades fisicoquímicas de los MOFs de Zr comparados.

Catalizador	Ligando	Zr (%peso) ^a	SBET (m ² ·g ⁻¹) ^b	Vp ^d (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p ^e (Å)	Acidez ^f (meq. H ⁺ ·g ⁻¹)
MOF-808(Zr)	Ácido trimésico	44,8	992 ^c	1,20	17	4,15
UiO-66(Zr)	Ácido tereftálico	41,8	1080	1,10	5-10	1,70
UiO-66(Zr)-TFA-3	Ácido tereftálico modulado con TFA	28,0	1618	0,63	5-23	2,55

^a Contenido de Zr calculado a partir de TGA. ^b Área BET calculada a través de la isoterma de adsorción/desorción de argón. ^c Área BET calculada a través de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. ^d Volumen de poro calculado a P/P₀ = 0.975. ^e Tamaño de poro medio. ^f Capacidad ácida obtenida a través de valoración por retroceso.

Estos materiales se han evaluado en la condensación aldólica de furfural y MIBK en las condiciones optimizadas en los capítulos anteriores. En la **Figura 4.36** se muestran los resultados catalíticos obtenidos (reacciones R42; R45; R56 del Procedimiento Experimental) en términos de conversión de furfural y selectividad hacia el aducto (FuMe).

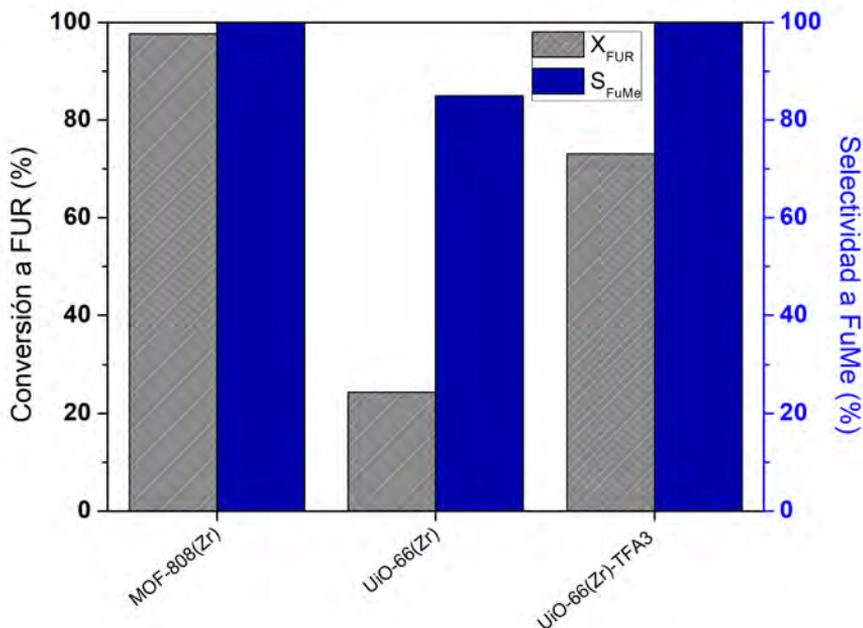


Figura 4.36. Conversión de furfural y selectividad a FuMe con los catalizadores MOF-808(Zr), UiO-66(Zr) y UiO-66(Zr)-TFA-3 en las condiciones de reacción optimizadas (130°C, 4 h relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1).

Como se puede observar, los resultados obtenidos con la estructura MOF-808(Zr) mejoran a los del material UiO-66(Zr) no modificado. Por tanto, parece que las mencionadas supercavidades originadas por la disposición en forma de red adamantina del MOF-808(Zr) dotan de mayor accesibilidad a los centros activos de Zr presentes en este material. De hecho, los diámetros de poro estimados para las cavidades del MOF-808(Zr) son de 4,8 y 18,4 Å [109], lo que facilitaría la difusión de moléculas del tamaño de los productos de condensación aquí contemplados, FuMe y Fu(Me)₂. Algo que en el catalizador MOF UiO-66(Zr) no se produce, al no presentar poros por encima de 10 Å, y que como se ha discutido en capítulos anteriores origina su limitada actividad catalítica (conversiones de furfural inferiores al 25 %).

Para obtener resultados comparables con el catalizador MOF UiO-66 (Zr) es necesario introducir defectos en la estructura mediante el uso de moduladores, tal como demuestra el resultado obtenido con el material UiO-66(Zr)-TFA-3. Por tanto, a priori el material MOF-808(Zr) sería un buen candidato para esta reacción, pues no sería necesario el uso de moduladores adicionales durante la síntesis.

Por otra parte, la mayor accesibilidad a los centros activos en el material MOF-808(Zr) se corrobora también a través de las valoraciones ácido-base por retroceso de estos materiales, que evidencian que el número de posiciones μ_3 -OH se ve claramente incrementado con respecto al material UiO-66(Zr) sintetizado sin moduladores, pero también con respecto al material UiO-66(Zr)-TFA3 con defectos (*Figura 4.2*). Estos resultados derivan de las diferencias estructurales de ambos materiales ya mencionadas. La estructura MOF-808(Zr) es una estructura hexacoordinada con unidades coordinativamente insaturadas de 6 ligandos por nodo de zirconio frente a los 12 ligandos coordinados por cada nodo de zirconio en el UiO-66(Zr).

Una vez verificada la mayor actividad intrínseca de la estructura MOF-808, otro aspecto a evaluar en el comportamiento catalítico de estos materiales es su estabilidad frente a la desactivación en usos repetidos. Como se ha descrito en el capítulo anterior, el material UiO-66(Zr)-TFA3, con defectos debidos al uso de ácido trifluoroacético en síntesis, mantiene la estabilidad tras tres ciclos catalíticos (*Figura 4.33a* de la *Sección 4.3*). Sin embargo, uno de los principales problemas de la estructura MOF-808(Zr) es su habitual falta de estabilidad en reacción, consecuencia de su estructura menos coordinada, tal como ha sido reportado con anterioridad por Rojas-Buzo y col. [109]. No obstante, este material no ha sido evaluado con anterioridad en la condensación aldólica de furfural y, por tanto, se hace necesario un estudio de reutilización en las mismas condiciones que el catalizador UiO-66(Zr) sintetizado con TFA como modulador. En la *Figura 4.38* se presentan los resultados de reutilización del MOF-808(Zr), donde se observa que tras la primera reutilización la actividad catalítica del material desaparece completamente, en concordancia con los resultados de estabilidad publicados en bibliografía.

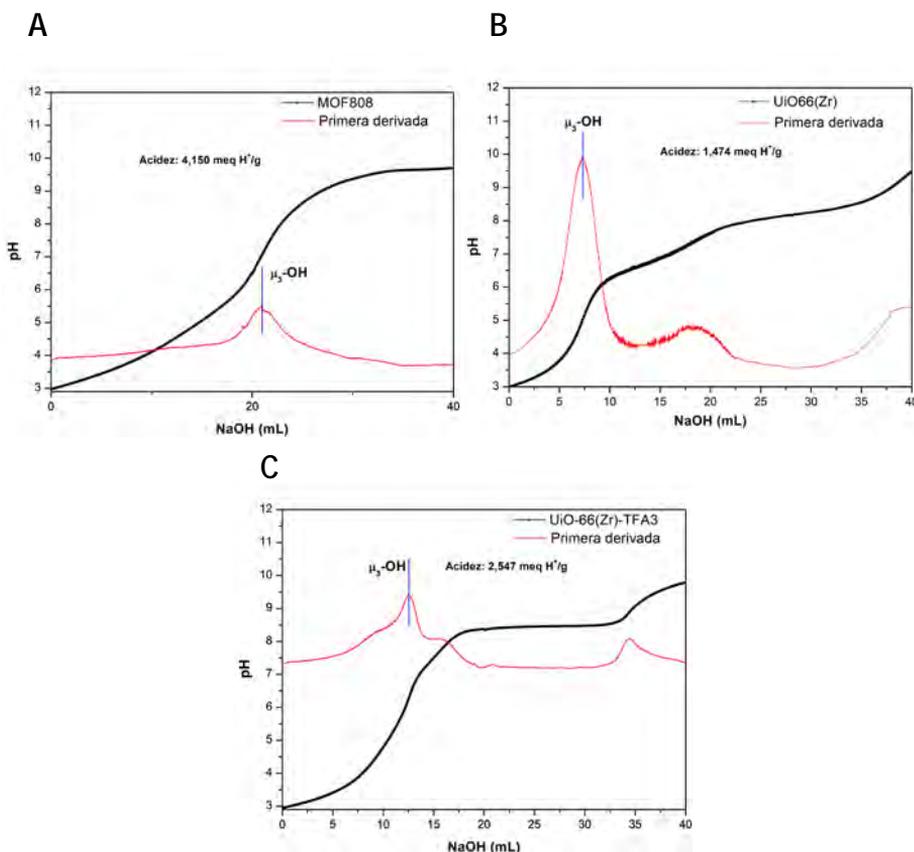


Figura 4.37. Curvas de valoración ácido-base por retroceso comenzando a pH=3 correspondientes a los materiales: a) MOF-808(Zr), b) UiO-66(Zr) y c) UiO-66(Zr)-TFA3.

Con el objeto de establecer las causas de desactivación del material MOF-808(Zr) se ha caracterizado el material después de la primera reacción mediante análisis termogravimétrico y valoraciones ácido-base (*Figura 4.39* y *Figura 4.40*). Los análisis termogravimétricos muestran una pérdida de masa adicional del 14,3% para la muestra tras su reutilización, lo que es indicativo de la adsorción de compuestos orgánicos que dificultan de forma considerable el acceso a los centros activos. Estos datos se confirman con los resultados de valoración ácido-base donde pasamos de un valor de 4,15 meq/g para el catalizador fresco a 1,70 meq/g para el catalizador usado. Dichos depósitos orgánicos se pueden atribuir a la formación de oligómeros de furfural y otros compuestos pesados no deseados (*humins*) que bloquean la estructura y el acceso a los centros catalíticos del material, inhibiendo completamente su actividad catalítica en ciclos posteriores. En este caso parece

que la porosidad adicional introducida por la presencia de supercavidades juega en contra de la estabilidad del catalizador, al permitir que se favorezcan las reacciones secundarias indeseadas.

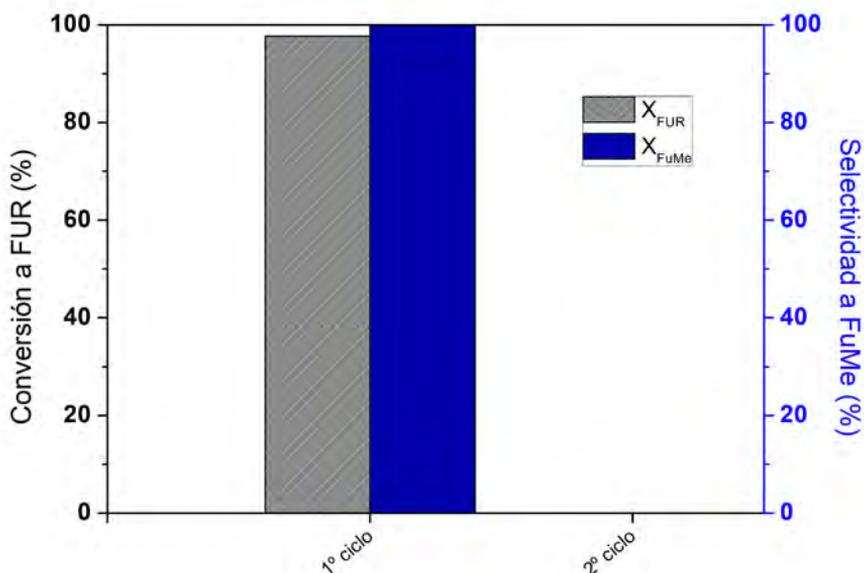
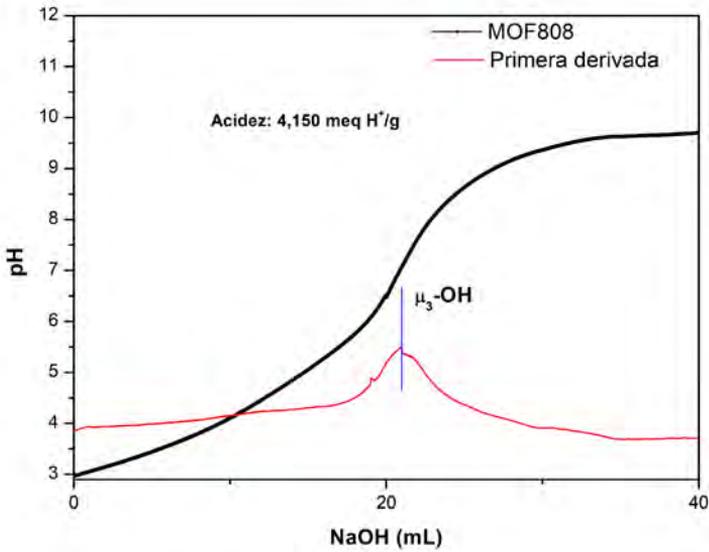


Figura 4.38. Reutilización del catalizador MOF-808(Zr) en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe. Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, tiempo = 4 h, relación molar MIBK:FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1.

A



B

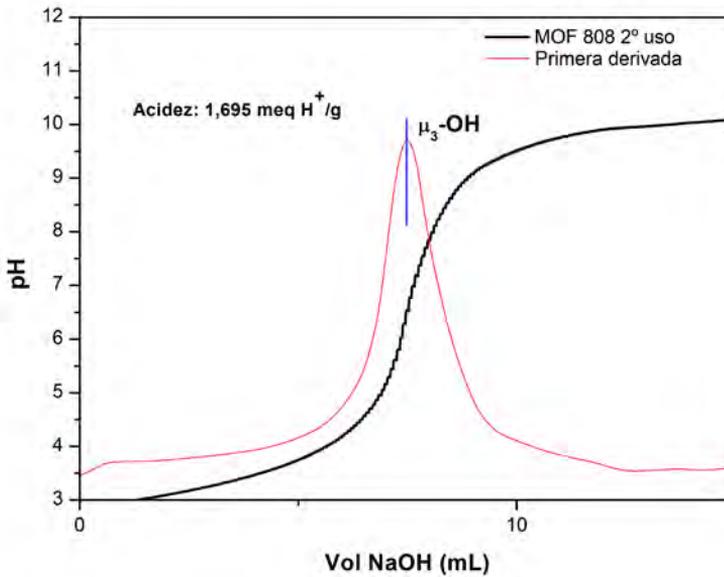


Figura 4.39. Curva de valoración ácido-base correspondiente a los materiales MOF-808[Zr] (a) y al mismo material tras ser utilizado en reacción (b). Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, tiempo = 4 h, relación molar MIBK:FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1.

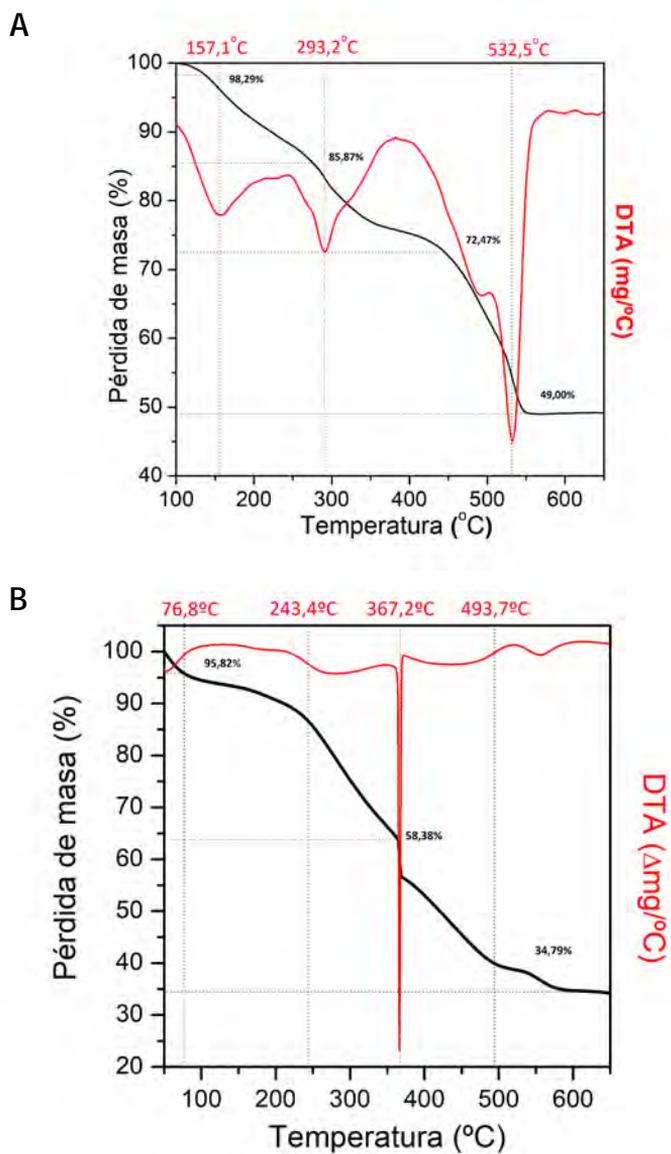


Figura 4.40. Análisis termogravimétrico correspondiente a los materiales MOF-808(Zr) (a) y al mismo material tras ser utilizado en reacción (b). Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, tiempo = 4 h, relación molar MIBK:FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1.

Por tanto, de los resultados catalíticos y la correspondiente caracterización del catalizador después de reacción, se evidencia que la estructura MOF-808(Zr) presenta una baja capacidad de reutilización en estas reacciones de condensación

aldólica de furfural, siendo por tanto necesario mejorar su resistencia frente a la desactivación. Una de las formas que se han propuesto en bibliografía para aumentar la estabilidad de este material consiste en hacer crecer la estructura del MOF en una superficie silíceas. En concreto, Rojas-Buzo y col. [109] han demostrado que soportar la fase cristalina de MOF-808(Zr) sobre un soporte de sílice, en concreto sobre una sílice mesoestructurada MCM-41, permite aumentar de forma considerable su estabilidad en la reacción estudiada (en este caso, síntesis de poliuretanos a partir de dimetil carbonato). En el presente capítulo de la Tesis Doctoral se ha expandido este concepto para su aplicación a la condensación aldólica de furfural y MIBK, explorando también el uso de otras estructuras silíceas.

4.4.2 MATERIAL MOF-808(Zr) SOPORTADO SOBRE DIFERENTES SOPORTES SILÍCEOS

En este apartado de la discusión se han seleccionado cuatro soportes silíceos con diferentes estructuras y propiedades texturales, con el objetivo de analizar el efecto que pudieran tener estas dos variables tanto en la incorporación de la fase de MOF-808(Zr) como en los resultados catalíticos. Los materiales seleccionados son una sílice amorfa comercial: Sipernat-50 (SIP-50) de porosidad no ordenada en el rango de los meso y macroporos; dos materiales silíceos mesoestructurados con estructura hexagonal plana pero diferente tamaño de poro (sílices MCM-41 y SBA-15); y finalmente otro material mesoestructurado con estructura cúbica (SBA-16). En la **Tabla 4.10** se indican las principales propiedades de los soportes silíceos seleccionados. La presencia de diferentes propiedades texturales y distribución de tamaños de poros puede tener un efecto importante en la dispersión de los cristales de MOF y por tanto en el comportamiento catalítico de los materiales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.10. Propiedades fisicoquímicas de los soportes silíceos utilizados.

Catalizador	Tipo de soporte	BET (m ² ·g ⁻¹) ^a	S _μ (m ₂ ·g ⁻¹) ^b	S _{Meso+Ext} (m ² ·g ⁻¹) ^c	V _p ^c (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p ^d (Å)
SIP-50	Sílice amorfa	431	31	400	1,16	20-600
SBA-15	Mesoestructura hexagonal	797	91	706	1,18	87
SBA-16	Mesoestructura cúbica	881	41	840	0,63	57
MCM-41	Mesoestructura hexagonal	1081	26	1055	0,81	26

^a Área BET calculada a través de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. ^b Áreas superficiales correspondientes a microporos y a Mesoporos+Externa, calculadas con el método de *t*-plot. ^c Volumen de poros calculado a $P/P_0 = 0.975$. ^d Tamaño de poro medio.

Tal como se puede observar en la tabla anterior, los cuatro soportes silíceos seleccionados presentan un elevado desarrollo superficial, con áreas BET entre 400 y 1100 m²/g. También es importante destacar que este tipo de sílices presentan su porosidad mayoritariamente en el rango de los mesoporos y de la superficie externa, siendo la contribución de microporos minoritaria. Esto permite asegurar un mejor acceso de las especies químicas implicadas tanto en la síntesis de los híbridos de MOF-808(Zr) sobre la superficie como en el proceso catalítico de condensación aldólica de furfural y metil-isobutilcetona. Del mismo modo, el tamaño de poro medio es en todos los casos superior al rango de los microporos.

En el siguiente apartado se incluye la caracterización detallada de estos materiales, tanto desde el punto de vista textural como estructural, en comparación con los correspondientes híbridos MOF-808(Zr)@sílice preparados a partir de los mismos.

