



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de Doctor en ingeniería química en el campo de catálisis heterogénea

***Obtención catalítica en fase líquida de derivados furánicos a partir de carbohidratos provenientes de residuos de lignocelulosa para su aplicación como biocombustibles***

**Ing. Gabriel Leonardo Maraju, Pestana Cartaya.**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)  
Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y del  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Director de tesis: Dr. Javier Mario, Grau.

Jurados:

Dra. Mónica Laura, Casella.

Dra. Griselda Alejandra, Eimer.

Dra. Marisa Guadalupe, Falco.

Santa Fe, Argentina

Marzo, 2026





-----En la Ciudad de Santa Fe, a los cinco días del mes de marzo de dos mil veintiséis se constituye el jurado designado por Res. C.D. n°710 /25 para dictaminar sobre la Tesis de "Doctorado en Ingeniería Química", cuyo tema es "Obtención catalítica en fase líquida de derivados furánicos a partir de carbohidratos provenientes de residuos de lignocelulosa para su aplicación como biocombustibles", que presentó el Ing. Gabriel Leonardo Maraju PESTANA CARTAYA PAS:148081798, como parte de los requisitos establecidos para la obtención del grado académico de Doctor en Ingeniería Química.-----

-----Luego de haber considerado la labor realizada de acuerdo al Artículo 34 del Reglamento de Posgrado, los miembros del Jurado: Dra. Mónica Laura CASELLA, Dra. Griselda Alejandra EIMER, Dra. Marisa Guadalupe FALCO presentaron los correspondientes dictámenes individuales cuyas fundamentaciones fueron elevadas oportunamente a la División Posgrado aprobándose el mencionado trabajo para su posterior Defensa Oral. -----

-----Acto seguido, el jurado se constituyó para evaluar la Defensa Oral y Pública por parte de su autor y el siguiente examen calificador. -----


-----El autor realizó una exposición oral que dio comienzo a las 14:02 horas con una duración de 45 minutos siendo posteriormente interrogado por el jurado durante 30 minutos sobre aspectos específicos del trabajo y temas directa e indirectamente vinculados al mismo.-----

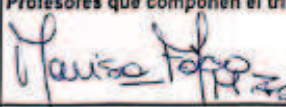
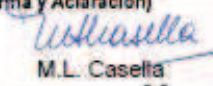

-----Posteriormente, los miembros del jurado se reunieron a los fines de redactar la presente acta, dejando constancia de que después de evaluar la defensa oral y pública y el examen calificador, deciden que la calificación es SOBRESALIENTE (10).-----

Dra. Mónica Laura CASELLA

Dra. Griselda Alejandra EIMER

Dra. Marisa Guadalupe FALCO

	U.N.L. Acta de Exámenes Número: 0126/25					
	Facultad: Facultad de Ingeniería Química				Plan: 2022	
	Carrera: Doctorado en Ingeniería Química					
Turno de Examen: Tesis 2025			Mesa: TESIS DIQ 22 Apertura: 05/03/2028			
Asignatura: 10208 Tesis						
Nº	Legajo	Apellido y Nombre(s)	Documento	F. Examen	Cond.	Calificación (Concepto)
1	148081798-3	Pestana Carlaya, Gabriel Leonarú	Pas: 148081798	05/03/28	L	10 (SOBRESALIENTE)

Insc.	Aus.	Exam.	Sobres. (10)	Distinguido (9)	Muy Bueno (8)	Bueno (7)	Aprobado (6)	Insuficiente(1-2-3-4-5)	Total Final
1			1						1
Condición de Regularidad: (PP) Por Promoción; (R) Regular; (L) Libre									
Observaciones									
Profesores que componen el tribunal (Firma y Aclaración)									
			 M.L. Casella			 Griselda A. Eimer			
Confeccionó Milagros Francia			Firma			Jefe Alumnado		Computadora	

## ***Dedicatoria***

*En memoria del Dr. Carmelo Bolívar.*

*Por sus enseñanzas, su confianza y su amistad.*

*Maestro. Mis respetos, admiración y gran estima por siempre.*

***"Old chemists never die, they just reach equilibrium"***



## **Agradecimientos**

*Agradezco a mi alma mater. La Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras. En tus aulas y espacios aprendí que la excelencia no se hereda: se construye con esfuerzo, carácter y dignidad. Hoy, después de tantos años, todavía creo en los sueños que dormitan tras las nubes de Calder, y aunque este lejos de tus horas azules, tengo siempre presente que “solo un ucevista entiende porque llegar lejos no es estar sobre las nubes, sino debajo de ellas”.*

*Mi profundo y eterno agradecimiento al Dr. Carmelo Bolívar, gran docente, excelente científico, referente humano y orgullo ucevista. Su ejemplo, su exigencia, su tenacidad y su confianza marcaron mi forma de entender la ciencia, la catálisis, la ética profesional y la responsabilidad con el conocimiento. Aunque ya no estás físicamente, tu guía sigue presente en cada decisión, en cada resultado y en cada convicción que sostiene este trabajo de investigación. Gracias, por tanto.*

*Gracias a la Universidad Nacional del Litoral, por brindarme el espacio institucional para desarrollar este trabajo bajo el programa del doctorado en ingeniería química y así poder completar esta etapa fundamental de mi formación académica. Gracias por recibirme bajo tu “Lux Indeficiens” como símbolo de la luz del conocimiento que no se apaga. Gracias a tus docentes que me acompañaron en este proceso como símbolo de continuidad, desarrollo y proyección profesional.*

*Gracias al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el otorgamiento de la beca doctoral para postulantes de países latinoamericanos, por hacer posible la realización de este doctorado y la oportunidad de integrarme al sistema científico argentino. Esta experiencia me ofreció un valioso intercambio académico y cultural, que me permitió trabajar en un contexto diferente, aportar desde mi trayectoria y demostrar mi compromiso profesional.*

*Agradezco a Javier Grau por brindarme la oportunidad de realizar este doctorado bajo su dirección, sus aportes, su experiencia y su acompañamiento fueron claves para el desarrollo de esta tesis. Esta instancia de posgrado significó un importante desafío profesional, y le agradezco porque me permitió desarrollar mi investigación en uno de los institutos más prestigiosos en el área de catálisis e ingeniería química de Latinoamérica.*

*Agradezco al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) por brindarme el espacio, la infraestructura y el entorno académico necesarios para el desarrollo de este trabajo doctoral. El acceso a equipamiento, recursos y un ambiente de trabajo colaborativo fueron fundamentales para llevar adelante esta investigación. Asimismo, agradezco al personal técnico y administrativo del instituto y del CCT por su buena disposición y colaboración. Maricel, Pablo, Claudio, los hermanos Romero, Laura y Fernando.*

*A mis amigos y colegas del INCAPE: Joaco, León, Eze, Licha, Lucas, Lourdes, Lucila, Milton, Nico, Euge, Alejo, Flor, Lauris, Agus. A los investigadores Raúl, Bruno, Gustavo, Adriana, Natalia, Virginia, Bárbara, Sol, Claudia, Camilo, Juan, Nicolás, Esteban, Fernando, Richard, Marisa, Caro, Ceci, Carlos. Gracias por el apoyo, el intercambio de ideas, las charlas y el compañerismo durante estos años. Compartir el día a día, los éxitos, las frustraciones y los desafíos hizo de esta experiencia mucho más enriquecedora a nivel profesional y personal.*

*A mis hermanos de la camada de Ciencias (LAB152) de la escuela de química de la Universidad Central de Venezuela. Roger, Manuel, Francisco, Nelson, Alan y Juancho. Gracias por el apoyo muchachos, especialmente por mantenernos unidos como grupo en este proceso de desarrollo personal y profesional, compartiendo aprendizajes, dudas, acopio y esfuerzo a pesar de la distancia.*

*A mi amigo Max, gracias por estar siempre presente. Por las juntadas de estudio durante el cursado, por la música, las charlas y por compartir ese amor por la guitarra que tantas veces fue refugio, cable a tierra y punto de encuentro. Gracias a tus viejos, Adalberto y Adri, por recibirme en su hogar y tratarme con tanto cariño, gracias por brindarme su generosidad y su calor de familia.*

*Al Coro de la Universidad Nacional del Litoral por ofrecerme un espacio de expresión a través de la música durante mi estadía en Argentina. A través del coro pude conocer personas extraordinarias, compartir viajes, experiencias y construir vínculos que hicieron de esta etapa algo mucho más significativa, dentro y fuera del ámbito académico.*