4.4.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MOF-808(Zr) SOPORTADOS SOBRE ESTRUCTURAS SILÍCEAS

El procedimiento para favorecer el crecimiento de los cristales de MOF-808(Zr) sobre la superficie de estructuras silíceas se ha descrito en la *Sección 2.6.2* de la presente Tesis Doctoral. La *Tabla 4.11* muestra los materiales híbridos sintetizados, indicando sus propiedades físico-químicas más relevantes.

Tabla 4.11 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores híbridos MOF-808(Zr)@sílice.

Catalizador	Estructura	Zr (%) ^a	Org. (%) ^b	BET (m ² ·g ⁻¹) ^c	S _μ (m ² ·g ⁻¹) ^d	S _{Meso+Ext} (m ² ·g ⁻¹) ^d	V _p ^c (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p ^f (Å)
MOF-808(Zr)	Topología spn	44,8	54,3	992	827	165	1,2	17
MOF-808@SIP50	No ordenada	5,6	23,2	563	173	390	1,04	20-600
MOF-808@SBA15	Hexagonal	6,8	15,0	673	83	590	0,96	83
MOF-808@SBA16	Cúbica	8,1	17,5	632	169	463	0,47	59
MOF-808@MCM41	Hexagonal	5,3	13,1	949	n.d	949	0,64	29

^a Contenido de Zr (% p/p) medido con ICP-OES, valor teórico para el material no soportado.

^b Contenido orgánico (% p/p) estimado a través del residuo de TGA. ^c Área BET calculada a través de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. ^d Áreas superficiales correspondientes a Microporos y a Mesoporos+Externa, calculadas con el método de *t*-plot. ^e Volumen de poro calculado a P/P₀ = 0,975. ^f Tamaño de poro medio.

En primer lugar, es necesario comprobar la correcta incorporación y dispersión de los cristales del MOF-808(Zr) en la superficie silíceas. La **Figura 4.41** y la **Figura 4.42** muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los materiales híbridos MOF-808(Zr)@estructura silíceas a bajo ángulo y a alto ángulo respectivamente.

En la **Figura 4.41** se puede observar cómo la incorporación de la fase MOF-808(Zr) no altera de forma significativa el ordenamiento mesoscópico característico de los soportes silíceos utilizados. Para el caso de los materiales con simetría hexagonal plana (SBA-15 y MCM-41) se observan las difracciones características de una simetría *p6mm*, que se mantienen después de la incorporación del MOF. En el material SBA-16 se observan las difracciones correspondientes a una simetría cúbica *Im₃m*, si bien es cierto que en este caso la incorporación de la fase MOF-808(Zr) parece tener un cierto efecto en el ordenamiento. Eso podría deberse a una incorporación preferencial del MOF en determinados sistemas de poros, y no de forma completamente homogénea en todo el material. Finalmente, la muestra de sílice amorfa no ordenada (Sipernat-50), no da lugar a difracciones debido a la ausencia de ordenamiento de su porosidad, como era de esperar.

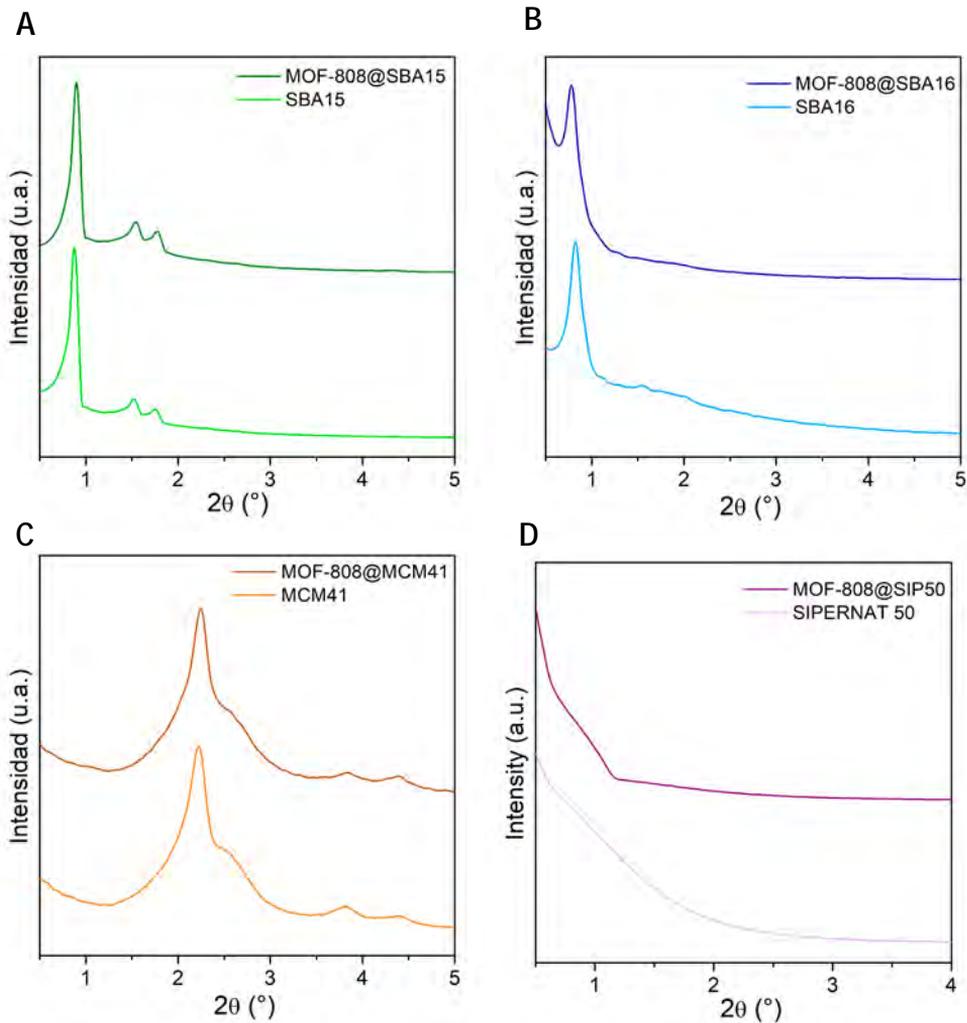
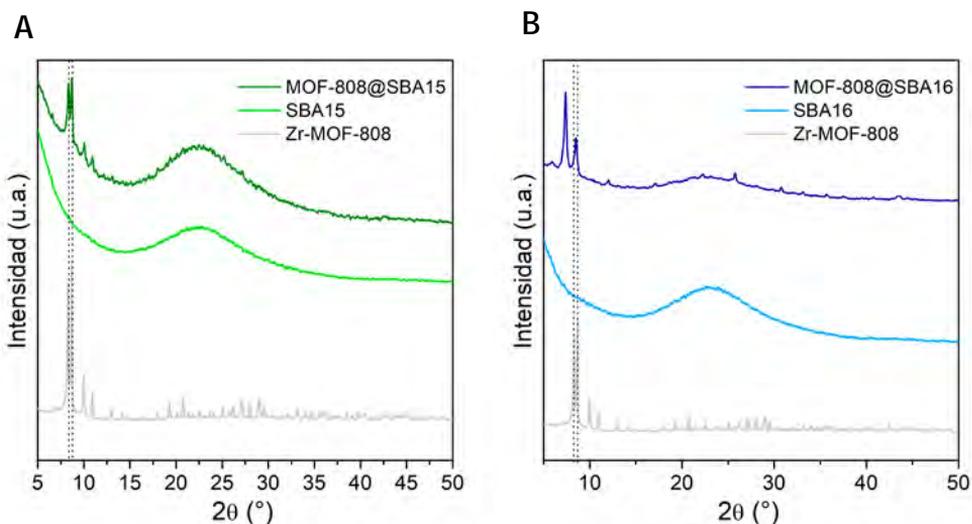


Figura 4.41. Difractogramas de rayos X en polvo a bajo ángulo para los materiales híbridos MOF-808@ estructura silícea, incorporando la referencia de la respectiva sílice. a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) Sipernat 50.

Por otra parte, si se analizan los difractogramas a alto ángulo (5-50°) se puede determinar la presencia de algún tipo de fase cristalina como consecuencia de la incorporación del MOF-808(Zr) sobre la superficie. Cabe destacar que los soportes silíceos seleccionados no son cristalinos en ningún caso, por lo que la presencia de difracciones a alto ángulo se debe asociar a la incorporación de cristales de MOF. De hecho, tal como se observa en la *Figura 4.41*, los soportes silíceos de partida no presentan ninguna señal de difracción.

Por otro lado, los materiales híbridos sí presentan señales indicativas de cristalinidad en todos los casos. Así, en el rango de ángulo más bajo se observa claramente para todos los materiales híbridos la presencia de las señales de difracción características del MOF-808(Zr) ($8,0^\circ$ y $8,5^\circ$, marcadas en la figura con línea discontinua). Estas señales no se encuentran en las estructuras silíceas y por tanto confirman el crecimiento de cristales de MOF sobre las mismas. Adicionalmente, su menor definición y mayor anchura con respecto al MOF cristalino (incluido como referencia en la parte inferior de todas las figuras) se puede considerar una indicación de la presencia de cristales de pequeño tamaño, algo coherente con el método de incorporación por crecimiento superficial. Adicionalmente, también se distinguen otras señales indicativas de cristalinidad a mayores ángulos, en especial en el material MOF-808(Zr)@SBA-16. Si comparamos entre soportes, el MCM-41 es el que menos difracciones cristalinas presenta, algo que puede deberse a una baja incorporación de fase MOF. Pero en vista del contenido orgánico indicado en la [Tabla 4.9](#) no parece esta la razón. Se propone entonces que en este caso los cristales de MOF formados son más pequeños (tienen una mayor dispersión superficial) y por tanto es más difícil detectar su cristalinidad.



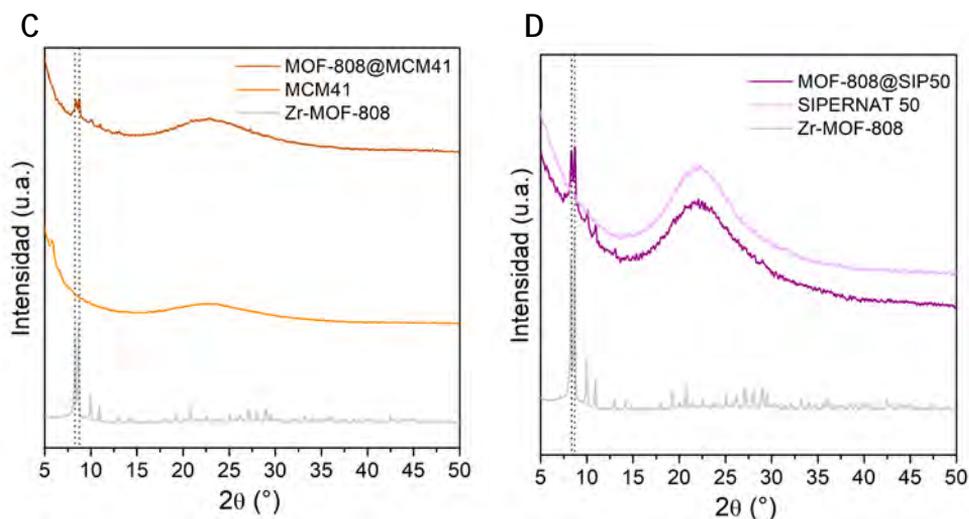


Figura 4.42 Difractogramas de rayos X en polvo a alto ángulo para los materiales híbridos MOF-808@estructura silícea, incorporando las referencias de la respectiva sílice y del MOF-808(Zr) no soportado. a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) Sipernat 50.

En la **Figura 4.43** se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los soportes y de los correspondientes materiales híbridos MOF-808(Zr)@soporte silíceo. La comparación de ambas isotermas confirma que la estructura porosa se conserva tras el crecimiento de los cristales de MOF sobre la superficie silícea. Sin embargo, las propiedades texturales de los soportes se ven ligeramente reducidas (comparando los datos de la **Tabla 4.10** y de la **Tabla 4.11**). Por un lado, en las estructuras con ordenamiento mesoscópico, la superficie BET y el volumen de poro decrecen ligeramente con el recubrimiento de fase MOF. Por otra parte, el soporte de Sipernat-50, no ordenado y de menor desarrollo superficial de partida, la alta porosidad de la MOF incorporada contribuye a establecer una mayor área superficial disponible.

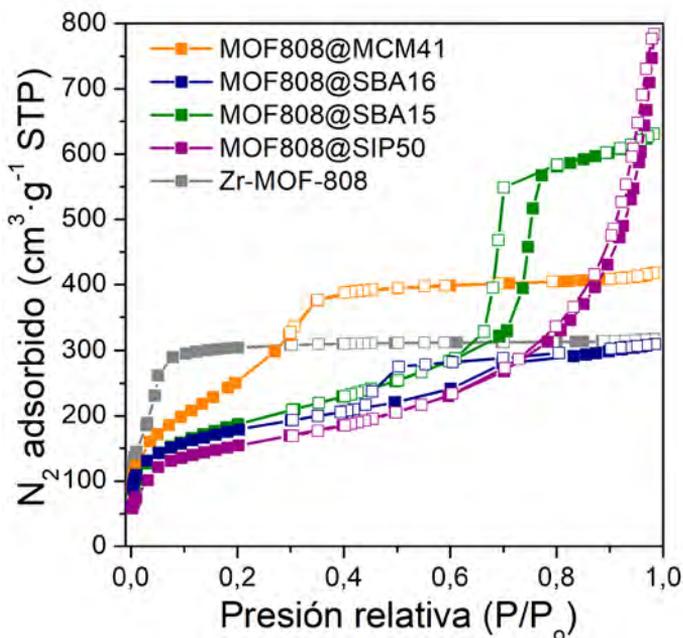


Figura 4.43. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a la estructura sílicea y a los respectivos híbridos MOF-808(Zr)@estructura sílicea.

Por otra parte, para cuantificar la cantidad de fase MOF incorporada al soporte síliceo, así como el contenido orgánico de la misma, se ha realizado un análisis por ICP-AES junto con un análisis termogravimétrico (resultados incluidos en la [Tabla 4.11](#)). Como consecuencia de estos análisis, se confirma la presencia de zirconio en el material híbrido (con valores entre un 5 y un 8 % en peso) así como de contenido orgánico (entre un 13 y un 23 % en peso). Dado que los soportes son puramente síliceos, la presencia de materia orgánica debe necesariamente responder a la presencia de cristales de MOF, o de precursores de los mismos, sobre las superficies de sílice. En la [Figura 4.44](#) se analizan en detalle los perfiles de pérdida de masa para los diferentes materiales híbridos y su comparativa con el MOF sin soportar y el soporte síliceo.

En relación a los porcentajes en peso de Zr, obtenidos por ICP-AES, se observa una mayor incorporación de zirconio en los soportes con mayor desarrollo superficial (SBA-15 y SBA-16). No obstante, en el material con mayor área BET, el MCM-41, el porcentaje es menor a lo esperado para dicha área. Esto puede deberse al

limitado tamaño de poro de esta estructura hexagonal plana (diámetro de poro medio de 29 Å) en comparación con las demás, lo que puede dificultar en parte la incorporación y crecimiento de cristales de MOF en el interior de los poros. Comparando con el contenido orgánico, se aprecia una tendencia similar (a mayor contenido en Zr mayor contenido de orgánico), excepto para el caso de la sílice amorfa Sipernat-50. En este material, se obtiene una relación másica de orgánico/Zr = 4,1, superior a la de los otros tres soportes (2,2, 2,2 y 2,5 para SBA-15, SBA-16 y MCM-41, respectivamente). Esto parece indicar que la esfera de coordinación de los clústeres de Zr incorporados es diferente en este material no estructurado, dando lugar a una mayor cantidad de especies orgánicas por unidad de Zr. Por el contrario, en los materiales mesoestructurados el valor es bastante homogéneo, lo que indica que los precursores cristalinos de MOF-808(Zr) incorporados son diferentes, al menos en lo que se refiere a su entorno orgánico.

También se puede obtener información valiosa de las curvas termogravimétricas. Tal como se puede observar en la *Figura 4.44*, la curva de pérdida de peso del MOF-808(Zr) permite observar tres rangos de temperatura en los que se producen pérdidas de masa. Este patrón de comportamiento en la descomposición térmica se reproduce de una manera más atenuada en cada uno de los materiales híbridos, siendo éste un indicio adicional de la incorporación de fase catalítica de tipo MOF-808(Zr) en las superficies de los respectivos soportes.

La primera pérdida de peso observada se produce en el rango de temperaturas entre los 100 y los 225°C y se debe, probablemente, a la humedad intersticial adsorbida en superficie, de agua o de disolventes de síntesis, que no ha podido ser eliminada durante la activación del catalizador. En el MOF-808(Zr) este primer salto es más pronunciado, dado que toda la muestra tiene la misma naturaleza (en los materiales silíceos este efecto se ve atenuado ya que todos ellos han sido calcinados antes de ser utilizados como soportes).

La segunda pérdida brusca de peso se produce entre los 225 y los 420°C y se atribuye a la descomposición del ligando y a la deshidroxilación del clúster de zirconio $Zr_6O_4(OH)_4$, lo que resulta indicativo para determinar la estabilidad térmica de la fase MOF incorporada. El desplazamiento de esta pérdida de peso desde los 296 °C en que se encuentra para la estructura MOF-808(Zr) hasta el rango comprendido entre los 335 °C (MOF-808(Zr)@SBA-16) y los 398 °C (MOF-808(Zr)@MCM-41) para los materiales híbridos se puede interpretar como una evidencia indirecta de un aumento de la estabilidad (al menos térmica) de la fase organometálica al ser incorporada a un soporte silíceo mediante enlaces covalentes (anclaje a la superficie).

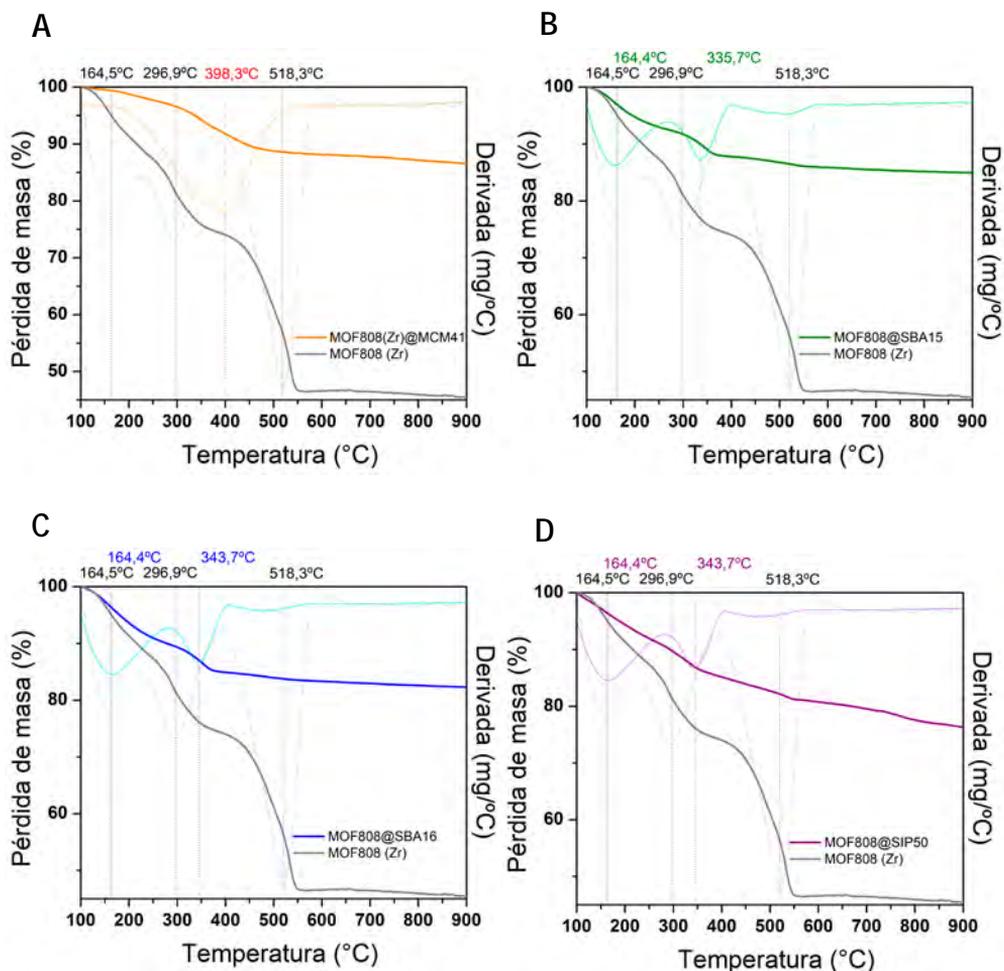


Figura 4.44. Perfiles termogravimétricos correspondientes a la estructura silícea e híbrido MOF-808(Zr)@estructura silícea. Siendo la estructura silícea: a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41, d) SIPERNAT-50.

El último salto de pérdida de peso se produce entre los 420 y los 600 °C y se puede atribuir a la descomposición del resto de la estructura orgánica. Este decaimiento se produce de manera mucho más suavizada en las estructuras híbridas, al poseer éstas menor cantidad de orgánico y, en su lugar, una estructura silícea altamente resistente a esas temperaturas [109]. Debe tenerse en cuenta también que en este rango de temperaturas es posible que se esté produciendo además pérdida de silanoles (Si-OH) superficiales por condensación de la estructura silícea (formación de enlaces Si-O-Si). En los materiales mesoestructurados, que en su síntesis son sometidos a calcinación a 550 °C, este efecto es poco acusado. Sin embargo, en la sílice comercial (de la cual se desconoce la temperatura de calcinación), sí que

se observa una pérdida de peso progresiva hasta los 900 °C que se puede atribuir claramente a dicho proceso de condensación de grupos Si-OH superficiales.

Una vez confirmada la incorporación de fase metalorgánica a los soportes silíceos, se ha procedido a estudiar la naturaleza de la unión soporte-MOF mediante caracterización espectroscópica. Si se observan los espectros FTIR del soporte y de los materiales híbridos se vuelve a constatar el crecimiento de los cristales de MOF-808(Zr) sobre las estructuras silíceas (*Figura 4.45*). En estos espectros se confirma la desaparición de la banda observada a 1720 cm⁻¹ correspondiente al enlace C=O del ácido tribenzocarboxílico (BTC) en los materiales hibridados. Esta señal está relacionada con los ácidos carboxílicos terminales del ligando BTC, que una vez incorporados a la estructura MOF-808(Zr) no deberían observarse dado que desaparecen al formarse los enlaces entre los ligandos BTC y los nodos de zirconio a través precisamente de los grupos carbonilo C=O. Es decir, la no presencia de esta señal en los materiales híbridos MOF@sílice indica que el ligando BTC se ha unido a los grupos Si-OH terminales de la estructura silícea y ha dado lugar al crecimiento de fase metalorgánica desde la superficie y no de forma independiente a la misma.

No obstante, cabe destacar que este fenómeno se observa solo en las sílices mesoestructuradas (SBA-15, SBA-16, MCM-41). Para la sílice no ordenada, Sipernat-50, sí que se puede observar la presencia de dicha banda a 1720 cm⁻¹, indicativo de que aún quedan grupos funcionales carboxílicos sin reaccionar. Esto puede deberse a un déficit de interacción entre grupos C=O y grupos Si-OH superficiales, o a un exceso de ligando que permanece en el material sin terminar de reaccionar completamente. De hecho, esto estaría de acuerdo con el mayor contenido de materia orgánica mostrado en TGA para este material (*Figura 4.44* y *Tabla 4.9*).

Por otra parte, en la *Figura 4.45* también es posible observar otras bandas características del MOF-808(Zr), a números de onda de 1693, 1663, 1440 y 1380 cm⁻¹, lo que nuevamente evidencia la presencia de cristales de MOF en el soporte silíceo [109].

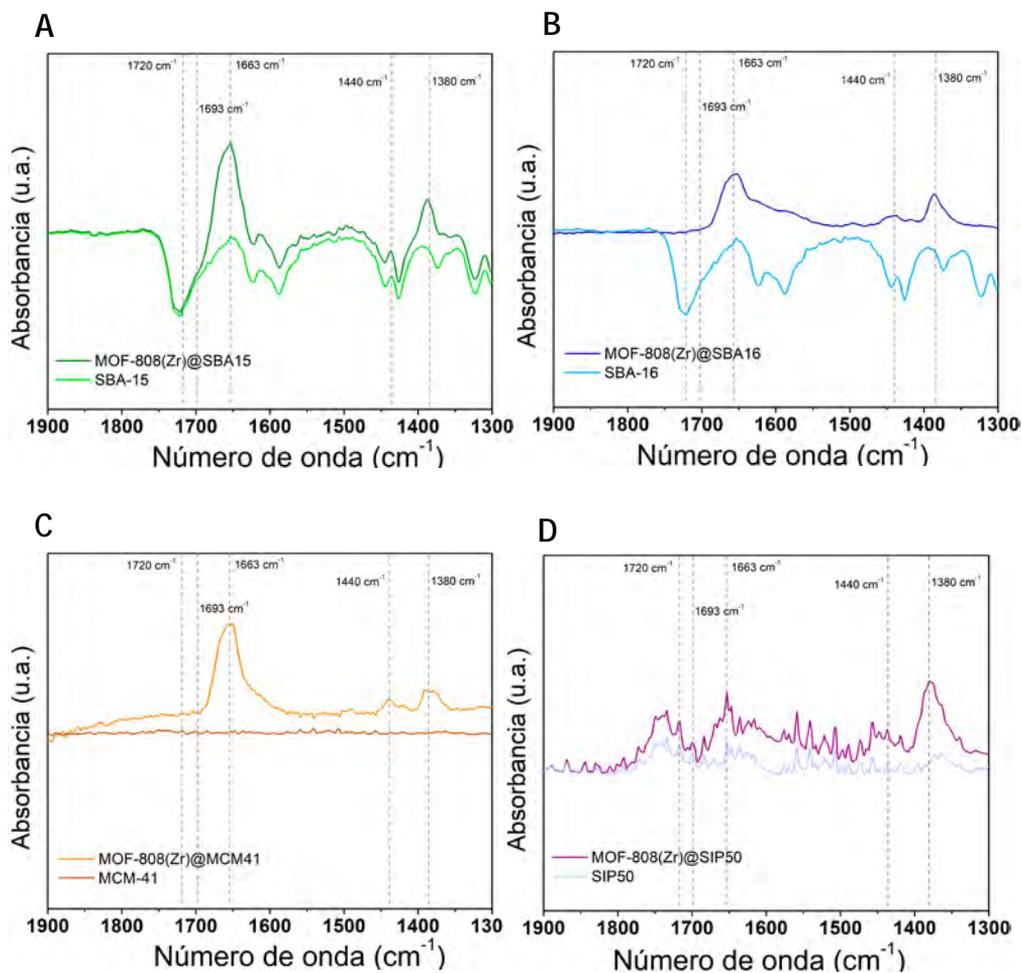


Figura 4.45. Análisis de espectroscopía FTIR correspondientes a la estructura silícea y a los híbridos MOF-808(Zr)@estructura silícea. Siendo la estructura silícea: a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) SIPERNAT-50.

Además de la caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo, también se ha llevado a cabo un estudio en el espectro UV-visible. En la **Figura 4.46** se muestran los espectros resultantes, comparando con el material MOF-808(Zr) no soportado. Para este último, se observa una banda de absorción pronunciada característica centrada en una longitud de onda de 252 nm, que se atribuye a la absorción de los clústeres de oxo-zirconio presentes en el MOF-808(Zr), ya que la banda correspondiente al $ZrCl_4$ usado como precursor debería observarse a longitudes de onda menores, entre 190 y 250 nm [109]. Como se puede observar

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en los materiales híbridos, esta banda asociada se intuye de manera más o menos perceptible en todos ellos. Estos datos confirman que el Zr presente en los híbridos se encuentra unido a oxígeno (tal como corresponde a una estructura MOF-808(Zr) correctamente ensamblada), y que no se observan especies de Zr-Cl, como debería estar en caso de no haberse llegado a formar fase MOF.

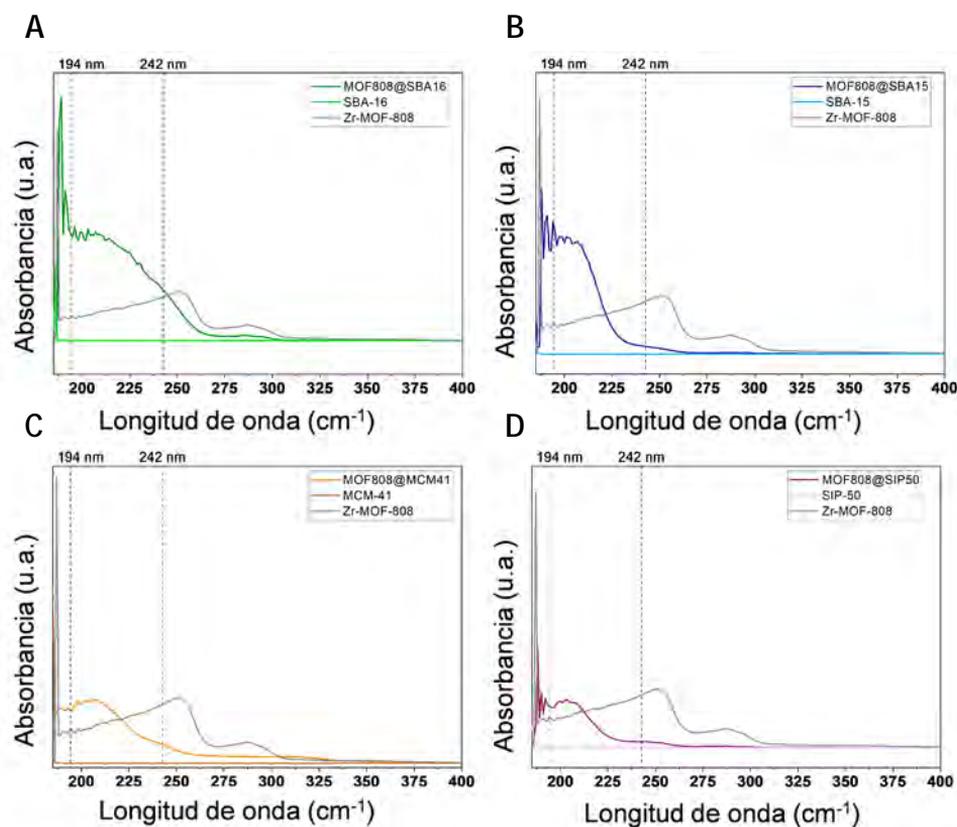
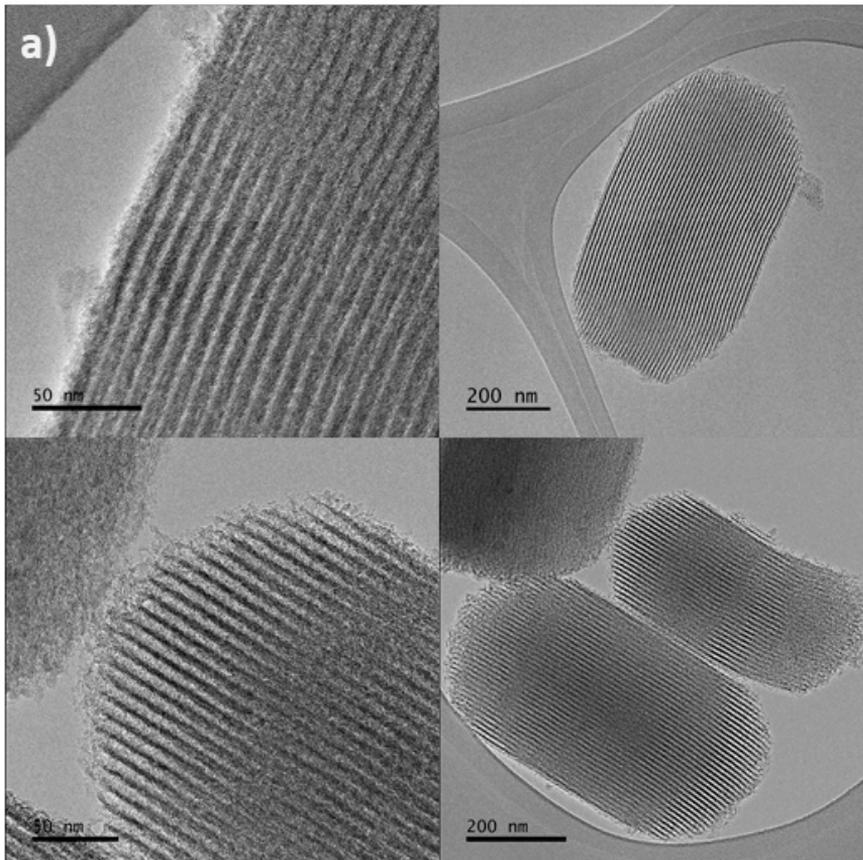


Figura 4.46. Análisis de espectroscopía UV-visible correspondientes a la estructura sílicea y a los híbridos MOF-808(Zr)@estructura sílicea. Siendo la estructura sílicea: a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) SIPERNAT-50.

Para corroborar que los cristales MOF se encuentran dispersados en la superficie del soporte y no agrupados en forma de agregados, se recurre a la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (*Figura 4.47*). Las imágenes de TEM obtenidas para los híbridos MOF-808(Zr)@SBA-15 y MOF-808(Zr)@MCM-41 presentan una estructura hexagonal plana clara y definida para el caso de la mesoestructura

SBA-15 (*Figura 4.47a*), y una estructura hexagonal de bajo ordenamiento para la mesoestructura MCM-41 (*Figura 4.47b*). Cabe indicar que el material MCM-41 utilizado en la presente Tesis Doctoral es comercial y por tanto su estructura no parece corresponder totalmente al ordenamiento característico de una sílice tipo MCM-41 típica. No obstante, las propiedades texturales y el tamaño de poro sí que están en consonancia con esta familia de materiales, tal como se ha discutido aquí previamente.



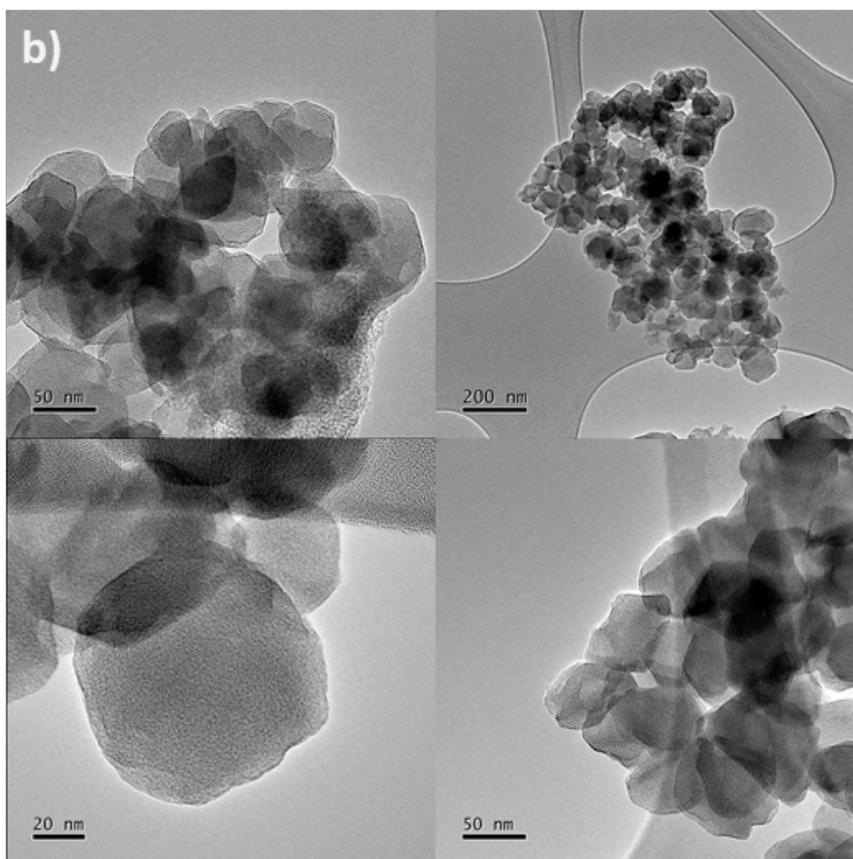


Figura 4.47. Imágenes TEM correspondientes a los materiales a) MOF-808(Zr)@SBA-15, y b) MOF-808(Zr)@MCM-41.

Además de confirmar la estructura porosa, las micrografías TEM permiten indicar la ausencia de clústeres metalorgánicos visibles, lo que evidencia una alta dispersión superficial de la fase metalorgánica incorporada, lo que está en consonancia con toda la caracterización previamente discutida hasta este punto. Adicionalmente, se han realizado microanálisis de ambos materiales (*Figura 4.48* y *Figura 4.49*), donde se observa una buena dispersión de zirconio para ambos materiales. Esto implica que no se producen aglomeraciones de Zr puntuales, ni crecimiento aislado de cristales de gran tamaño.

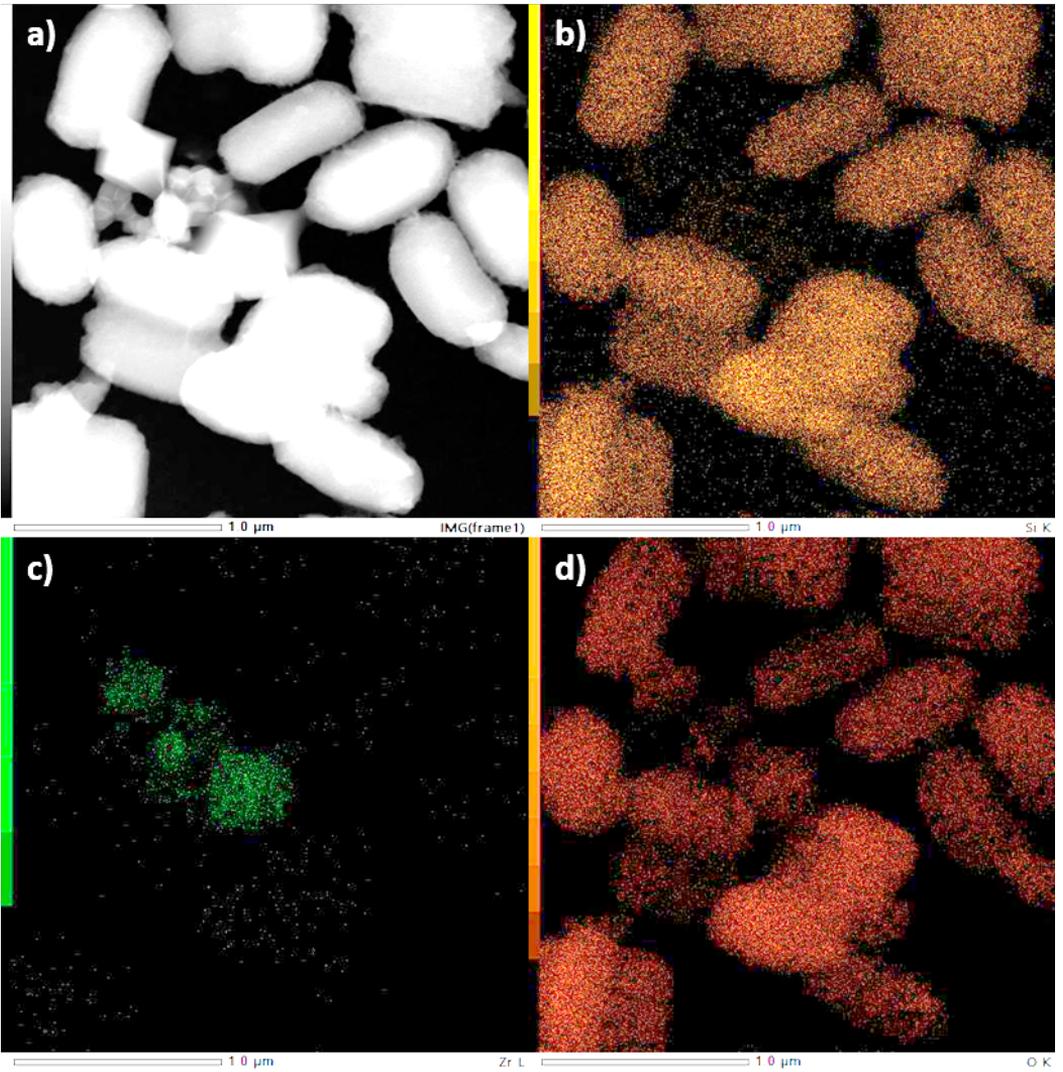


Figura 4.48. Fotografía STEM (a) y mapeo de silicio (b), zirconio (c) y oxígeno (d) para el material MOF-808(Zr)@SBA-15.