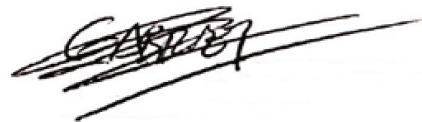
*A la banda del futbol de los miércoles en el CCT-Santa Fe, por recordarme cada semana que el equipo también sostiene y que el juego es una forma legítima de integración. Gracias a Fabián F, y a toda la delegación olímpica Santafesina del bien por compartir la experiencia en los juegos deportivos del CONICET, allí conocí gente maravillosa de cada provincia de la Argentina. Abrazo de campeones.*

*A Josy, Johan, Javier, Juan, Samuel y Any. Los panas venezolanos en Santa Fe (algunos ucevistas). Gente que te entiende, te apoya y sostiene sin tener necesidad de explicar quién eres ni de dónde vienes.*

*Este doctorado estuvo atravesado por una experiencia personal profunda, marcada por la migración, el desarraigo y la necesidad de reconstruirse en un nuevo contexto. Agradezco a mis amigos de la vida Alyan, Katte, Josy, Milagritos, Rox, Marcy, Gi, Rubén, Charito, Mariano, Nacho, Rodo, Agus y a quienes, desde su lugar ofrecieron apoyo, comprensión, perspectivas y presencia, Gracias totales.*

*A una persona que fue hogar durante los años más intensos del trabajo experimental en el lab, Aunque hoy nuestros caminos sean distintos, reconozco con gratitud el lugar que ocupó en este proceso. Gracias por el apoyo, la compañía, la curiosidad y el estímulo intelectual que contribuyeron al desarrollo de este trabajo. Gracias Dalma por el valor y la humanidad compartida durante esta etapa finita.*

*Por último y definitivamente más importante, gracias a mi familia que siempre estuvo presente con su amor incondicional, paciencia infinita y el apoyo que me ha sostenido durante todo este camino 6862 km lejos de casa. Gracias a mis padres Juan y Yumary por enseñarme valores suficientes para buscar mi camino en el mundo, por confiar y apoyarme en la difícil decisión que fue migrar. Les deseo toda la salud y felicidad del mundo. A mi hermano Miguel, mi mejor amigo y compañero, estoy profundamente orgulloso de ti. A mi abuelo Candelario, por reconocerme, mientras su mente se apagaba y perdía recuerdos. A toda mi familia. Todo lo que soy y todo lo que he logrado es por y para ustedes. Muchas bendiciones y mucha vida, los amo.*

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'GABRIEL', with several horizontal lines drawn through it for emphasis.

*Gabriel Pestana (Gabo)*



**INDICE GENERAL DE CONTENIDO**

<b>Resumen.....</b>	<b>xiii</b>
<b>Capítulo I. Introducción.....</b>	<b>1-44</b>
<b>Capítulo II. Metodología experimental.....</b>	<b>45-108</b>
<b>Capítulo III. Selección del solvente y catalizadores.....</b>	<b>109-150</b>
<b>Capítulo IV. Sílices mesoporosas SBA-15 y MCM-41.....</b>	<b>151-188</b>
<b>Capítulo V. Sílices mesoporosas KIT-6 y FDU-12.....</b>	<b>189-232</b>
<b>Capítulo VI. Estudios complementarios.....</b>	<b>233-282</b>
<b>Capítulo VII. Derivados furánicos de interés .....</b>	<b>283-320</b>
<b>Capítulo VIII. Conclusiones.....</b>	<b>321-324</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>325-338</b>



## RESUMEN

En este trabajo se evaluaron catalizadores mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos, basados en estructuras silíceas ordenadas tipo MCM-41, SBA-15, KIT-6 y FDU-12, con diferente contenido de azufre, expresado como S/Si = 5, 10 y 15%. Se evaluó la efectividad del método de síntesis y la modificación superficial con trimetil(metoxi)silano (TMS) para generar catalizadores resistentes en fase acuosa. Los catalizadores fueron caracterizados con el fin de determinar la acidez total y las propiedades texturales y analizar la distribución de sitios activos según la densidad ácida efectiva. Los análisis revelaron diferencias estructurales y de funcionalización entre los materiales, que se correlacionaron con su desempeño catalítico en la transformación de fructosa hacia éteres furánicos, principalmente 5-etoximetilfurfural (EMF), un compuesto considerado aditivo biocombustible elevador de cetanos para biodiésel y potencial sustituto de combustibles diésel. La actividad catalítica se evaluó tanto en un sistema de reacción *batch* discontinuo como en un reactor tubular de lecho fijo operando en régimen continuo. Adicionalmente, se determinaron los parámetros cinéticos y termodinámicos de las reacciones involucradas mediante un modelo pseudohomogéneo. Los catalizadores sulfonados SBA-15 y FDU-12 mostraron mejor desempeño en la producción de EMF, mientras que la modificación hidrofóbica de catalizadores tipo KIT-6 mejoró la selectividad hacia EMF y redujo la formación de subproductos. La mejora en la actividad aparente se relaciona con la optimización de la densidad ácida efectiva en función de la topología del soporte. Finalmente, se realizaron estudios preliminares de procesamiento de biomasa, estableciendo las bases para futuros estudios con los catalizadores sulfonados SBA-15 y FDU-12.

**Palabras Clave:** Sílices mesoporosas ordenadas, densidad de sitios ácidos, éteres furánicos, deshidratación de fructosa, eterificación de HMF, reactores *batch* y de flujo continuo, modelado cinético.



## RESUME

In this work, mesoporous catalysts functionalized with sulfonic groups were evaluated, based on ordered silica structures of the MCM-41, SBA-15, KIT-6, and FDU-12 types, with different sulfur contents expressed as S/Si ratios of 5, 10, and 15%. The effectiveness of the synthesis method and the surface modification with trimethyl(methoxy)silane (TMS) were systematically assessed to generate catalysts resistant under aqueous-phase reaction conditions. The materials were thoroughly characterized in order to determine total acidity and textural properties and to analyze the distribution of active sites according to the effective acid site density. The analyses revealed structural and functionalization differences among the materials, which were directly correlated with their catalytic performance in the conversion of fructose into furan ethers, mainly 5-ethoxymethylfurfural (EMF), a compound considered a biofuel additive that enhances the cetane number of biodiesel and a potential substitute for conventional diesel fuels. Catalytic activity was evaluated both in a discontinuous batch reaction system and in a fixed-bed tubular reactor operating under continuous-flow regime conditions. Additionally, kinetic and thermodynamic parameters of the involved reactions were determined using a pseudohomogeneous kinetic model. Sulfonated SBA-15 and FDU-12 catalysts exhibited superior performance toward EMF production, whereas hydrophobic modification of KIT-6-type catalysts improved selectivity to EMF and reduced the formation of undesired by-products. The enhancement in apparent catalytic activity was associated with the optimization of effective acid site density as a function of the support topology. Finally, preliminary biomass processing studies were conducted, establishing the basis for future investigations employing sulfonated SBA-15 and FDU-12 catalysts.

**Keywords:** Ordered mesoporous silicas, acid site density, furan ethers, fructose dehydration, HMF etherification, batch and continuous-flow reactors, kinetic modeling.



---

# CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN, REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA,  
ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

1.1	Introducción/motivación .....	5
1.2	Revisión bibliográfica y antecedentes.....	10
1.2.1	Biocombustibles a partir de biomasa.....	10
1.2.2	Biomasa lignocelulósica.....	10
1.2.3	Estructura de la biomasa.....	11
1.2.4	Composición y propiedades fisicoquímicas de la biomasa .....	12
1.2.5	Pretratamiento y acondicionamiento de la biomasa .....	14
1.2.5.1	Pretratamiento físico .....	14
1.2.5.2	Pretratamiento químico .....	14
1.2.5.3	Pretratamiento biológico .....	15
1.2.6	Transformación de biomasa hidrolizada en derivados furánicos .....	15
1.2.6.1	Producción de 5-hidroximetilfurfural.....	16
1.2.6.2	Producción de 5-etoximetilfurfural.....	19
1.2.7	Principios de química verde, entorno de biorrefinería.....	27
1.2.8	Producción de biodiésel en la Argentina .....	29
1.2.9	Aditivos sintéticos elevadores de cetanos y su comparación con el EMF.....	32
1.2.10	Proyección de producción de EMF basado en la demanda de biodiésel.....	34
1.3	Objetivos.....	35
1.3.1	Objetivo general.....	35
1.3.2	Objetivos específicos .....	36