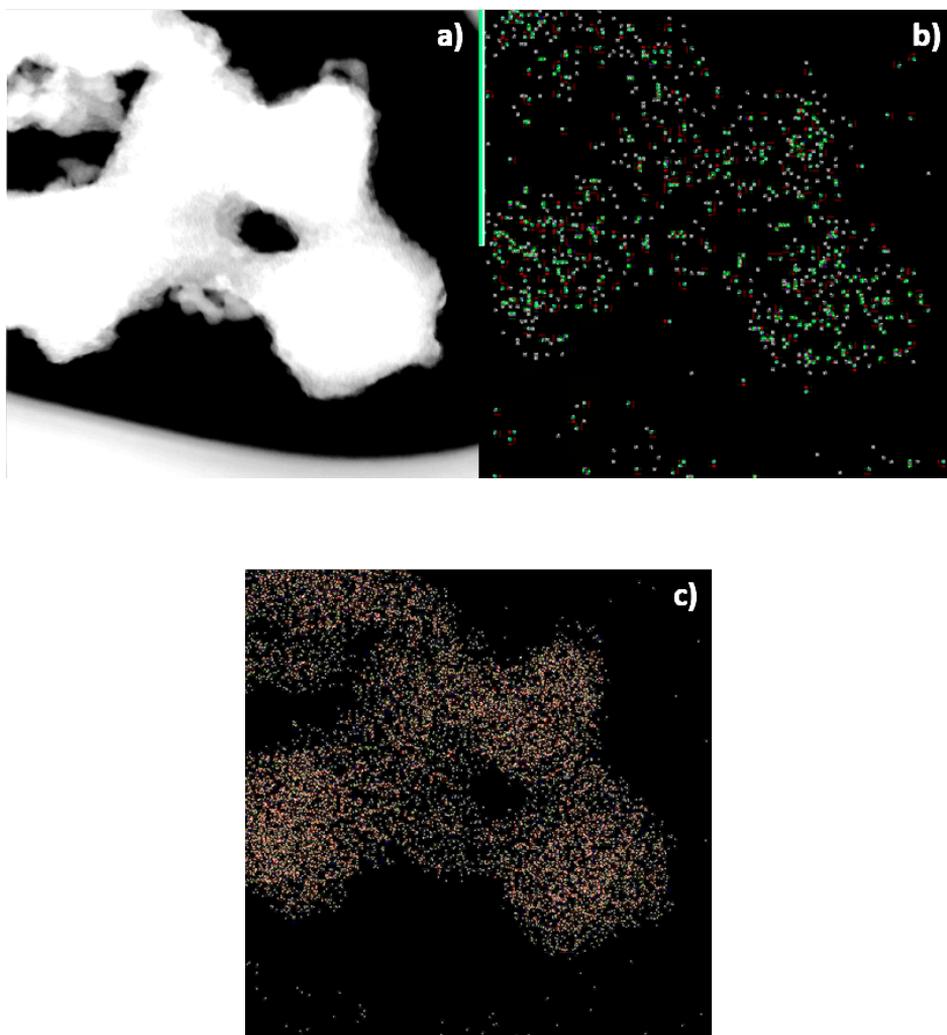


Figura 4.49. Fotografía STEM (a) y mapeo de silicio (b) y zirconio (c) para el material MOF-808(Zr)@MCM-41.

En resumen, los resultados combinados de todas las técnicas de caracterización presentadas en este apartado proporcionan la evidencia de la formación de la estructura cristalina metalorgánica del MOF-808(Zr) sobre los soportes silíceos estudiados, dando lugar a un recubrimiento de elevada dispersión y bajo espesor.

4.4.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MOF-808(Zr)@SOPORTE SILÍCEO

Una vez confirmada la incorporación de cristales de MOF-808(Zr) sobre los diferentes soportes silíceos, en este apartado de la discusión se evaluará el comportamiento catalítico de los diferentes materiales en la reacción de condensación aldólica de furfural y MIBK, comparando con el material no soportado en términos de actividad, selectividad y estabilidad.

En la *Figura 4.50* se muestra la actividad catalítica de los materiales híbridos en reacción en términos de conversión de furfural y de selectividad hacia el producto de interés FuMe. Cabe destacar que en este estudio se ha trabajado con una relación másica de FUR a Zr fijada en 150, buscando realizar una comparativa catalítica en condiciones de igualdad de cantidad de zirconio. Dicho valor FUR:Zr=150:1 corresponde aproximadamente a una relación másica Furfural:Catalizador de 10:1 para el caso de los materiales híbridos, valor que está dentro del rango optimizado en capítulos anteriores para el MOF UiO-66(Zr).

Los resultados catalíticos incluidos en la *Figura 4.50* demuestran que los materiales híbridos de MOF-808(Zr)@Soporte silíceo son capaces de alcanzar conversiones de furfural superiores a las obtenidas con el MOF-808(Zr). En algunos casos, la mejora de la actividad catalítica permite prácticamente doblar el valor de la conversión, como ocurre con el catalizador híbrido soportado sobre MCM-41. Este aumento de la actividad catalítica intrínseca (referido a masa de Zr constante) demostrado por los materiales híbridos evidencia claramente los beneficios de la estrategia de hibridación sobre soportes silíceos. La elevada dispersión de la fase metalorgánica parece mejorar la accesibilidad y dispersión de los centros catalíticamente activos de los entornos de Zr, y de este modo se consiguen mayores velocidades de reacción.

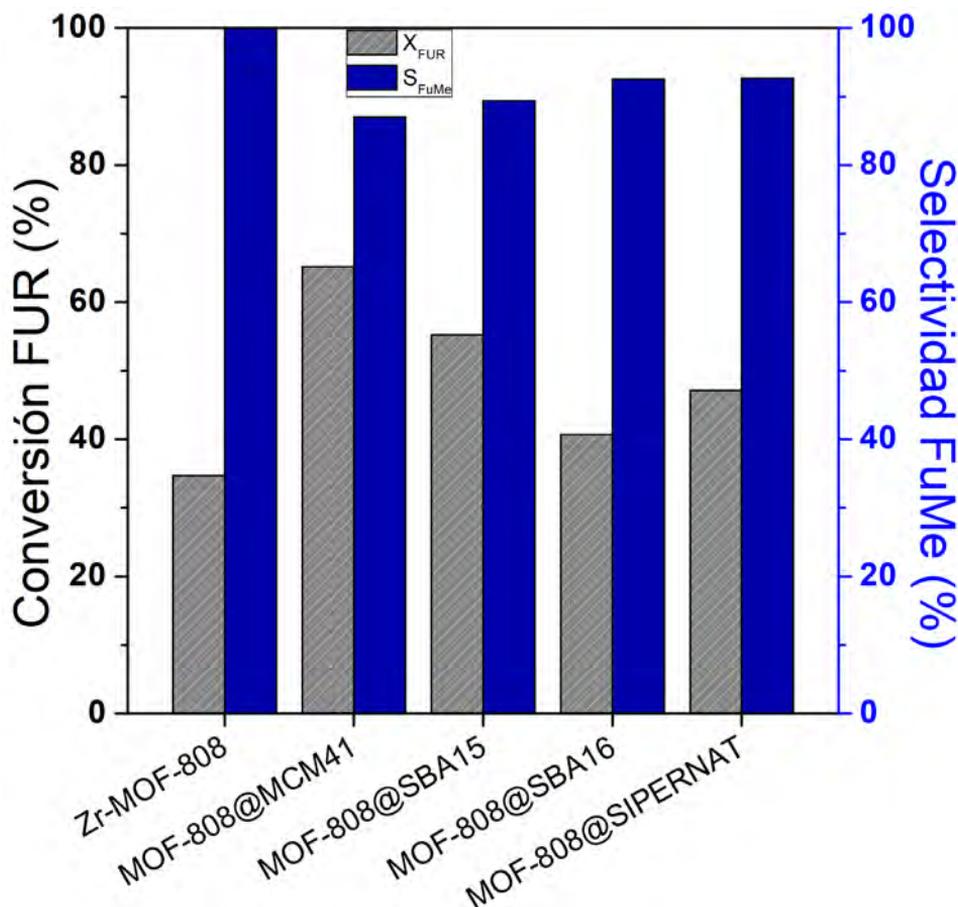


Figura 4.50. Conversión de furfural (FUR) y selectividad a FuMe para los catalizadores MOF-808(Zr) y MOF-808(Zr)@soporte silíceo. Condiciones de reacción: 130°C, 4h, relación másica FUR:Zr = 150, relación molar MIBK:FUR = 4:1.

Entre los diferentes soportes, es destacable el beneficio de emplear estructuras mesoporosas de tipo hexagonal plana, dado que los materiales basados en SBA-15 y, sobre todo, MCM-41, dan lugar a los mayores incrementos en la conversión de furfural. Por otra parte, el material de estructura cúbica (basado en el soporte SBA-16) es el que menos mejora presenta con respecto al MOF-808(Zr) de partida. Este resultado es a priori sorprendente, dado que una estructura tridimensional cúbica en principio debería dar lugar a una mejor difusión de reactivos y productos. Por tanto, la justificación a este peor comportamiento debe de estar relacionada con las propiedades fisicoquímicas del propio material, que tal como se describía

en la *Tabla 4.9* presenta un menor volumen de poros y una mayor proporción de microporosidad que sus contrapartidas de mesoestructura hexagonal plana. Ambos aspectos podrían estar limitando el avance de la reacción.

En el lado negativo, los materiales híbridos presentan una ligera disminución de la selectividad a FuMe con respecto al MOF-808(Zr), en cualquier caso manteniéndose en valores por encima del 85 %. Esta pérdida de selectividad indica que parte del furfural está sufriendo reacciones secundarias para dar lugar a productos no deseados. Ese tipo de reacción, como se ha comentado en capítulos previos, se ve favorecido en presencia de centros ácidos y a temperatura relativamente elevada. Es probable que la presencia de un soporte silíceo, con grupos Si-OH disponibles, con potencial catalítico, favorezca ligeramente dichas reacciones dando lugar a una bajada de la selectividad. Este fenómeno podría minimizarse, por ejemplo, reduciendo la temperatura de reacción.

Por su parte se han realizado test catalíticos de todos los soportes empleados (Reacciones R58, R60, R62 y R64) bajo las mismas condiciones (130°C, 4h, relación másica FUR:Cat = 10 y relación molar MIBK:FUR = 4:1), en todos los casos se ha observado que el valor de la conversión de furfural ha permanecido en 0 transcurridas las 4 horas (y por consiguiente no se ha observado rastro alguno de la molécula FuMe o derivados). Se puede concluir por tanto que las estructuras utilizadas como soportes son, en este caso, catalíticamente inactivas.

Como se ha indicado al inicio del presente capítulo, un aspecto crítico en el comportamiento de los catalizadores heterogéneos es su estabilidad después de diferentes ciclos catalíticos. Esto es especialmente importante para el MOF-808(Zr), cuya estabilidad en usos repetidos en reacción se ha demostrado que es muy baja. Por tanto, a continuación, se presenta un estudio de reutilización de los materiales híbridos sintetizados, con el objetivo de evaluar si la incorporación a un soporte silíceo, además de mejorar la actividad intrínseca de la fase activa, también mejora su estabilidad en procesos de reacción consecutivos. Para ello, se ha seleccionado el material MOF-808(Zr)@MCM-41, que ha sido el que ha presentado mejores resultados catalíticos (mayor conversión de furfural).

Así, en la *Figura 4.51* se muestran los resultados catalíticos obtenidos en ensayos de reutilización para el MOF sin soportar y para el material híbrido seleccionado, manteniendo una relación másica de FUR/Zr de 150. Como ya se ha comentado al inicio de este capítulo al compararlo con el UiO-66(Zr), el MOF-808(Zr) no soportado pierde completamente su actividad catalítica tras un primer ciclo de reacción. Sin embargo, al soportarlo sobre MCM-41 la pérdida no es tan acentuada, manteniendo actividad hasta 3 usos. Esto indica que la dispersión sobre la superficie silícea es beneficiosa también desde el punto de vista de la estabilidad en reacción. No obstante, el material pierde propiedades catalíticas muy rápidamente, tanto en términos de conversión de furfural como de selectividad a FuMe. Esto puede atribuirse a la formación de humins (dado que la selectividad no es total a FuMe) y al efecto desactivante que éstos tienen sobre los centros activos.

Tal y como se ha demostrado en la presente Tesis Doctoral en el estudio con el material UiO-66(Zr) con defectos, la concentración de furfural en el medio de reacción con respecto a la cantidad de catalizador tiene un efecto determinante sobre la potencial desactivación del mismo. Por esta razón se he explorado también el comportamiento catalítico empleando una menor cantidad de furfural en el medio, aplicando una relación másica FUR/Zr de 75, y la correspondiente relación MIBK:FUR =8:1 (esto es, reduciendo a la mitad la concentración de furfural con respecto al estudio previo). Los resultados se incluyen en la *Figura 4.52*.

Como se puede observar en la *Figura 4.51* y en la *Figura 4.52*, en condiciones de menor concentración de furfural, el MOF-808(Zr) no mejora prácticamente su comportamiento catalítico, pero sin embargo el material híbrido mejora mucho su comportamiento en ciclos de reacción repetidos (con una caída de conversión de furfural de solo el 20% en 3 ciclos, y manteniendo un 100 % de selectividad a FuMe). Estos resultados catalíticos demuestran que la dispersión de los cristales de MOF-808(Zr) en la superficie del material MCM-41 no solo mejora la actividad del MOF sino también su estabilidad en ciclos catalíticos consecutivos. Por otra parte, de nuevo se constata que la concentración de furfural es un factor determinante en los procesos de desactivación de los catalizadores en este tipo de reacciones de condensación aldólica, pero que la presencia del soporte contribuye a minimizar de forma significativa este efecto.

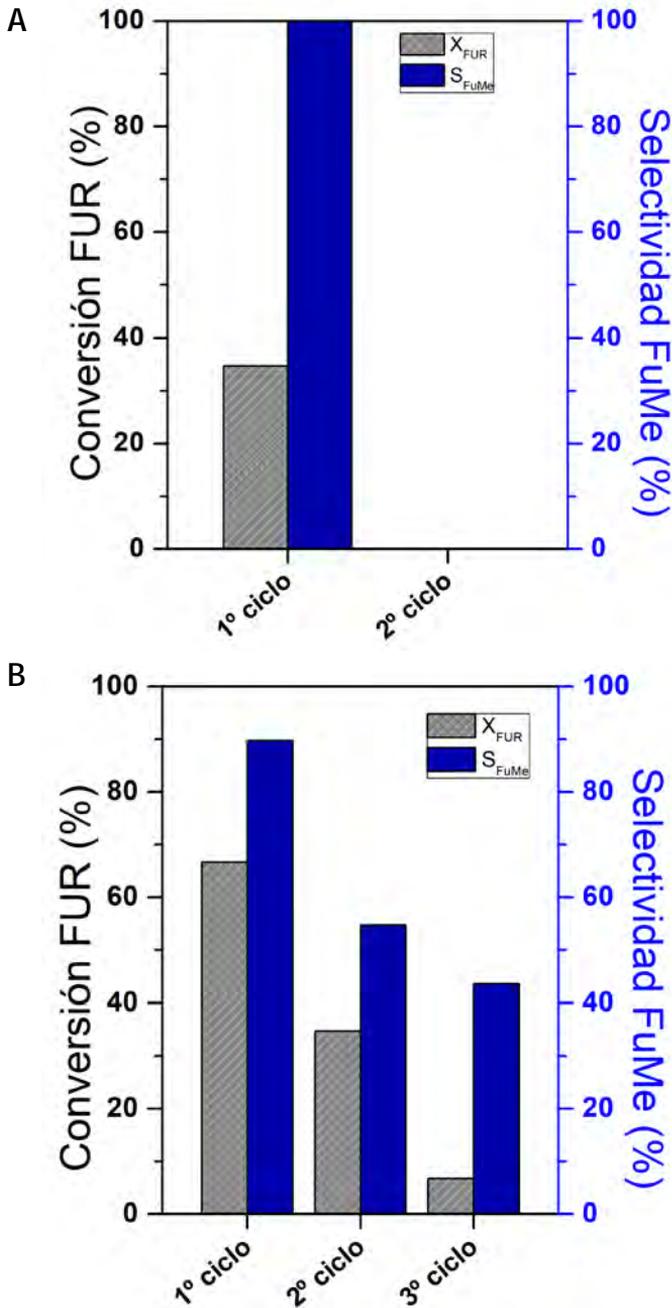


Figura 4.51. Reutilización en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe estudiada para el MOF-808(Zr) [a] y para el MOF-808(Zr)@MCM-41 [b]. Condiciones de reacción: 130°C, 4h, relación másica FUR/Zr = 150, relación molar MIBK:FUR = 4:1.

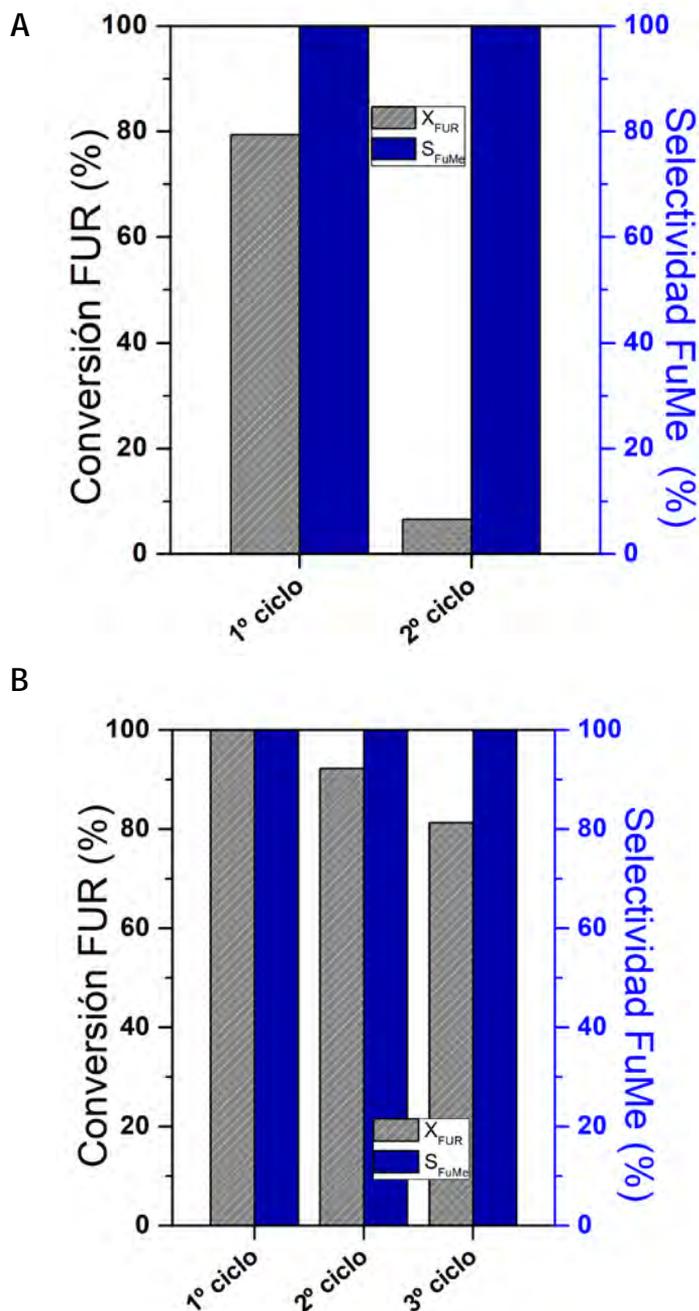
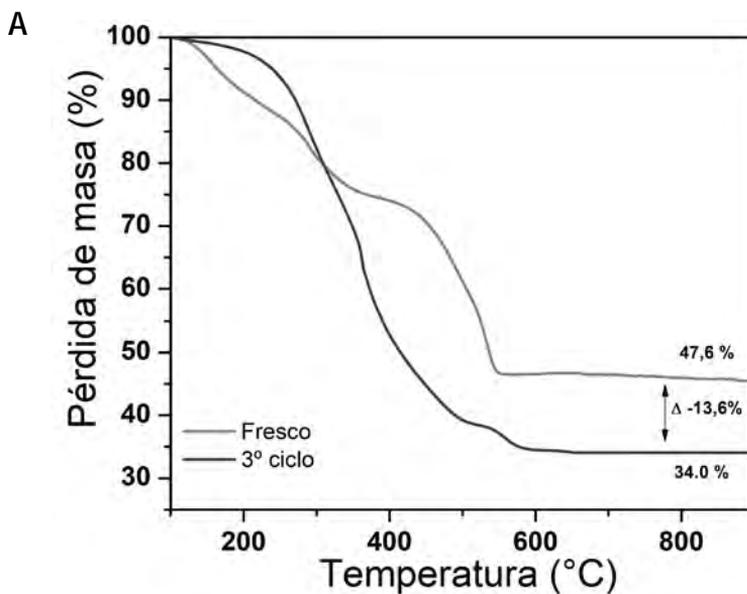


Figura 4.52. Reutilización en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe estudiada para el MOF-808(Zr) [a] y para el MOF-808(Zr)@MCM-41 [b]. Condiciones de reacción: 130°C, 4h, relación másica FUR/Zr = 75, relación molar MIBK:FUR = 8:1.

La desactivación catalítica puede ser debida a la formación de depósitos orgánicos (como por ejemplo subproductos pesados derivados del furfural) en los centros catalíticos activos que dificultan el transporte de reactivos y productos. En la *Figura 4.53* se muestran los análisis termogravimétricos del catalizador híbrido fresco y después de tres ciclos catalíticos (con fines comparativos se ha incluido los mismos resultados obtenidos con el material MOF-808(Zr)). En ambos casos se observa adsorción fuerte (reversible solo a alta temperatura) de compuestos orgánicos, pero en diferente grado. La cantidad adsorbida en el catalizador híbrido es significativamente menor. Por tanto, la presencia del soporte contribuye a minimizar la cantidad de especies orgánicas adsorbidas, lo que unido a la elevada dispersión de los centros catalíticos confieren la elevada estabilidad catalítica observada.