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1 Estructura de la biomasa y sus principales componentes [49] .....	11
Figura 1.2 Esquema de reacción: Isomerización y deshidratación de carbohidratos a HMF ....	16
Figura 1.3 Productos derivados a partir del compuesto plataforma HMF [61] .....	18
Figura 1.4 Eterificación de HMF para producir alcoximetilfurfurales .....	19
Figura 1.5 Esquema de reacción para la obtención del EMF a partir de HMF [9] .....	21
Figura 1.6 Esquema de reacción para la obtención del EMF a partir de fructosa [34].....	23
Figura 1.7 Esquema integrado de biorrefinería [87].....	28

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1.1 Composición y producción de biomasa lignocelulósica en Santa Fe - Argentina .....	13
Tabla 1.2 Sistemas catalíticos empleados para la síntesis de HMF a partir de fructosa.....	17
Tabla 1.3 Sistemas catalíticos empleados para la síntesis de EMF a partir de HMF .....	24
Tabla 1.4 Capacidad instalada y producción de las plantas de biodiésel en Argentina .....	31
Tabla 1.5 Propiedades del EMF y algunos aditivos sintéticos elevadores de cetano.....	33
Tabla 1.6 Proyección de producción de EMF para su venta como aditivo biocombustible .....	34

## 1.1 Introducción/motivación

El uso extensivo de combustibles fósiles ha incrementado la emisión y acumulación de gases de efecto invernadero, principalmente CO<sub>2</sub>, agravando las condiciones climáticas y ambientales globales. El desarrollo de procesos de producción de combustibles renovables a partir de biomasa es una de las estrategias más prometedoras para disminuir el impacto y aportar soluciones a la actual crisis del calentamiento global. Los informes de organizaciones que promueven el uso de tecnologías que permitan procesar los recursos renovables son muy claros y expresan que “una transición justa, equitativa y urgente de los combustibles fósiles a la energía limpia es esencial para evitar lo peor del cambio climático y estimular el desarrollo sostenible” [1-2]. Igualmente, la cumbre de cambio climático COP26 celebrada en Glasgow estableció como objetivo la reducción de un 45% de emisiones para el año 2030 [3]. Para alcanzar esta meta, es necesario trabajar en el desarrollo de sistemas catalíticos sustentables y escalables para la producción de combustibles derivados de biomasa residual no comestible, en particular biocombustibles producidos a partir de residuos lignocelulósicos.

Desde las últimas décadas los residuos de biomasa lignocelulósica han generado gran interés por su abundancia, disponibilidad y bajo costo. Estos residuos constituyen una fuente de carbono renovable, de ciclo corto, gracias al proceso de fotosíntesis de las plantas, económicamente viable y adaptable para producir compuestos que pueden ser utilizados como biocombustibles o biopolímeros. Además, actualmente el concepto de biorrefinería se plantea como un modelo industrial innovador que podría llegar a sustituir a las refinerías de petróleo, ya que cuenta con un gran potencial para modificar la fabricación actual de diversos productos químicos y combustibles provenientes recursos no renovables por sustitutos derivados de residuos de biomasa [4-6]. La biomasa lignocelulósica, está compuesta por un alto porcentaje de celulosa y hemicelulosa, estos polímeros son carbohidratos de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> recubiertos por lignina y requieren de un proceso de transformación, depolimerización y separación previa a su conversión, principalmente mediante hidrólisis ácida o tratamiento enzimático selectivo. Estos procesos rompen las estructuras complejas de los carbohidratos separando la lignina, produciendo soluciones acuosas ricas en pentosas y hexosas [7-9]. Aunque la glucosa es la hexosa más abundante obtenida a partir de la lignocelulosa hidrolizada, se ha reportado que la fructosa obtenida por isomerización de glucosa es ampliamente utilizada en ensayos catalíticos como molécula modelo debido a su mayor reactividad.

La obtención de la materia prima a partir de residuos lignocelulósicos para procesar en un entorno de biorrefinería, representa una oportunidad que ofrece un panorama sustentable. Los residuos lignocelulósicos provenientes de la agroindustria, o incluso residuos celulósicos urbanos, se hidrolizan mediante tratamiento químico o enzimático, luego se concentran eliminando el agua para disminuir el volumen y facilitar su manejo, la evaporación podría llevarse a cabo mediante el uso de concentradores de energía solar. Finalmente, el “jarabe de glucosa” producido, el cual no es apto para consumo humano, se transporta hacia la biorrefinería como materia prima sustitutiva del petróleo. Este jarabe en la biorrefinería es sometido a un proceso de isomerización catalítica para convertir la glucosa en fructosa. Desde este punto el jarabe puede continuar en fase acuosa para ser procesado, o de ser necesario se concentra nuevamente para separarlo de la fase acuosa por cristalización y luego diluirlo con algún solvente que actúe como medio de reacción de adecuación a algún proceso en específico, debido a que es más sencillo disolver la fructosa en estado sólido.