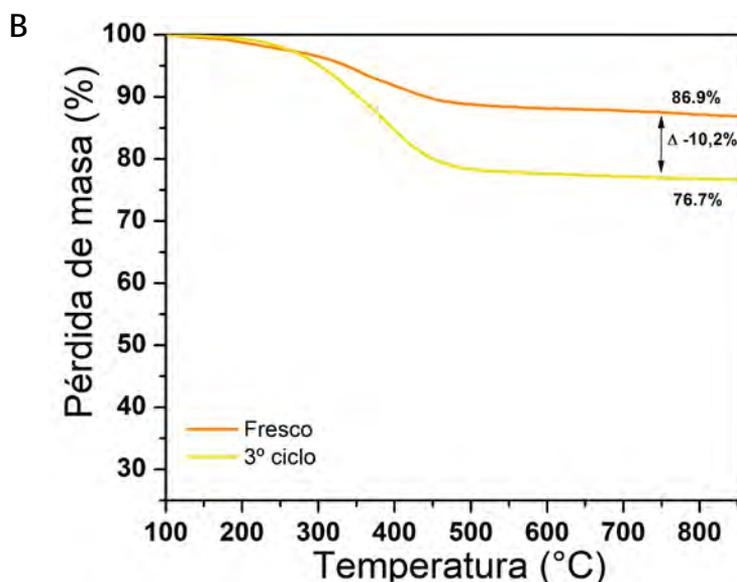


Figura 4.53. Análisis termogravimétrico correspondientes al material a) MOF-808(Zr) y al b) híbrido MOF-808(Zr)@MCM-41, frescos y tras dos y tres usos en reacción respectivamente.

4.4.4 CONCLUSIONES CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON CATALIZADORES MOF-808(Zr) Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS MOF-808(Zr)@ ESTRUCTURA SILÍCEA

En este último capítulo del apartado de Resultados y Discusión de la presente Tesis Doctoral, se ha demostrado que el principal problema para el uso del MOF-808(Zr) como catalizador en la reacción de condensación aldólica entre furfural y MIBK es la falta de estabilidad de este MOF. Sin embargo, se ha demostrado más activo catalíticamente en igualdad de condiciones de reacción (rendimiento del 97,6% a FuMe) que el UiO-66(Zr)-TFA3 (rendimiento FuMe de 73,1%). Para mejorar la estabilidad del MOF-808(Zr) se ha propuesto la hibridación de dicho MOF con distintas estructuras silíceas.

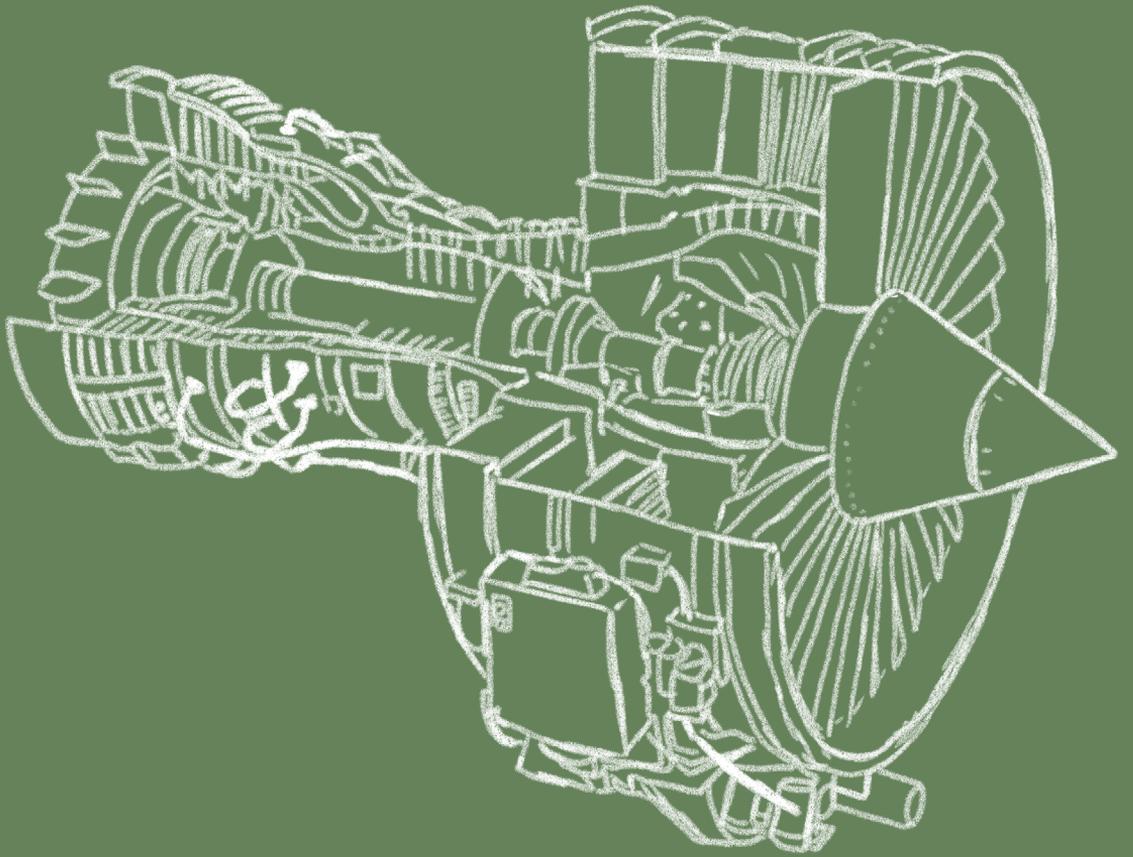
De este modo, se ha completado con éxito la unión entre el MOF-808(Zr) y las distintas superficies silíceas, dando como resultado materiales híbridos más activos catalíticamente y también más estables (en particular el MOF-808(Zr)@MCM-41). Las diferentes técnicas de caracterización han confirmado la incorporación de la fase metalorgánica con un alto grado de dispersión sobre los soportes de sílice. Este proceso de hibridación da lugar a catalizadores capaces de mejorar la actividad del MOF-808(Zr) en términos de igualdad de carga de zirconio.



En términos de rendimiento catalítico, el MOF-808(Zr)@MCM-41 proporciona las mejores condiciones en tanto que es el catalizador que presenta una mayor conversión de furfural y, tras el ajuste de las condiciones de reacción, es posible alcanzar la máxima conversión de FUR manteniendo una selectividad total a FuMe.

Por último, tras un estudio de reutilización, se ha demostrado que el material silíceo proporciona estabilidad a la fase MOF permitiendo su reutilización en la reacción estudiada, con una ligera desactivación del mismo, en función de la concentración de furfural del medio de reacción.

Este método de hibridación, por tanto, permite reducir el uso de zirconio en el catalizador final, a la vez que aumenta la actividad al mejorar la accesibilidad a los centros activos y mejorar la estabilidad en usos repetidos de reacción. El uso de un soporte de silicio comercial (MCM-41 en este caso) también contribuiría a reducir el coste final del catalizador y abre la puerta a un futuro escalado de esta vía catalítica para la producción de precursores de bioqueroseno. Además, este estudio permite desarrollar la ruta de preparación de otros catalizadores de interés mediante hibridación de los soportes silíceos estudiados con otras tipologías de MOF, ya sea para la misma o para distintas aplicaciones catalíticas en función de las características requeridas.



5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

La presente Tesis Doctoral ofrece una ruta robusta y con una clara vocación industrial que sirva como piedra angular para el desarrollo de futuros procesos de optimización y escalado de la producción de bioqueroseno por la ruta catalítica a partir de residuos derivados de la biomasa lignocelulósica, además de proporcionar un conocimiento profundo de la reacción de elongación de cadena de carbonos basada en la condensación aldólica entre furfural (FUR) y metilisobutilcetona (MIBK). A continuación, se presentan las conclusiones más destacadas obtenidas en los estudios realizados en la presente Tesis Doctoral, desglosadas en función del capítulo al que pertenecen:

CAPÍTULO 4.1. CONDENSACIÓN ALDÓLICA ENTRE FURFURAL Y MIBK: SELECCIÓN DE CATALIZADORES

1. A pesar de la buena actividad catalítica proporcionada por algunos catalizadores comerciales en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK, éstos presentan limitaciones desde el punto de vista de la estabilidad (lixiviación en catalizadores básicos) o de la falta de selectividad (catalizadores ácidos), que los hacen inadecuados para la producción de precursores de biocarburantes de aviación a partir de furfural.
2. Los catalizadores heterogéneos basados en zirconio presentan una alta actividad catalítica, cuya selectividad depende de la accesibilidad a estos centros de zirconio y la presencia o ausencia de otros centros catalíticos que desvíen la reacción hacia productos indeseados (como ocurre con las zeolitas Zr-Beta o los materiales SBA-15 modificados con Zr).

3. De los catalizadores estudiados basados en zirconio, aquel que mejores prestaciones presenta es el MOF UiO-66(Zr), dando lugar a selectividades al producto de interés cercanas al 100% cuando se modula la estructura MOF con ácido fórmico. Dicha modulación permite mejorar la accesibilidad a estos centros ácidos de Brønsted a través de la generación de una porosidad secundaria en el rango adecuado (15-20 Å) como consecuencia de la introducción de defectos en la estructura cristalina.
4. Mediante una completa caracterización de los materiales MOF, se ha demostrado que la actividad catalítica en la reacción de condensación está directamente asociada con la disponibilidad y la accesibilidad de los centros activos de tipo μ_3 -OH relacionados directamente con los clústeres de Zr_6 .

CAPÍTULO 4.2. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y MIBK CON EL CATALIZADOR UiO-66(Zr)-FA: ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

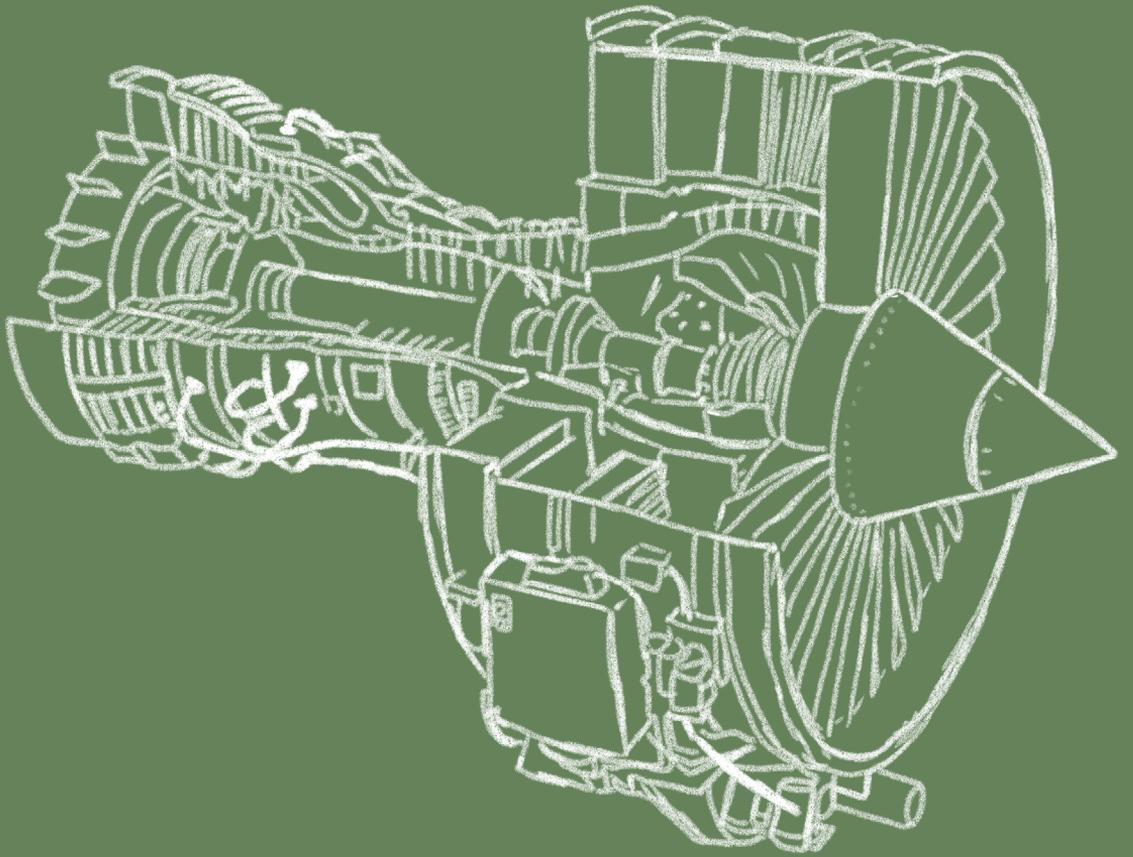
1. En el diseño de experimentos realizado para el estudio estadístico de optimización, se ha alcanzado la conclusión de que tanto el aumento de la temperatura como su efecto sinérgico con el aumento de la relación FUR/Catalizador influyen positivamente en el aumento de la conversión de furfural. Mientras que la relación FUR/Catalizador y el efecto cuadrático de la temperatura afectan de forma significativamente negativa a dicha conversión.
2. Las condiciones de reacción optimizadas en el rango de estudio son las siguientes: 130 °C; $t = 4$ h; FUR/Catalizador = 2; MIBK/FUR = 4. Con estos valores es posible alcanzar una conversión de FUR y una selectividad a FuMe prácticamente totales (~100%).
3. Una alta concentración de furfural en el medio de reacción favorece las reacciones secundarias de autocondensación, dando lugar a fenómenos de desactivación por envenenamiento o *fouling*. Por tanto es necesario controlar la concentración de furfural en el medio de reacción para aumentar la estabilidad del catalizador

CAPÍTULO 4.3. POTENCIACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL MOF UiO-66(Zr) A TRAVÉS DEL USO DE MODULADORES DURANTE LA SÍNTESIS

1. Si se aumenta la relación [Modulador]/DMF, se modifica la estructura del MOF resultante promoviendo la generación de nueva porosidad de mayor tamaño, entre los 15-20 Å, que supone una mejor accesibilidad de las moléculas de reactivos a los centros activos y la libre circulación de la molécula de FuMe sin impedimento estérico respecto al MOF UiO-66(Zr) (5-10 Å) donde se encuentra impedida.
2. El TFA utilizado como modulador de la estructura UiO-66(Zr) genera adicionalmente una hidrofobicidad superficial que facilita la movilidad de las especies polares, reduciendo la probabilidad de adsorción irreversible y frenando el proceso de desactivación.
3. Un aumento excesivo de la relación [Modulador]/DMF genera porosidades de mayor rango (20-25 Å) asociadas a la pérdida simultánea dos o más nodos, dando lugar a estructuras con menor cantidad de centros activos que redundan en una pérdida de actividad catalítica.
4. Los catalizadores basados en la modulación con TFA y FA presentan mejores propiedades catalíticas que el material original sin modular. Siendo de ellos el más estable el UiO-66(Zr)-TFA3, capaz de resistir al menos 3 ciclos de reutilización sin mostrar pérdida de rendimiento catalítico.

CAPÍTULO 4.4. ESTUDIO COMPARATIVO DE HÍBRIDOS BASADOS MOF-808(Zr) Y ESTRUCTURAS SILÍCEAS MESOPOROSAS PARA LA CONDENSACIÓN ENTRE MIBK Y FURFURAL

1. Se ha realizado con éxito la hibridación del MOF-808(Zr) con estructuras silíceas, sobre las que se hace crecer la fase cristalina metalorgánica. Los soportes silíceos evaluados han sido: Sipernat-50, MCM-41, SBA-15 y SBA-16, dando lugar todos ellos a una correcta incorporación del MOF sobre su superficie, tal como se ha evidenciado mediante las técnicas de caracterización texturales, estructurales y espectroscópicas utilizadas.
2. La estructura híbrida MOF-808(Zr)@MCM-41 es el catalizador que presenta un mejor comportamiento catalítico en términos de actividad y selectividad.
3. La hibridación del MOF-808(Zr) con estructuras silíceas, como la MCM-41, mejora notablemente la estabilidad respecto al material MOF-808(Zr) sin hibridar.



6. RECOMENDACIONES

6. RECOMENDACIONES

En base a los resultados presentados y a las conclusiones extraídas se proponen las siguientes vías potenciales de continuación de la investigación:

- La demostración de la posibilidad de unión de MOFs con terminaciones carboxílicas con estructuras silíceas abre la puerta a la **exploración de otros métodos de incorporación que permitan reducir el coste de producción de estos catalizadores**, mejorando la estabilidad de los mismos. Se recomienda explorar las posibilidades que ofrecen estos híbridos, no solo con el MOF-808, sino con **otras estructuras MOF de Zr** cuyas propiedades coincidan por las determinadas como óptimas en la presente Tesis Doctoral.
- El siguiente paso a la investigación presentada en la presente Tesis Doctoral sería **someter a la molécula de FuMe a un proceso de hidroxigenación (HDO)** para producir el bio-jet fuel final. Dicho biocarburante se debería evaluar entonces en términos de su comportamiento como combustible de aviación, tanto puro como en mezclas con distintos porcentajes de jet fuel tradicional. Sería necesario verificar mediante pruebas el cumplimiento de estos jet fuel, de las propiedades requeridas por la normativa ASTM y, posteriormente, una prueba en planta piloto en un motor de avión capaz de simular condiciones reales de operación.
- En este sentido, sería lógico intentar acortar el número de pasos (dado que, como ha demostrado la presente Tesis Doctoral es posible alcanzar rendimientos a FuMe del 100%) a través de la **síntesis de catalizadores**

multifuncionales que permitan realizar la reacción de condensación y la hidroxigenación (HDO) a hidrocarburos ramificados en un único reactor (*one-pot*). Unos posibles candidatos para explorar esta vía podrían ser los MOFs grafitizados, que permitirían mantener la accesibilidad a los centros activos a la vez que facilitarían la deposición en los ligandos grafitizados de metales capaces de dar lugar a estas transformaciones hidrogenantes. Igualmente, el uso de híbridos MOF(Zr)@sílice puede facilitar la incorporación de fases catalíticas metálicas adicionales para llevar a cabo los procesos de hidrogenación y deshidratación implicados en la reacción de HDO.

- Finalmente, para demostrar la viabilidad industrial de este proceso, o del proceso global de producción del biocombustible, se recomienda realizar los pertinentes **análisis tecno-económicos asociados a una simulación de un posible proceso industrial**, así como los **análisis de ciclo de vida** que documenten y evalúen la reducción de la huella de carbono.

7. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

7. ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS

7.1. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolución mundial (a) de la población (1800-2019) (b) del consumo energético (1800-2019)	32
Figura 1.2. Evolución del consumo mundial de energía primaria por tipo de energía en el periodo (1990-2019).....	34
Figura 1.3. Perspectivas en la evolución del consumo energético mundial hasta 2050	35
Figura 1.4. Evolución de la temperatura media y de la concentración histórica de CO ₂ en la atmósfera en el periodo 1880-2020	36
Figura 1.5. Evolución del consumo energético por tipo de energía en la Unión Europea	37
Figura 1.6. Emisiones de CO ₂ por sector, (a) globales y (b) Unión Europea, en el año 2019	38
Figura 1.7 Evolución del consumo energético por tipo de energía en la Unión Europea y previsiones hasta 2050.....	39
Figura 1.8. Previsión de la evolución de las reducciones en las emisiones de CO ₂ en Europa por sectores, según la política actual y aplicando la directiva RED II.....	41
Figura 1.9. Cuota de energía renovable por sector, a nivel mundial 2015.....	43
Figura 1.10. Demanda energética global en el sector del transporte por tipo ...	45
Figura 1.11. Previsión de emisiones en el sector de la aviación en ausencia de acciones mitigadoras y efectos derivados de la consecución de las medidas propuestas	47

Figura 1.12. Demanda energética global en el sector aéreo por fuente.....	49
Figura 1.13. Composición másica media del queroseno Jet Fuel A1.....	51
Figura 1.14. Promedio de emisiones de un motor de aviación típico en un vuelo con 150 pasajeros durante una hora	53
Figura 1.15. Ciclo del CO ₂ en (a) queroseno fósil, (b) queroseno de origen biológico.	56
Figura 1.16. Materias primas y procesos para la producción de biocarburantes de aviación.	59
Figura 1.17. Estructura general de la biomasa lignocelulósica.	65
Figura 1.18. Principales moléculas plataforma derivadas de la biomasa lignocelulósica.	66
Figura 1.19. Conversión catalítica de azúcares lignocelulósicos en hidrocarburos en el rango del queroseno de aviación.	67
Figura 1.20. Esquema simplificado del proceso Biofine para la producción de ácido levulínico	68
Figura 1.21. Posible configuración del proceso Waleva en base a bibliografía ...	70
Figura 1.22. Proceso Quaker-Oats para la producción de furfural a partir de residuos de cereales	71
Figura 1.23. Esquema del proceso de producción de hidrocarburos a partir de furfural mediante condensación aldólica con cetonas seguida de hidrogenación (HDO).	72
Figura 1.24. Estructura del MOF UiO-66(Zr) con el detalle de un clúster cuboctaédrico de Zr.	79
Figura 1.25. Estructura del MOF-808(Zr) donde las esferas representan los espacios vacíos entre unidades de construcción, con poros de 4,8 y 18,4 Å.....	80
Figura 2.1. Esquema de reacción de la condensación aldólica de furfural y MIBK para producir un precursor de biocarburante de aviación, FuMe.	90
Figura 2.2. Esquema de la estructura y plan de trabajo de la Tesis Doctoral.	93
Figura 3.1. Procedimiento de síntesis del material MOF UiO-66(Zr)	99
Figura 3.2. Procedimiento de síntesis de los materiales MOF UiO-66(Zr) modificados con moduladores.	100
Figura 3.3. Procedimiento de síntesis del material MOF-808(Zr).....	101
Figura 3.4. Proceso de sustitución del Al por Zr en una zeolita beta.	102