La reacción de deshidratación de fructosa en presencia de un catalizador ácido produce 5-hidroximetilfurfural (HMF), un compuesto intermediario clave considerado como plataforma para la síntesis de muchos productos químicos y biocombustibles [10-14]. Entre los derivados del HMF más interesantes y particularmente valiosos para el sector energético se destacan los alcoximetilfurfurales (AMF), especialmente el 5-etoximetilfurfural (EMF), producido mediante la reacción de eterificación de HMF con etanol en presencia de un catalizador ácido [15-16]. El EMF, es un compuesto que posee una alta densidad energética comparable al diésel de petróleo ( $30,3 \text{ MJ L}^{-1}$ ), que ha surgido como un potencial aditivo biocombustible elevador de cetanos para combustibles diésel, su principal aplicación se proyecta como posible sustituto del diésel proveniente del petróleo, planteando su aplicación en *blends* de diésel/biodiésel aditivado para alcanzar la sustitución total de los combustibles fósiles del sector transporte [17-19]. Algunos estudios han confirmado que la mezcla de biodiésel con EMF reduce las emisiones de hollín y  $\text{SO}_x$ , mejorando el rendimiento de la combustión y reduciendo el impacto ambiental [16,19,20].

Los métodos de síntesis de EMF en una sola etapa han generado interés durante los últimos años debido a su capacidad para mejorar la conversión de polisacáridos a EMF utilizando un sistema de reacción simplificado de un solo paso [21-25]. Las mezclas de alcohol con 10% de agua como medio de reacción, mejoran la solubilidad de los carbohidratos y la

reactividad del sustrato, proporcionando una alternativa amigable con el medio ambiente para reemplazar los disolventes orgánicos convencionales utilizados tradicionalmente en la síntesis de biocombustibles, mitigando reacciones secundarias indeseables y mejorando el rendimiento general del producto [26-30]. La conversión de hexosas requiere catalizadores con sitios ácidos Brønsted y Brønsted/Lewis, soportados en materiales que aporten porosidad y distribución de sitios ácidos adecuada para promover una transformación eficiente en biocombustibles de alto valor, como lo es el EMF [18,28,30,31]. Algunos trabajos han demostrado que la distribución de productos podría ajustarse mediante condiciones de reacción y acidez adecuadas [19,32-34].

A pesar de los avances, la producción efectiva de EMF a partir de biomasa real sigue siendo un desafío debido al rendimiento limitado de los catalizadores. Además, la mayoría de los estudios publicados sobre la producción de EMF actualmente se llevaron a cabo en reactores discontinuos y a pesar de que algunos autores proponen el uso de sistemas continuos de reacción, reportan rendimientos a EMF relativamente bajos y muy dispares entre sí; adicionalmente, los autores reportan resultados obtenidos en condiciones poco viables para su escalamiento industrial. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos catalizadores estables y selectivos tiene como objetivo superar los inconvenientes actuales para posibles aplicaciones industriales [35]. Algunos trabajos han revelado que el diámetro de los poros del catalizador juega un papel clave en la prevención de las limitaciones de difusión, particularmente en la reacción de deshidratación de fructosa [36]. Catalizadores como sílices mesoporosas ordenadas [37,38], zeolitas de poros amplios [39], resinas de intercambio iónico [40] exhiben una alta eficiencia catalítica tanto en la producción de HMF [28-31] como en su posterior eterificación a EMF [32-34]. Estos materiales han recibido mucha atención debido a sus propiedades estructurales, elevada superficie específica, un gran volumen de poros y una distribución controlada del tamaño de los poros [41-43].