Figura 3.5. Zeolita USY dopada con zirconio (Zr-USY).	104
Figura 3.6. Etapas de síntesis de la sílice mesoestructurada SBA-15.	105
Figura 3.7. Sílice SBA-15 dopada con zirconio (Zr-SBA-15).	105
Figura 3.8. Sílice SBA-15 modificada superficialmente con zirconia (ZrO ₂ -SBA-15).	106
Figura 3.9. Etapas de síntesis de la sílice mesoestructurada SBA-16.	107
Figura 3.10. Representación gráfica del híbrido de soporte silíceo (SBA-15) y MOF-808(Zr).	108
Figura 3.11. Procedimiento de síntesis de los materiales híbridos de MOF-808(Zr) soportado sobre materiales silíceos.	109
Figura 3.12. Instalación experimental de reactor de Autoclave Engineers.	119
Figura 3.13. Esquema simplificado de la reacción de condensación aldólica de furfural y MIBK (en exceso).	120
Figura 3.14. Cromatograma tipo con los tiempos de retención de los reactivos y productos involucrados en la condensación aldólica de FUR y MIBK.	130
Figura 3.15. Datos experimentales del análisis de RMN de ¹³ C de la molécula aislada de FuMe.	132
Figura 3.16. Espectro de RMN de ¹ H correspondiente al producto de reacción aislado, coincidente con la molécula de FuMe.	133
Figura 3.17. Análisis de GC-MS de la molécula de FuMe aislada.	134
Figura 3.18. Análisis de GC-MS de la molécula de Fu(Me) ₂	135
Figura 3.19. Rectas de calibrado obtenidas para el análisis de GC de a) FUR y b) FuMe, utilizando sulfolano como patrón interno.	136
Figura 4.1. Conversión de furfural (X_{FUR}) y selectividad a FuMe (S_{FuMe}) en catalizadores basados en zirconio en condiciones de reacción: 130°C, 6 h relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 5:1. .	145
Figura 4.2. Difractogramas de rayos-X (a), e isothermas de adsorción-desorción de argón (b) correspondientes a los catalizadores Zr-Beta y Zr-USY.	147
Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de bajo ángulo (a), e isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (b) correspondientes a los catalizadores SBA-15 modificados con Zr.	150
Figura 4.4. Difractogramas de rayos X (a), e isothermas de adsorción-desorción de argón y distribución del tamaño de poro (b) correspondientes a los catalizadores UiO-66(Zr) y UiO-66(Zr)-FA.	153

Figura 4.5. Análisis termogravimétrico de los MOFs UiO-66(Zr) (a), y UiO-66(Zr)-FA (b).	155
Figura 4.6. Espectros de alta resolución de XPS para el Zr 3d (a), y para el O 1s (b) de los materiales UiO-66(Zr) y el UiO-66(Zr)-FA.	157
Figura 4.7. Curvas de valoración ácido-base por retroceso, comenzando en pH=3, correspondientes a los materiales a) UiO-66(Zr) y b) UiO-66(Zr)-FA.	158
Figura 4.8. Espectros DRIFT correspondientes a la cinética de desorción del CD ₃ CN a temperatura ambiente (rt) y a 50°C, para el UiO-66(Zr) (a); y el UiO-66(Zr)-FA (b).	159
Figura 4.9. Espectro DRIFT correspondiente a la adsorción de CD ₃ CN sobre los catalizadores UiO-66(Zr) y UiO-66(Zr)-FA antes y después de un proceso de secado a 120°C.	160
Figura 4.10. Efecto de la relación molar MIBK/FUR en la condensación aldólica entre FUR y MIBK sobre UiO-66(Zr)-FA. Condiciones de reacción: tiempo = 4h; temperatura =130°C; Relación másica FUR/Catalizador = 10.	165
Figura 4.11. Esquema de reacción propuesto para la condensación aldólica entre FUR y MIBK. Humins= productos de degradación.	166
Figura 4.12. Ajuste de los datos experimentales (símbolos) al modelo cinético propuesto (líneas) para la condensación aldólica de FUR y MIBK sobre UiO-66(Zr)-FA. Condiciones de reacción: Relación másica FUR/Catalizador = 10; Relación molar MIBK/FUR = 4.	168
Figura 4.13. Superficies respuesta y gráficos de contorno correspondientes a la conversión de furfural (a) y la selectividad a FuMe (b) con catalizador UiO-66(Zr)-FA, que representan la influencia de la temperatura de reacción y de la relación FUR/Catalizador en base a los modelos estadísticos predictivos.	171
Figura 4.14. Valores experimentales frente a valores predichos por los modelos matemáticos para la conversión de FUR (a) y la selectividad a FuMe (b). Condiciones de reacción: catalizador = UiO-66(Zr)-FA, Relación MIBK/FUR = 4/1 y tiempo de reacción =4 h.	173
Figura 4.15. Diagramas de Pareto estandarizados para la conversión de FUR (a) y la selectividad de FuMe (b) sobre UiO-66(Zr)-FA. AA: efecto cuadrático de la temperatura; BB: efecto cuadrático de la relación FUR/Catalizador; AB: efecto cruzado de la interacción entre la temperatura y la relación FUR/Catalizador.	174
Figura 4.16. Experimento de filtrado en caliente del UiO-66(Zr)-FA. El catalizador se retira tras 2h y se hace continuar la reacción sin	

<p>catalizador (líneas punteadas). Con fines comparativos se muestra la misma reacción llevada a cabo sin retirar el catalizador (líneas sólidas). Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, relación másica FUR/Catalizador = 10 y relación molar MIBK/FUR = 4.</p>	176
<p>Figura 4.17. Reutilización del catalizador UiO-66(Zr)-FA en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe en dos niveles de la relación másica FUR/Cat, 2 (a) y 10 (b). Condiciones de reacción: tiempo = 1 h, temperatura = 130°C y relación molar MIBK/FUR = 4.</p>	178
<p>Figura 4.18. Curvas de valoración ácido-base por retroceso correspondientes al UiO-66(Zr)-FA tras 6 usos consecutivos en reacción para los valores de la relación másica FUR/Catalizador (a) = 2 y (b) = 10. Condiciones de reacción: tiempo = 1 h, temperatura = 130°C y relación molar MIBK/FUR = 4.</p>	179
<p>Figura 4.19. Difractogramas de rayos X del catalizador UiO-66(Zr)-FA fresco y tras 3 usos consecutivos en reacción a 130°C (FUR/Cat = 10, MIBK/FUR = 4).</p>	180
<p>Figura 4.20. Esquema del proceso de síntesis del MOF UiO-66(Zr) en ausencia y en presencia de modulador en el medio de síntesis.</p>	183
<p>Figura 4.21. Difractogramas de rayos-X de alto ángulo correspondientes a los materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con a) FA y b) TFA.</p>	187
<p>Figura 4.22. Isotermas de adsorción-desorción de argón correspondientes a los catalizadores MOF UiO-66(Zr) modulados con a) FA, b) TFA.</p>	189
<p>Figura 4.23. Posición de los centros ácidos μ_3-OH y μ_3-O en los nodos del MOF UiO-66(Zr).</p>	190
<p>Figura 4.24. Distribución de tamaños de poro correspondiente a los catalizadores MOF UiO-66(Zr) modulados con: a) FA, b) TFA. Con fines comparativos se incluye el MOF UiO-66(Zr) sin modular.</p>	191
<p>Figura 4.25. Curvas de valoración ácido-base por retroceso, comenzando en pH=3, para la serie de materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con TFA y el MOF UiO66(Zr) como referencia.</p>	193
<p>Figura 4.26. Curvas de valoración ácido-base por retroceso, comenzando en pH=3, para los materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con FA.</p>	194
<p>Figura 4.27. Análisis termogravimétricos (TGA) para los materiales MOF UiO-66(Zr) modulados con: a) AF, b) TFA. Se incluye la muestra MOF UiO-66(Zr) sin modular con fines comparativos.</p>	196
<p>Figura 4.28. Análisis de espectroscopía FT-IR de los materiales MOF UiO-66(Zr) sintetizados en presencia de FA y TFA como moduladores (se han seleccionado dos muestras representativas de cada serie).</p>	198

Figura 4.29. Longitud nodal y distancia internodal para la estructura MOF UiO-66(Zr) **Figura 4.30.** Conversión de furfural y selectividad a FuMe en catalizadores basados la estructura MOF UiO-66(Zr) modulada con FA. Condiciones: 130°C, 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1 201

Figura 4.31. Conversión de furfural y selectividad a FuMe en catalizadores basados la estructura MOF UiO-66(Zr) modulada con TFA. Condiciones: 130°C, 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1 202

Figura 4.32. Comparativa de isotermas de adsorción y desorción de argón y distribución de tamaño de poro de los catalizadores MOF UiO-66(Zr)-FA4 y MOF UiO-66(Zr)-TFA3, correspondientes a los mayores valores de conversión de FUR de cada serie de moduladores; el MOF UiO-66(Zr) sin modulador ha sido añadido como referencia. 205

Figura 4.33. Conversión de FUR y selectividad a FuMe en tres ciclos de reutilización. Condiciones de reacción: 130°C, 4 h, relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Cat 10:1. Catalizador: a) UiO-66(Zr)-TFA3, b) UiO-66(Zr)-FA4. 207

Figura 4.34. Análisis termogravimétrico de los catalizadores óptimos modulados con FA y TFA, antes de reacción (a y c) y tras tres usos catalíticos con lavados de acetona intermedios (b y d). 209

Figura 4.35. Valoraciones ácido base para el material MOF modulado con FA y TFA. Materiales frescos (a y c), y tras tres usos catalíticos, con un lavado de acetona intermedio (b y d). 210

Figura 4.36. Conversión de furfural y selectividad a FuMe con los catalizadores MOF-808(Zr), UiO-66(Zr) y UiO-66(Zr)-TFA-3 en las condiciones de reacción optimizadas (130°C, 4 h relación molar MIBK: FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1). 214

Figura 4.37. Curvas de valoración ácido-base por retroceso comenzando a pH=3 correspondientes a los materiales: a) MOF-808(Zr), b) UiO-66(Zr) y c) UiO-66(Zr)-TFA3. 216

Figura 4.38. Reutilización del catalizador MOF-808(Zr) en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe. Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, tiempo = 4 h, relación molar MIBK:FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1. 217

Figura 4.39. Curva de valoración ácido-base correspondiente a los materiales MOF-808(Zr) (a) y al mismo material tras ser utilizado en reacción (b). Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, tiempo = 4 h, relación molar MIBK:FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1. 218

- Figura 4.40.** Análisis termogravimétrico correspondiente a los materiales MOF-808(Zr) (a) y al mismo material tras ser utilizado en reacción (b). Condiciones de reacción: temperatura = 130°C, tiempo = 4 h, relación molar MIBK:FUR 4:1 y relación másica FUR: Catalizador 10:1. 219
- Figura 4.41.** Difractogramas de rayos X en polvo a bajo ángulo para los materiales híbridos MOF-808@estructura sílicea, incorporando la referencia de la respectiva sílice. a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) Sipernat 50. 223
- Figura 4.42** Difractogramas de rayos X en polvo a alto ángulo para los materiales híbridos MOF-808@estructura sílicea, incorporando las referencias de la respectiva sílice y del MOF-808(Zr) no soportado. a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) Sipernat 50. 225
- Figura 4.43.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a la estructura sílicea y a los respectivos híbridos MOF-808(Zr)@estructura sílicea. 226
- Figura 4.44.** Perfiles termogravimétricos correspondientes a la estructura sílicea e híbrido MOF-808(Zr)@estructura sílicea. Siendo la estructura sílicea: a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41, d) SIPERNAT-50. 228
- Figura 4.45.** Análisis de espectroscopía FTIR correspondientes a la estructura sílicea y a los híbridos MOF-808(Zr)@estructura sílicea. Siendo la estructura sílicea: a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) SIPERNAT-50. 230
- Figura 4.46.** Análisis de espectroscopía UV-visible correspondientes a la estructura sílicea y a los híbridos MOF-808(Zr)@estructura sílicea. Siendo la estructura sílicea: a) SBA-15, b) SBA-16, c) MCM-41 y d) SIPERNAT-50. 231
- Figura 4.47.** Imágenes TEM correspondientes a los materiales a) MOF-808(Zr)@SBA-15, y b) MOF-808(Zr)@MCM-41. 233
- Figura 4.48.** Fotografía STEM (a) y mapeo de silicio (b), zirconio (c) y oxígeno (d) para el material MOF-808(Zr)@SBA-15. 234
- Figura 4.49.** Fotografía STEM (a) y mapeo de silicio (b) y zirconio (c) para el material MOF-808(Zr)@MCM-41. 235
- Figura 4.50.** Conversión de furfural (FUR) y selectividad a FuMe para los catalizadores MOF-808(Zr) y MOF-808(Zr)@soporte síliceo. Condiciones de reacción: 130°C, 4h, relación másica FUR:Zr = 150, relación molar MIBK:FUR = 4:1. 237
- Figura 4.51.** Reutilización en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe estudiada para el MOF-808(Zr) [a] y para el MOF-808(Zr)@MCM-41 [b]. Condiciones de reacción: 130°C, 4h, relación másica FUR/Zr = 150, relación molar MIBK:FUR = 4:1. 240

Figura 4.52. Reutilización en la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK para dar FuMe estudiada para el MOF-808(Zr) [a] y para el MOF-808(Zr)@MCM-41 [b]. Condiciones de reacción: 130°C, 4h, relación másica FUR/Zr = 75, relación molar MIBK:FUR = 8:1. 241

Figura 4.53. Análisis termogravimétrico correspondientes al material a) MOF-808(Zr) y al b) híbrido MOF-808(Zr)@MCM-41, frescos y tras dos y tres usos en reacción respectivamente..... 243

7.2. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Consumo final de energía en el sector transporte en la EU28 (en terajulios, 2018)	44
Tabla 1.2. Propiedades típicas de los carburantes de aviación comerciales a P_{atm}	52
Tabla 1.3. Especificaciones del JET-FUEL A1 según normativa	54
Tabla 1.4. Vías de conversión de la biomasa en carburante de aviación	62
Tabla 1.5. Plantas de producción de bioqueroseno operativas en la UE en el año 2020	64
Tabla 1.6. Revisión de estudios de condensación aldólica para la producción de moléculas del rango del queroseno descritos en bibliografía.	74
Tabla 1.7. Transformación de productos derivados de la biomasa lignocelulósica utilizando materiales MOF como catalizadores o co-catalizadores.	84
Tabla 3.1. Catalizadores sintetizados y sus principales características.	110
Tabla 3.2. Resumen de técnicas de caracterización empleadas, objetivo, equipo y condiciones de ensayo aplicadas.	116
Tabla 3.3. Resumen de reacciones y condiciones utilizadas en la presente Tesis Doctoral.	122
Tabla 3.4. Técnicas de caracterización de resultados de reacción.	129
Tabla 3.5. Condiciones de análisis mediante cromatografía de gases (GC).	131
Tabla 4.1. Propiedades y resultados catalíticos de los catalizadores sólidos de referencia (comerciales).	142
Tabla 4.2. Propiedades físico-químicas de los catalizadores basados en zirconio para la reacción de condensación entre FUR y MIBK.	144
Tabla 4.3. Constantes cinéticas aparentes (k_p), energías de activación (E_a) y factores pre-exponenciales (k_p), y análisis de Arrhenius para la reacción de condensación aldólica entre FUR y MIBK sobre UiO-66(Zr)-FA en el rango de temperaturas de 110-170 °C.	167
Tabla 4.4. Diseño factorial completo centrado en las caras con matriz de dos variables, incluyendo los valores obtenidos para las dos variables respuesta seleccionadas tras 4 h de reacción, para la optimización de producción de FuMe sobre UiO-66(Zr)-FA.	170
Tabla 4.5. Datos bibliográficos de moduladores utilizados para modificar la síntesis del MOF UiO-66(Zr).	184



Tabla 4.6. Propiedades texturales correspondientes a los catalizadores MOF UiO-66(Zr) modulados con TFA y FA, y el MOF sin modular.....	188
Tabla 4.7. Datos de capacidad ácida obtenida por curva de valoración ácido-base por retroceso, con NaOH=0,01M comenzando en pH=3, para materiales UiO-66(Zr) sintetizados en presencia de FA y TFA como agentes moduladores.	192
Tabla 4.8. Contenido de zirconio (% en peso) en los MOF UiO-66(Zr) sintetizados en presencia de cantidades diferentes de ambos moduladores.	197
Tabla 4.9. Propiedades fisicoquímicas de los MOFs de Zr comparados.	213
Tabla 4.10. Propiedades fisicoquímicas de los soportes silíceos utilizados.	221
Tabla 4.11 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores híbridos MOF-808(Zr)@sílice.	222

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Naciones Unidas (1948), Declaración Universal de los Derechos Humanos (1948). *Declaración Universal de los derechos Humanos. 25.1*
- [2] PIDESC (1991), *Pacto Internacional de Derechos Económicos, Sociales y Culturales. Observación General, N.4.*
- [3] Committee on Economic, Social and Cultural Rights (CESCR) (1991), Revised General Guidelines Regarding the Form and Contents of Reports to be Submitted by States Parties Under Articles 16 and 17 of the International Covenant of Economic, Social and Cultural Rights. *UN Doc E/C. 12/1991/1 (17 June 1991).*
- [4] 17 of the International Covenant of Economic, Social and Cultural Rights. *UN Doc E/C. 12/1991/1 (17 June 1991).*
- [5] Malanima, P. (2014). Energy in history, The basic environmental history. *Springer, Cham (pp. 1-29).*
- [6] Climate Change Secretariat (2019), United Nations Climate Change Conference COP 25/CMP 15/CMA 2, Santiago, Chile
- [7] Sime Poma, L. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo PNUD (2010). Informe de desarrollo humano. La verdadera riqueza de las naciones: Caminos al desarrollo humano. *Madrid: Ediciones Mundi-Prensa.*
- [8] International Energy Agency (2020), International Energy Agency, IEA: World Energy Balances 2020.

- [9] DNV-GL (2021), Energy Transition Outlook 2021.
- [10] National Oceanic and Atmospheric Administration (2019), Global Monthly Mean CO₂, January 2010-2020.
- [11] OCO-2 Science Team/Michael Gunson, Annmarie Eldering (2020), OCO-2 Level 2 CO₂ prior based on CO₂ monthly flask record, global meteorology, and age of air V10. *Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC)*
- [12] <https://www.co2.earth/daily-co2>. Revisado 11/06/2022
- [13] IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)]. *Cambridge University Press. In Press*
- [14] IPCC 2007, Summary for Policymakers, in *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability*, Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, *Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 17.*
- [15] Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (2013), Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.*
- [16] U.S. Global Change Research Program (2014), Third Climate Assessment. *National Climate Assessment Reports USGCRP*
- [17] U.S. Global Change Research Program (2017), Fourth Climate Assessment. *National Climate Assessment Reports USGCRP*
- [18] Rebeca Lindsey (2020), Climate change: Atmospheric carbon dioxide. *National Oceanic and Atmospheric Administration 20-02-2020*
- [19] European Parliament and of the Council (2019), Decision No 406/2009/EC. *DO L 140 de 5.6.2009, p. 136/148*
- [20] European Parliament and of the Council (2019), Directive 2009/28/EC. *DO L 140 de 5.6.2009, p. 16/62*

- [21] European Parliament and of the Council (2008), A European Economic Recovery Plan. *COM/2008/0800*
- [22] European Parliament and of the Council (2008), GREEN PAPER A 2030 framework for climate and energy policies. *COM/2013/0169*
- [23] Comisión Europea (2010), EUROPA 2020 Una estrategia para un crecimiento inteligente, sostenible e integrador. *Bruselas, COM, 2010*
- [24] European Environment Agency (2020), What are the trends in the energy mix in gross inland energy consumption in Europe?. *EEA, ENER 026*
- [25] International Energy Agency (2019), International Energy Agency, IEA: CO₂ emissions from fuel combustion
- [26] Sonnino, A. (2015), Meeting the growing global demand for food and nutrition: current situation and outlook. *World Food Production, Facing Growing Needs and Limited Resources, Vita e Pensiero/Ricerche, Milano, Italy, 55-71.*
- [27] Department of Economic and Social Affairs (2019), Growing at a slower pace, world population is expected to reach 9.7 billion in 2050 and could peak at nearly 11 billion around 2100. *United Nations, 2019 Revision of World Population Prospects*
- [28] European Commission (2016), EU Reference Scenario 2016 Energy, transport and GHG emissions Trends to 2050. *Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016, p. 188.*
- [29] Eurostat Energy (2019). Transport and environment statistics 29th edition. *Luxembourg, p.29*
- [30] Comisión Europea (2019), Para una Europa sostenible de aquí a 2030. *Bruselas, COM, 2019.*
- [31] Union, I. (2014). Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. *A new skills agenda for Europe. Brussels.*
- [32] RED, II. (2018). Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable source, Article 25. *Publications office of the European Union: Luxembourg.*

- [33] European Commission (2011), Communication from the commission to the European parliament, the European council, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions. *Brussels, 2019, Annex.*
- [34] Comisión Europea (2011), Comunicado de prensa: El Pacto Verde Europeo establece cómo hacer de Europa el primer continente climáticamente neutro en 2050 impulsando la economía, mejorando la salud y la calidad de vida de los ciudadanos, protegiendo la naturaleza y no dejando a nadie atrás. *Bruselas, 2019.*
- [35] Murdock, H. E., Gibb, D., André, T., Appavou, F., Brown, A., Epp, B. & Sawin, J. L. (2019). Renewables 2019 global status report.
- [36] European Commission (2019), Statistical Pocketbook. Mobility and Transport. Luxembourg, p.33
- [37] Calderón, C., Avagianos, I., Jossart, J.M. (2020). Bioenergy Europe Statistical Report 2020. Bioenergy Europe
- [38] IEA (2018). IEA web. Revisado 5/08/2021
- [39] Graver, B., Rutherford, D., & Zheng, S. (2020). CO² Emissions From Commercial Aviation: 2013, 2018, and 2019.
- [40] EASA, EEA, and EUROCONTROL (2019), European Aviation Environmental Report 2019," *Cologne*
- [41] Infra- structure, European Commission (2019), Statistical Pocketbook 2019, Mobility and Transport
- [42] Union, E. (2018). Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources. *Official Journal of the European Union, 5, 82-209.*
- [43] IRENA. (2017). Biofuels for Aviation: *Technology Brief.*
- [44] https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12303-Combustibles-de-aviacion-sostenibles-ReFuelEU-Aviation_es. Revisado 27/07/2022
- [45] Rachner, M. (1998). Die stoffeigenschaften von kerosin jet a-1. *DLR-Mitteilungen 98-01, (1).*

- [46] Contreras, A., Yiğit, S., Özay, K., & Veziroğlu, T. N. (1997). Hydrogen as aviation fuel: a comparison with hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(10-11), 1053-1060.
- [47] Wang, W. C., & Tao, L. (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 801-822.
- [48] Concawe (2020) Role of e-fuels in the European Transport System. *Brussels*.
- [49] Rye, L., Blakey, S., & Wilson, C. W. (2010). Sustainability of supply or the planet: a review of potential drop-in alternative aviation fuels. *Energy & Environmental Science*, 3(1), 17-27
- [50] Chiamonti, D., Prussi, M., Buffi, M., & Tacconi, D. (2014). Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Applied Energy*, 136, 767-774.
- [51] Tanzil, A. H., Brandt, K., Wolcott, M., Zhang, X., & Garcia-Perez, M. (2021). Strategic assessment of sustainable aviation fuel production technologies: Yield improvement and cost reduction opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 145, 105942.
- [52] Wang, H., Yang, B., Zhang, Q., & Zhu, W. (2020). Catalytic routes for the conversion of lignocellulosic biomass to aviation fuel range hydrocarbons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109612.
- [53] Li, H., Riisager, A., Saravanamurugan, S., Pandey, A., Sangwan, R. S., Yang, S., & Luque, R. (2018). Carbon-increasing catalytic strategies for upgrading biomass into energy-intensive fuels and chemicals. *Acs Catalysis*, 8(1), 148-187.
- [54] Prussi, M., O'connell, A., & Lonza, L. (2019). Analysis of current aviation biofuel technical production potential in EU28. *Biomass and Bioenergy*, 130, 105371.
- [55] Fitzpatrick, S. W. (1997). *U.S. Patent No. 5,608,105*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [56] Fang, Z., Smith, R. L., & Qi, X. (Eds.). (2017). *Production of platform chemicals from sustainable resources*. Singapore: Springer.
- [57] Hayes, D. J., Fitzpatrick, S., Hayes, M. H., & Ross, J. R. (2006). The biofine process-production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks. *Biorefineries-Industrial Processes and Product*, 1, 139-164.

- [58] Girisuta, B., & Heeres, H. J. (2017). Levulinic acid from biomass: Synthesis and applications. In *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources* (pp. 143-169). Springer, Singapore.
- [59] Técnicas reunidas SA (2017) Waleva turning waste into resources. Una manera innovadora de convertir residuos en recursos.
- [60] Profile: WALEVA project. Demonstrating levulinic acid production from rice straw (2018) <https://biorrefineria.blogspot.com/2018/01/profile-waleva-project-demonstrating-levulinic-acid-production-from-rice-straw.html>. Revisado 6-5-2020
- [61] Técnicas reunidas SA (2018). U.S. Patent No EP3597624A1.
- [62] Zeitsch, K. J. (2000). *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Elsevier.
- [63] Brownlee, H. J. (1927). Furfural Manufacture from Oat Hulls1: I—A Study of the Liquid-Solid Ratio. *Industrial & Engineering Chemistry*, 19(3), 422-424.
- [64] Rushin, M. S. (1994). *Mathematical Modelling and Optimisation of a Three Phase, Autohydrolysis Reactor* (Doctoral dissertation, University of Natal, Durban).
- [65] K. J. Zeitsch (1991), Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Furfural, Swiss Patent No. CH 678 183 A5
- [66] Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). One-pot aldol condensation and hydrodeoxygenation of biomass-derived carbonyl compounds for biodiesel synthesis. *ChemSusChem*, 7(10), 2816-2820.
- [67] Yang, J., Li, N., Li, S., Wang, W., Li, L., Wang, A., ... & Zhang, T. (2014). Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and ketones from lignocellulose under solvent free conditions. *Green chemistry*, 16(12), 4879-4884.
- [68] Yang, J., Li, N., Li, G., Wang, W., Wang, A., Wang, X., ... & Zhang, T. (2013). Solvent-free synthesis of C10 and C11 branched alkanes from furfural and methyl isobutyl ketone. *ChemSusChem*, 6(7), 1149-1152.
- [69] Ngo, D. T., Sooknoi, T., & Resasco, D. E. (2018). Improving stability of cyclopentanone aldol condensation MgO-based catalysts by surface hydrophobization with organosilanes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 835-843.

- [70] Desai, D. S., & Yadav, G. D. (2019). Green Synthesis of Furfural Acetone by Solvent-Free Aldol Condensation of Furfural with Acetone over La₂O₃-MgO Mixed Oxide Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(35), 16096-16105.
- [71] Zhang, J. F., Wang, Z. M., Lyu, Y. J., Xie, H., Qi, T., Si, Z. B., ... & Hu, C. W. (2019). Synergistic Catalytic Mechanism of Acidic Silanol and Basic Alkylamine Bifunctional Groups Over SBA-15 Zeolite toward Aldol Condensation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(8), 4903-4913.
- [72] Khalameida, S., Nebesnyi, R., Pikh, Z., Ivasiv, V., Sydorhuk, V., Nebesna, Y., ... & Kucio, K. (2018). Catalytic aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on titanium phosphates modified by different techniques. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125(2), 807-825.
- [73] Kikhtyanin, O., Kadlec, D., Velvarská, R., & Kubička, D. (2018). Using Mg-Al Mixed Oxide and Reconstructed Hydrotalcite as Basic Catalysts for Aldol Condensation of Furfural and Cyclohexanone. *ChemCatChem*, 10(6), 1464-1475.
- [74] Kikhtyanin, O., Kelbichová, V., Vitvarová, D., Kubů, M., & Kubička, D. (2014). Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catalysis Today*, 227, 154-162.
- [75] Dumitriu, E., Hulea, V., Fechet, I., Auroux, A., Lacaze, J. F., & Guimon, C. (2001). The aldol condensation of lower aldehydes over MFI zeolites with different acidic properties. *Microporous and mesoporous materials*, 43(3), 341-359.
- [76] Lewis, J. D., Van de Vyver, S., & Román-Leshkov, Y. (2015). Acid-base pairs in Lewis acidic zeolites promote direct aldol reactions by soft enolization. *Angewandte Chemie*, 127(34), 9973-9976.
- [77] Su, M., Li, W., Zhang, T., Xin, H., Li, S., Fan, W., & Ma, L. (2017). Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over Lewis acid zeolite catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 7(16), 3555-3561.
- [78] Barrett, C. J., Chheda, J. N., Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2006). Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1-2), 111-118.

- [79] Xu, W., Liu, X., Ren, J., Zhang, P., Wang, Y., Guo, Y., ... & Lu, G. (2010). A novel mesoporous Pd/cobalt aluminate bifunctional catalyst for aldol condensation and following hydrogenation. *Catalysis communications*, 11(8), 721-726.
- [80] Yang, J., Li, S., Zhang, L., Liu, X., Wang, J., Pan, X., ... & Zhang, T. (2017). Hydrodeoxygenation of furans over Pd-FeOx/SiO₂ catalyst under atmospheric pressure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 266-277.
- [81] Xia, Q., Xia, Y., Xi, J., Liu, X., & Wang, Y. (2015). Energy-efficient production of 1-octanol from biomass-derived furfural-acetone in water. *Green Chemistry*, 17(8), 4411-4417.
- [82] Julis, J., & Leitner, W. (2012). Synthesis of 1-Octanol and 1, 1-Dioctyl Ether from Biomass-Derived Platform Chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(34), 8615-8619.
- [83] Xu, W., Xia, Q., Zhang, Y., Guo, Y., Wang, Y., & Lu, G. (2011). Effective production of octane from biomass derivatives under mild conditions. *ChemSusChem*, 4(12), 1758-1761.
- [84] Chen, B., Li, F., Huang, Z., & Yuan, G. (2016). Hydrogen-transfer conversion of furfural into levulinate esters as potential biofuel feedstock. *Journal of energy chemistry*, 25(5), 888-894.
- [85] Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2006). An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*, 111(1-2), 119-132.
- [86] Dedsuksophon, W., Faungnawakij, K., Champreda, V., & Laosiripojana, N. (2011). Hydrolysis/dehydration/aldol-condensation/hydrogenation of lignocellulosic biomass and biomass-derived carbohydrates in the presence of Pd/WO₃-ZrO₂ in a single reactor. *Bioresource technology*, 102(2), 2040-2046.
- [87] West, R. M., Liu, Z. Y., Peter, M., & Dumesic, J. A. (2008). Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(5), 417-424.
- [88] Shen, W., Tompsett, G. A., Hammond, K. D., Xing, R., Dogan, F., Grey, C. P. & Huber, G. W. (2011). Liquid phase aldol condensation reactions with MgO-ZrO₂ and shape-selective nitrogen-substituted NaY. *Applied Catalysis A: General*, 392(1-2), 57-68.

- [89] Olcay, H., Subrahmanyam, A. V., Xing, R., Lajoie, J., Dumesic, J. A., & Huber, G. W. (2013). Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feedstocks from hemicellulose sugar streams. *Energy & Environmental Science*, 6(1), 205-216.
- [90] Pholjaroen, B., Li, N., Yang, J., Li, G., Wang, W., Wang, A., & Zhang, T. (2014). Production of renewable jet fuel range branched alkanes with xylose and methyl isobutyl ketone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(35), 13618-13625.
- [91] Hronec, M., Fulajtárova, K., Liptaj, T., Štolcová, M., Prónayová, N., & Soták, T. (2014). Cyclopentanone: A raw material for production of C15 and C17 fuel precursors. *Biomass and Bioenergy*, 63, 291-299.
- [92] Liu, Q., Zhang, C., Shi, N., Zhang, X., Wang, C., & Ma, L. (2018). Production of renewable long-chained cycloalkanes from biomass-derived furfurals and cyclic ketones. *RSC advances*, 8(25), 13686-13696.
- [93] Sreekumar, S., Balakrishnan, M., Goulas, K., Gunbas, G., Gokhale, A. A., Louie, L., ... & Toste, F. D. (2015). Upgrading lignocellulosic products to drop-in biofuels via dehydrogenative cross-coupling and hydrodeoxygenation sequence. *ChemSusChem*, 8(16), 2609-2614.
- [94] Chen, F., Li, N., Li, S., Yang, J., Liu, F., Wang, W., ... & Zhang, T. (2015). Solvent-free synthesis of C9 and C10 branched alkanes with furfural and 3-pentanone from lignocellulose. *Catalysis Communications*, 59, 229-232.
- [95] Deng, Q., Xu, J., Han, P., Pan, L., Wang, L., Zhang, X., & Zou, J. J. (2016). Efficient synthesis of high-density aviation biofuel via solvent-free aldol condensation of cyclic ketones and furanic aldehydes. *Fuel Processing Technology*, 148, 361-366.
- [96] Liang, G., Wang, A., Zhao, X., Lei, N., & Zhang, T. (2016). Selective aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO. *Green Chemistry*, 18(11), 3430-3438.
- [97] Li, C., Ding, D., Xia, Q., Liu, X., & Wang, Y. (2016). Conversion of raw lignocellulosic biomass into branched long-chain alkanes through three tandem steps. *ChemSusChem*, 9(13), 1712-1718.
- [98] Shen, T., Zhu, C., Tang, C., Cao, Z., Wang, L., Guo, K., & Ying, H. (2016). Production of liquid hydrocarbon fuels with 3-pentanone and platform molecules derived from lignocellulose. *RSC advances*, 6(67), 62974-62980.

- [99] Xu, J., Li, N., Yang, X., Li, G., Wang, A., Cong, Y., ... & Zhang, T. (2017). Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and angelica lactone. *ACS Catalysis*, 7(9), 5880-5886.
- [100] Wang, W., Ji, X., Ge, H., Li, Z., Tian, G., Shao, X., & Zhang, Q. (2017). Synthesis of C 15 and C 10 fuel precursors with cyclopentanone and furfural derived from hemicellulose. *RSC Advances*, 7(27), 16901-16907.
- [101] Xie, J., Zhang, L., Zhang, X., Han, P., Xie, J., Pan, L., ... & Zou, J. J. (2018). Synthesis of high-density and low-freezing-point jet fuel using lignocellulose-derived isophorone and furanic aldehydes. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(8), 1863-1869.
- [102] Kikhtyanin, O., Kubička, D., & Čejka, J. (2015). Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 243, 158-162.
- [103] Thanh, D. N., Kikhtyanin, O., Ramos, R., Kothari, M., Ulbrich, P., Munshi, T., & Kubička, D. (2016). Nanosized TiO₂—a promising catalyst for the aldol condensation of furfural with acetone in biomass upgrading. *Catalysis Today*, 277, 97-107.
- [104] Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2012). Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113, 201-211.
- [105] Lee, R., Vanderveen, J. R., Champagne, P., & Jessop, P. G. (2016). CO₂-Catalysed aldol condensation of 5-hydroxymethylfurfural and acetone to a jet fuel precursor. *Green Chemistry*, 18(19), 5118-5121.
- [106] Cai, C., Liu, Q., Tan, J., Wang, T., Zhang, Q., & Ma, L. (2016). Synthesis of renewable jet fuel precursors from CC bond condensation of furfural and ethyl levulinate in water. *Korean Chem. Eng. Res.*(□□□□), 54(4), 519-526.
- [107] Li, W., Su, M., Zhang, T., Ma, Q., & Fan, W. (2019). Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over potassium-promoted Sn-MFI catalyst. *Fuel*, 237, 1281-1290.
- [108] Marchal, R., Ropars, M., Pourquie, J., Fayolle, F., & Vandecasteele, J. P. (1992). Large-scale enzymatic hydrolysis of agricultural lignocellulosic biomass. Part 2: Conversion into acetone-butanol. *Bioresource technology*, 42(3), 205-217.

- [109] Rojas-Buzo, S., García-García, P., & Corma, A. (2018). Hf-based metal-organic frameworks as acid-base catalysts for the transformation of biomass-derived furanic compounds into chemicals. *Green Chemistry*, 20(13), 3081-3091.
- [110] Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.
- [111] Patil, R. A., Weatherly, C. A., & Armstrong, D. W. (2018). Chiral gas chromatography. In *Chiral Analysis* (pp. 468-505). Elsevier.
- [112] Wu, H., Yildirim, T., & Zhou, W. (2013). Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal-organic framework UiO-66 and its important implications. *The journal of physical chemistry letters*, 4(6), 925-930.
- [113] Ardila-Suárez, C., Rodríguez-Pereira, J., Baldovino-Medrano, V. G., & Ramírez-Caballero, G. E. (2019). An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on its thermal stability, and structural and surface properties. *CrystEngComm*, 21(9), 1407-1415.
- [114] Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S. M., Ye, L., Wang, C., Liu, J., & Mu, B. (2019). A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of An Archetypal MOF. *Crystal Growth & Design*.
- [115] Grissom, T. G., Sharp, C. H., Usov, P. M., Troya, D., Morris, A. J., & Morris, J. R. (2018). Benzene, toluene, and xylene transport through UiO-66: diffusion rates, energetics, and the role of hydrogen bonding. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(28), 16060-16069.
- [116] Nguyen, H. G. T., Mao, L., Peters, A. W., Audu, C. O., Brown, Z. J., Farha, O. K., ... & Nguyen, S. T. (2015). Comparative study of titanium-functionalized UiO-66: support effect on the oxidation of cyclohexene using hydrogen peroxide. *Catalysis Science & Technology*, 5(9), 4444-4451.
- [117] Wiersum, A. D., Soubeyrand-Lenoir, E., Yang, Q., Moulin, B., Guillerm, V., Yahia, M. B., ... & Llewellyn, P. L. (2011). An evaluation of UiO-66 for gas-based applications. *Chemistry-An Asian Journal*, 6(12), 3270-3280.

- [118] Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M. H., Jakobsen, S., ... & Lamberti, C. (2011). Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory. *Chemistry of Materials*, 23(7), 1700-1718.
- [119] Driscoll, D. M., Troya, D., Usov, P. M., Maynes, A. J., Morris, A. J., & Morris, J. R. (2018). Characterization of undercoordinated Zr defect sites in UiO-66 with vibrational spectroscopy of adsorbed CO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(26), 14582-14589.
- [120] Deria, P., Bury, W., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2014). Versatile functionalization of the NU-1000 platform by solvent-assisted ligand incorporation. *Chemical Communications*, 50(16), 1965-1968.
- [121] Wang, T. C., Vermeulen, N. A., Kim, I. S., Martinson, A. B., Stoddart, J. F., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2016). Scalable synthesis and post-modification of a mesoporous metal-organic framework called NU-1000. *Nature protocols*, 11(1), 149.
- [122] Trickett, C. A., Gagnon, K. J., Lee, S., Gándara, F., Bürgi, H. B., & Yaghi, O. M. (2015). Definitive molecular level characterization of defects in UiO-66 crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(38), 11162-11167.
- [123] Ghosh, P., Colón, Y. J., & Snurr, R. Q. (2014). Water adsorption in UiO-66: the importance of defects. *Chemical Communications*, 50(77), 11329-11331.
- [124] Wu, H., Chua, Y. S., Krungleviciute, V., Tyagi, M., Chen, P., Yildirim, T., & Zhou, W. (2013). Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28), 10525-10532.
- [125] Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., & Yaghi, O. M. (2014). Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4369-4381.
- [126] Xu, J., Liu, J., Li, Z., Wang, X., & Wang, Z. (2019). Synthesis, structure and properties of Pd@ MOF-808. *Journal of Materials Science*, 54(19), 12911-12924.
- [127] Liu, X., Tang, B., Long, J., Zhang, W., Liu, X., & Mirza, Z. (2018). The development of MOFs-based nanomaterials in heterogeneous organocatalysis. *Science Bulletin*, 63(8), 502-524.

- [128] Dang, S., Zhu, Q. L., & Xu, Q. (2017). Nanomaterials derived from metal-organic frameworks. *Nature Reviews Materials*, 3(1), 1-14.
- [129] Wang, C., Kim, J., Tang, J., Kim, M., Lim, H., Malgras, V., ... & Yamauchi, Y. (2020). New strategies for novel MOF-derived carbon materials based on nanoarchitectures. *Chem*, 6(1), 19-40.
- [130] Fang, R., Dhakshinamoorthy, A., Li, Y., & Garcia, H. (2020). Metal organic frameworks for biomass conversion. *Chemical Society Reviews*.
- [131] Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S., & Ogura, K. (1994). Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4, 4'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3), 1151-1152.
- [132] Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., & Hupp, J. T. (2009). Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459.
- [133] Jiao, L., Wang, Y., Jiang, H. L., & Xu, Q. (2018). Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications. *Advanced Materials*, 30(37), 1703663.
- [134] Corma, A., García, H., & Llabrés i Xamena, F. X. (2010). Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*, 110(8), 4606-4655.
- [135] Zhao, S. N., Wang, G., Poelman, D., & Van Der Voort, P. (2018). Metal organic frameworks based materials for heterogeneous photocatalysis. *Molecules*, 23(11), 2947.
- [136] Chughtai, A. H., Ahmad, N., Younus, H. A., Laypkov, A., & Verpoort, F. (2015). Metal-organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chemical Society Reviews*, 44(19), 6804-6849.
- [137] Younis, S. A., Lim, D. K., Kim, K. H., & Deep, A. (2020). Metalloporphyrinic metal-organic frameworks: Controlled synthesis for catalytic applications in environmental and biological media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 102108.
- [138] Xu, C., Fang, R., Luque, R., Chen, L., & Li, Y. (2019). Functional metal-organic frameworks for catalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 388, 268-292.

- [139] Gascon, J., Aktay, U., Hernandez-Alonso, M. D., van Klink, G. P., & Kapteijn, F. (2009). Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *Journal of Catalysis*, 261(1), 75-87.
- [140] Dhakshinamoorthy, A., Opanasenko, M., Čejka, J., & Garcia, H. (2013). Metal organic frameworks as solid catalysts in condensation reactions of carbonyl groups. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 355(2-3), 247-268.
- [141] Tran, U. P., Le, K. K., & Phan, N. T. (2011). Expanding applications of metal-organic frameworks: zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the knoevenagel reaction. *Acs Catalysis*, 1(2), 120-127.
- [142] Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. (2011). Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions. *Catalysis Science & Technology*, 1(6), 856-867
- [143] Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., & Garcia, H. (2016). Metal-organic frameworks as catalysts for oxidation reactions. *Chemistry-A European Journal*, 22(24), 8012-8024.
- [144] Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., & Garcia, H. (2017). Tuneable nature of metal organic frameworks as heterogeneous solid catalysts for alcohol oxidation. *Chemical Communications*, 53(79), 10851-10869.
- [145] Dhakshinamoorthy, A., Li, Z., & Garcia, H. (2018). Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 47(22), 8134-8172.
- [146] Dhakshinamoorthy, A., & Garcia, H. (2014). Cascade reactions catalyzed by metal organic frameworks. *ChemSusChem*, 7(9), 2392-2410.
- [147] Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., & Garcia, H. (2015). Metal-organic frameworks catalyzed C-C and C-heteroatom coupling reactions. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1922-1947.
- [148] Yuan, B., Pan, Y., Li, Y., Yin, B., & Jiang, H. (2010). A highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki-Miyaura and Ullmann coupling reactions of aryl chlorides in aqueous media. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(24), 4054-4058.
- [149] Chen, Z., Chen, J., & Li, Y. (2017). Metal-organic-framework-based catalysts for hydrogenation reactions. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(7), 1108-1126.

- [150] Herbst, A., & Janiak, C. (2017). MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. *CrystEngComm*, 19(29), 4092-4117.
- [151] Fang, R., Liu, H., Luque, R., & Li, Y. (2015). Efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to cyclopentanone using Ru catalysts. *Green Chemistry*, 17(8), 4183-4188.
- [152] Chen, J., Shen, K., & Li, Y. (2017). Greening the processes of metal-organic framework synthesis and their use in sustainable catalysis. *ChemSusChem*, 10(16), 3165-3187.
- [153] Akiyama, G., Matsuda, R., Sato, H., Takata, M., & Kitagawa, S. (2011). Cellulose hydrolysis by a new porous coordination polymer decorated with sulfonic acid functional groups. *Advanced Materials*, 23(29), 3294-3297.
- [154] Zi, G., Yan, Z., Wang, Y., Chen, Y., Guo, Y., Yuan, F., ... & Wang, J. (2015). Catalytic hydrothermal conversion of carboxymethyl cellulose to value-added chemicals over metal-organic framework MIL-53 (Al). *Carbohydrate polymers*, 115, 146-151.
- [155] Chen, J., Li, K., Chen, L., Liu, R., Huang, X., & Ye, D. (2014). Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks. *Green Chemistry*, 16(5), 2490-2499.
- [156] Chatterjee, A., Hu, X., & Lam, F. L. Y. (2018). A dual acidic hydrothermally stable MOF-composite for upgrading xylose to furfural. *Applied Catalysis A: General*, 566, 130-139.
- [157] Chatterjee, A., Hu, X., & Lam, F. L. Y. (2018). Towards a recyclable MOF catalyst for efficient production of furfural. *Catalysis Today*, 314, 129-136.
- [158] Chatterjee, A., Hu, X., & Lam, F. L. Y. (2018). Catalytic activity of an economically sustainable fly-ash-metal-organic-framework composite towards biomass valorization. *Catalysis Today*, 314, 137-146.
- [159] Liu, Y., Ma, C., Huang, C., Fu, Y., & Chang, J. (2018). Efficient Conversion of Xylose into Furfural Using Sulfonic Acid-Functionalized Metal-Organic Frameworks in a Biphasic System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(49), 16628-16634.
- [160] Murillo, B., de la Iglesia, Ó., Rubio, C., Coronas, J., & Téllez, C. (2020). Conversion of sugars to methyl lactate with exfoliated layered stannosilicate UZAR-S4. *Catalysis Today*.

- [161] Oozeerally, R., Burnett, D. L., Chamberlain, T. W., Walton, R. I., & Degirmenci, V. (2018). Exceptionally efficient and recyclable heterogeneous metal-organic framework catalyst for glucose isomerization in water. *ChemCatChem*, 10(4), 706-709.
- [162] Gong, J., Katz, M. J., & Kerton, F. M. (2018). Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using zirconium-containing metal-organic frameworks using microwave heating. *RSC advances*, 8(55), 31618-31627.
- [163] Huh, S., Chen, H. T., Wiench, J. W., Pruski, M., & Lin, V. S. Y. (2005). Cooperative catalysis by general acid and base bifunctionalized mesoporous silica nanospheres. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(12), 1826-1830.
- [164] Zhang, Y., Zhao, J., Wang, K., Gao, L., Meng, M., & Yan, Y. (2018). Green Synthesis of Acid-Base Bi-functional UiO-66-Type Metal-Organic Frameworks Membranes Supported on Polyurethane Foam for Glucose Conversion. *ChemistrySelect*, 3(32), 9378-9387.
- [165] Yabushita, M., Li, P., Islamoglu, T., Kobayashi, H., Fukuoka, A., Farha, O. K., & Katz, A. (2017). Selective metal-organic framework catalysis of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural using phosphate-modified NU-1000. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(25), 7141-7148.
- [166] Herbst, A., & Janiak, C. (2016). Selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) instead of levulinic acid with MIL-101Cr MOF-derivatives. *New Journal of Chemistry*, 40(9), 7958-7967.
- [167] Su, Y., Chang, G., Zhang, Z., Xing, H., Su, B., Yang, Q., ... & Bao, Z. (2016). Catalytic dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural with a bifunctional metal-organic framework. *AIChE Journal*, 62(12), 4403-4417.
- [168] Insyani, R., Verma, D., Kim, S. M., & Kim, J. (2017). Direct one-pot conversion of monosaccharides into high-yield 2, 5-dimethylfuran over a multifunctional Pd/Zr-based metal-organic framework@ sulfonated graphene oxide catalyst. *Green Chemistry*, 19(11), 2482-2490.
- [169] Qu, H., Liu, B., Gao, G., Ma, Y., Zhou, Y., Zhou, H., ... & Liu, S. (2019). Metal-organic framework containing Brønsted acidity and Lewis acidity for efficient conversion glucose to levulinic acid. *Fuel Processing Technology*, 193, 1-6.
- [170] Zhao, J., Anjali, J., Yan, Y., & Lee, J. M. (2017). Cr-MIL-101-Encapsulated Keggin Phosphomolybdic Acid as a Catalyst for the One-Pot Synthesis of 2, 5-Diformylfuran from Fructose. *ChemCatChem*, 9(7), 1187-1191.

- [171] Lei, Q., Li, J., Cao, N., Song, Z., Liu, C. L., & Dong, W. S. (2020). Direct production of 2, 5-diformylfuran from fructose catalysed by Mo-based composite oxides in static air. *Molecular Catalysis*, 487, 110892.
- [172] de Mello, M. D., & Tsapatsis, M. (2018). Selective Glucose-to-Fructose Isomerization over Modified Zirconium UiO-66 in Alcohol Media. *ChemCatChem*, 10(11), 2417-2423.
- [173] Saravanamurugan, S., Riisager, A., Taarning, E., & Meier, S. (2016). Combined Function of Brønsted and Lewis Acidity in the Zeolite-Catalyzed Isomerization of Glucose to Fructose in Alcohols. *ChemCatChem*, 8(19), 3107-3111.
- [174] Wang, L., Zhi, W., Wan, J., Han, J., Li, C., & Wang, Y. (2019). Recyclable β -glucosidase by one-pot encapsulation with Cu-MOFs for enhanced hydrolysis of cellulose to glucose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(3), 3339-3348.
- [175] Zhang, J. W., Lu, G. P., & Cai, C. (2017). Self-hydrogen transfer hydrogenolysis of β -O-4 linkages in lignin catalyzed by MIL-100 (Fe) supported Pd-Ni BMNPs. *Green Chemistry*, 19(19), 4538-4543.
- [176] Wang, S., Chen, J., & Chen, L. (2014). Selective conversion of cellulose into ethylene glycol over metal-organic framework-derived multifunctional catalysts. *Catalysis letters*, 144(10), 1728-1734.
- [177] Chen, J., Wang, S., Huang, J., Chen, L., Ma, L., & Huang, X. (2013). Conversion of cellulose and cellobiose into sorbitol catalyzed by ruthenium supported on a polyoxometalate/metal-organic framework hybrid. *ChemSusChem*, 6(8), 1545-1555.
- [178] Zhang, Y., Degirmenci, V., Li, C., & Hensen, E. J. (2011). Phosphotungstic acid encapsulated in metal-organic framework as catalysts for carbohydrate dehydration to 5-hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, 4(1), 59-64.
- [179] Bromberg, L., Su, X., & Hatton, T. A. (2014). Functional networks of organic and coordination polymers: catalysis of fructose conversion. *Chemistry of Materials*, 26(21), 6257-6264.
- [180] Stavila, V., Parthasarathi, R., Davis, R. W., El Gabaly, F., Sale, K. L., Simmons, B. A., ... & Allendorf, M. D. (2016). MOF-based catalysts for selective hydrogenolysis of carbon-oxygen ether bonds. *ACS Catalysis*, 6(1), 55-59.

- [181] Yuan, Q., Zhang, D., van Haandel, L., Ye, F., Xue, T., Hensen, E. J., & Guan, Y. (2015). Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 58-64.
- [182] Deng, Q., Nie, G., Pan, L., Zou, J. J., Zhang, X., & Wang, L. (2015). Highly selective self-condensation of cyclic ketones using MOF-encapsulating phosphotungstic acid for renewable high-density fuel. *Green Chemistry*, 17(8), 4473-4481.
- [183] Ning, L., Liao, S., Cui, H., Yu, L., & Tong, X. (2018). Selective conversion of renewable furfural with ethanol to produce furan-2-acrolein mediated by Pt@ MOF-5. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 135-142.
- [184] Hester, P., Xu, S., Liang, W., Al-Janabi, N., Vakili, R., Hill, P., ... & Fan, X. (2016). On thermal stability and catalytic reactivity of Zr-based metal-organic framework (UiO-67) encapsulated Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, 340, 85-94.
- [185] Chen, J., Liu, R., Guo, Y., Chen, L., & Gao, H. (2015). Selective hydrogenation of biomass-based 5-hydroxymethylfurfural over catalyst of palladium immobilized on amine-functionalized metal-organic frameworks. *Acs Catalysis*, 5(2), 722-733.
- [186] Wang, Z., & Chen, Q. (2016). Conversion of 5-hydroxymethylfurfural into 5-ethoxymethylfurfural and ethyl levulinate catalyzed by MOF-based heteropolyacid materials. *Green Chemistry*, 18(21), 5884-5889.
- [187] Guo, Y., Li, Y., Chen, J., & Chen, L. (2016). Hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over ruthenium catalysts supported on metal-organic frameworks in aqueous medium. *Catalysis Letters*, 146(10), 2041-2052.
- [188] Lin, Z., Cai, X., Fu, Y., Zhu, W., & Zhang, F. (2017). Cascade catalytic hydrogenation-cyclization of methyl levulinate to form γ -valerolactone over Ru nanoparticles supported on a sulfonic acid-functionalized UiO-66 catalyst. *RSC advances*, 7(70), 44082-44088.
- [189] Zhang, D., Ye, F., Guan, Y., Wang, Y., & Hensen, E. J. (2014). Hydrogenation of γ -valerolactone in ethanol over Pd nanoparticles supported on sulfonic acid functionalized MIL-101. *RSC advances*, 4(74), 39558-39564.
- [190] Li, X., Tjiptoputro, A. K., Ding, J., Xue, J. M., & Zhu, Y. (2017). Pd-Ce nanoparticles supported on functional Fe-MIL-101-NH₂: An efficient catalyst for selective glycerol oxidation. *Catalysis Today*, 279, 77-83.

- [191] Aijaz, A., Zhu, Q. L., Tsumori, N., Akita, T., & Xu, Q. (2015). Surfactant-free Pd nanoparticles immobilized to a metal-organic framework with size-and location-dependent catalytic selectivity. *Chemical Communications*, 51(13), 2577-2580.
- [192] Zhang, F., Jin, Y., Fu, Y., Zhong, Y., Zhu, W., Ibrahim, A. A., & El-Shall, M. S. (2015). Palladium nanoparticles incorporated within sulfonic acid-functionalized MIL-101 (Cr) for efficient catalytic conversion of vanillin. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33), 17008-17015.
- [193] Zhang, F., Zheng, S., Xiao, Q., Zhong, Y., Zhu, W., Lin, A., & El-Shall, M. S. (2016). Synergetic catalysis of palladium nanoparticles encaged within amine-functionalized UiO-66 in the hydrodeoxygenation of vanillin in water. *Green Chemistry*, 18(9), 2900-2908.
- [194] Ibrahim, A. A., Lin, A., Zhang, F., AbouZeid, K. M., & El-Shall, M. S. (2017). Palladium Nanoparticles Supported on a Metal-Organic Framework-Partially Reduced Graphene Oxide Hybrid for the Catalytic Hydrodeoxygenation of Vanillin as a Model for Biofuel Upgrade Reactions. *ChemCatChem*, 9(3), 469-480.
- [195] Guo, Z., Xiao, C., Maligal-Ganesh, R. V., Zhou, L., Goh, T. W., Li, X., ... & Huang, W. (2014). Pt nanoclusters confined within metal-organic framework cavities for chemoselective cinnamaldehyde hydrogenation. *ACS Catalysis*, 4(5), 1340-1348.
- [196] Chen, L., Chen, H., & Li, Y. (2014). One-pot synthesis of Pd@ MOF composites without the addition of stabilizing agents. *Chemical Communications*, 50(94), 14752-14755.
- [197] Liu, H., Chang, L., Bai, C., Chen, L., Luque, R., & Li, Y. (2016). Controllable encapsulation of "clean" metal clusters within MOFs through kinetic modulation: towards advanced heterogeneous nanocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(16), 5019-5023.
- [198] Liu, H., Li, Z., & Li, Y. (2015). Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-Lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1487-1497.
- [199] Cliffe, M. J., Wan, W., Zou, X., Chater, P. A., Kleppe, A. K., Tucker, M. G., ... & Goodwin, A. L. (2014). Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework. *Nature communications*, 5(1), 1-8.

- [200] Melero, J. A., Morales, G., Iglesias, J., Paniagua, M., López-Aguado, C., Wilson, K., & Osatiashtiani, A. (2017). Efficient one-pot production of γ -valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions. *Green Chemistry*, 19(21), 5114-5121.
- [201] López-Aguado, C., Paniagua, M., Iglesias, J., Morales, G., García-Fierro, J. L., & Melero, J. A. (2018). Zr-USY zeolite: Efficient catalyst for the transformation of xylose into bio-products. *Catalysis Today*, 304, 80-88.
- [202] Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of materials*, 12(7), 1961-1968.
- [203] Iglesias, J., Melero, J. A., Morales, G., Paniagua, M., Hernández, B., Osatiashtiani, A., ... & Wilson, K. (2018). ZrO₂-SBA-15 catalysts for the one-pot cascade synthesis of GVL from furfural. *Catalysis Science & Technology*, 8(17), 4485-4493.
- [204] Van Der Voort, P., Benjelloun, M., & Vansant, E. F. (2002). Rationalization of the synthesis of SBA-16: controlling the micro-and mesoporosity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(35), 9027-9032.
- [205] Baktash, M. M., Ahsan, L., & Ni, Y. (2015). Production of furfural from an industrial pre-hydrolysis liquor. *Separation and Purification Technology*, 149, 407-412.
- [206] Huang, R., Chang, J., Choi, H., Vohs, J. M., & Gorte, R. J. (2022). Furfural Upgrading by Aldol Condensation with Ketones over Solid-Base Catalysts. *Catalysis Letters*, 1-10.
- [207] Tanabe, K., Misono, M., Hattori, H., & Ono, Y. (1990). *New solid acids and bases: their catalytic properties*. Elsevier.
- [208] Tang, Y., Xu, J., & Gu, X. (2013). Solid base catalysts and combined solid base hydrogenation catalysts for the aldol condensation of branched and linear aldehydes. *J Chem Sci*, 125, 313-320.
- [209] Viinikainen, T., Rönkkönen, H., Bradshaw, H., Stephenson, H., Airaksinen, S., Reinikainen, M., ... & Krause, O. (2009). Acidic and basic surface sites of zirconia-based biomass gasification gas clean-up catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 362(1-2), 169-177.

- [210] Paniagua, M., Morales, G., Melero, J. A., Iglesias, J., López-Aguado, C., Vidal, N., ... & Martínez-Salazar, I. (2021). Understanding the role of Al/Zr ratio in Zr-Al-Beta zeolite: Towards the one-pot production of GVL from glucose. *Catalysis Today*, 367, 228-238.
- [211] Melero, J. A., Bautista, L. F., Iglesias, J., Morales, G., & Sánchez-Vázquez, R. (2012). Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats. *Catalysis Today*, 195(1), 44-53.
- [212] Wei, R., Gaggioli, C. A., Li, G., Islamoglu, T., Zhang, Z., Yu, P., ... & Gates, B. C. (2019). Tuning the properties of Zr₆O₈ nodes in the metal organic framework UiO-66 by selection of node-bound ligands and linkers. *Chemistry of Materials*, 31(5), 1655-1663.
- [213] Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., ... & Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, 22(24), 6632-6640.
- [214] Jae, J., Tompsett, G. A., Foster, A. J., Hammond, K. D., Auerbach, S. M., Lobo, R. F., & Huber, G. W. (2011). Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, 279(2), 257-268.
- [215] Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1-6), 233-243.
- [216] Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K. & De Vos, D. E. (2013). Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: the unique case of UiO-66 (Zr). *Journal of the American Chemical Society*, 135(31), 11465-11468.
- [217] Wang, Y., Li, L., Dai, P., Yan, L., Cao, L., Gu, X., & Zhao, X. (2017). Missing-node directed synthesis of hierarchical pores on a zirconium metal-organic framework with tunable porosity and enhanced surface acidity via a microdroplet flow reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(42), 22372-22379.
- [218] Bakuru, V. R., Churipard, S. R., Maradur, S. P., & Kalidindi, S. B. (2019). Exploring the Brønsted acidity of UiO-66 (Zr, Ce, Hf) metal-organic frameworks for efficient solketal synthesis from glycerol acetalization. *Dalton Transactions*, 48(3), 843-847.

- [219] Muñoz-Olasagasti, M., Sañudo-Mena, A., Cecilia, J. A., Granados, M. L., Maireles-Torres, P., & Mariscal, R. (2019). Direct Conversion of Levulinic Acid into Valeric Biofuels Using Pd Supported Over Zeolites as Catalysts. *Topics in Catalysis*, 62(5), 579-588.
- [220] Chakarova, K., Strauss, I., Mihaylov, M., Drenchev, N., & Hadjiivanov, K. (2019). Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules. *Microporous and Mesoporous Materials*, 281, 110-122.
- [221] Klet, R. C., Liu, Y., Wang, T. C., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2016). Evaluation of Brønsted acidity and proton topology in Zr- and Hf-based metal-organic frameworks using potentiometric acid-base titration. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(4), 1479-1485.
- [222] G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter, *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, 2nd Edition, Wiley, 2005. <https://www.wiley.com/en-us/9780471718130> (accessed March 20, 2021).
- [223] Gutov, O. V., Hevia, M. G., Escudero-Adán, E. C., Shafir, A., & Framework, M. O. (2015). Defects under Control: Insights into the Missing Linker Sites and Their Implication in the Reactivity of Zirconium-Based Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 54, 8396-8400.
- [224] Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., & Lillerud, K. P. (2016). Defect engineering: tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 via modulated synthesis. *Chemistry of Materials*, 28(11), 3749-3761.
- [225] Morris, W., Wang, S., Cho, D., Auyeung, E., Li, P., Farha, O. K., & Mirkin, C. A. (2017). Role of modulators in controlling the colloidal stability and polydispersity of the UiO-66 metal-organic framework. *ACS applied materials & interfaces*, 9(39), 33413-33418.
- [226] Wang, K., Li, C., Liang, Y., Han, T., Huang, H., Yang, Q. & Zhong, C. (2016). Rational construction of defects in a metal-organic framework for highly efficient adsorption and separation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 289, 486-493.
- [227] Smith, S. J., Konstas, K., Lau, C. H., Gozukara, Y. M., Easton, C. D., Mulder, R. J., ... & Hill, M. R. (2017). Post-Synthetic Annealing: Linker Self-Exchange in UiO-66 and Its Effect on Polymer-Metal Organic Framework Interaction. *Crystal Growth & Design*, 17(8), 4384-4392.

- [228] Zhou, L., Zhang, X., & Chen, Y. (2017). Modulated synthesis of zirconium metal-organic framework UiO-66 with enhanced dichloromethane adsorption capacity. *Materials Letters*, 197, 167-170.
- [229] Zhan, X. Q., Tsai, F. C., Xie, L., Zhang, K. D., Liu, H. L., Ma, N., ... & Jiang, T. (2018). Ligands-coordinated Zr-based MOF for wastewater treatment. *Nanomaterials*, 8(9), 655.