En condiciones típicas de operación (Fase acuosa, temperaturas alrededor de 120-160 °C y sistemas presurizados a 10-25 bar de N<sub>2</sub>), los monosacáridos y sus derivados producen subproductos como lo son los hemiacetales, los ácidos fórmico y levulínico, así como los ésteres fórmicos y levulínicos que reducen el rendimiento hacia los productos de interés. Además, la degradación de carbohidratos o productos de reacción puede causar la desactivación de la fase activa por deposición de carbón en forma de huminas sobre la superficie del catalizador [44],

por lo tanto, estudiar las causas de desactivación para mejorar la estabilidad del sistema es una prioridad para aportar valor a la línea de investigación respecto a los procesos existentes; por esa razón es importante analizar el efecto de las propiedades de los catalizadores ácidos sobre el rendimiento general de la reacción y la selectividad hacia HMF y EMF. La discusión de resultados estará orientada hacia el estudio de la influencia de las propiedades de los catalizadores: acidez (concentración de sitios ácidos y relación S/Si), distribución de sitios ácidos (densidad ácida), propiedades texturales ( $S_{BET}$ ,  $V_p$ , DTP) morfología y geometría de los catalizadores, sobre el rendimiento y selectividad a EMF.

De la misma manera mediante el test catalítico se estudiarán variables de operación como, concentración de reactivos, relación masa de catalizador/volumen de mezcla reaccionante (W/V) y tiempo de contacto (velocidad espacial WHSV), con el fin de establecer las mejores condiciones posibles para diseñar un proceso de producción de EMF continuo y eficiente a partir de fructosa. En general las condiciones de reacción pueden favorecer la deshidratación de fructosa, pero según el catalizador empleado, la reactividad del solvente y las condiciones definidas, se puede modificar la selectividad hacia la reacción de eterificación. Por lo tanto, se propone como objetivo estudiar sistemas catalíticos de una sola etapa que permitan regular un producto con alta concentración de HMF para su posterior eterificación a EMF, un compuesto considerado aditivo biocombustible para biodiésel o sustituto del diésel proveniente del petróleo.

Este trabajo de investigación que se presenta como memoria de tesis para alcanzar el grado de doctor en ingeniería química, está conformado por VIII capítulos y su contenido se describe brevemente a continuación: En el capítulo I se presenta la introducción al tema de investigación, así como los antecedentes, revisión bibliográfica y un detalle del estado del arte que comprende el desarrollo de sólidos ácidos utilizados comúnmente para la transformación de carbohidratos derivados de biomasa hacia HMF y EMF. En el capítulo II se detallan las características de los materiales seleccionados, la metodología experimental empleada para la síntesis o activación de los materiales, las técnicas de caracterización y la descripción de la evaluación catalítica en la reacción de producción de EMF tanto en reactor *batch* y sistemas de reacción continuos, partiendo desde HMF, fructosa y licores de carbohidratos obtenidos por hidrólisis de residuos lignocelulósicos. En el capítulo III, se presenta la selección inicial del solvente empleado como medio de reacción, la selección de los catalizadores ácidos con mayor

potencial para continuar con el estudio, así como la puesta a punto del sistema de reacción en flujo continuo. En los capítulos IV y V, se muestran los resultados más relevantes de este trabajo enfocados en la evaluación catalítica de los catalizadores mesoporosos MCM-41, SBA-15, KIT-6 y FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos. En el capítulo VI se presenta la discusión de resultados basada en la comparación de la actividad catalítica de las sílices mesoporosas obtenida en la reacción de eterificación de HMF partiendo desde HMF y fructosa, los parámetros cinéticos obtenidos a partir de un modelado simple y los resultados obtenidos luego del procesamiento preliminar de carbohidratos provenientes de biomasa real. Además, se proponen las actividades futuras para continuar con la investigación a partir de los resultados obtenidos. En el capítulo VII se recopilan algunos resultados relacionados con la producción de otros derivados furánicos de interés. Finalmente, en el capítulo VIII se presentan las conclusiones generales.

## 1.2 Revisión bibliográfica y antecedentes

En los últimos años, la conversión de carbohidratos provenientes de hidrólisis de residuos de biomasa en derivados furánicos ha generado gran interés por su posible aporte a la industria química y petroquímica. Específicamente en el área energética para la obtención de biocombustibles, disminuyendo así el impacto ambiental al reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> de origen fósil. El proceso agrega valor a los residuos provenientes de fuentes renovables producto de las actividades agro-forestales, incentivando el desarrollo de las mismas y mejorando las economías rurales.

### 1.2.1 Biocombustibles a partir de biomasa

Los biocombustibles son combustibles producidos a partir de materias primas provenientes de la actividad agroindustrial o de residuos orgánicos. Considerados como fuente de energía, los biocombustibles tienen el potencial para sustituir total o parcialmente combustibles fósiles, o bien ser utilizados como aditivos que mejoren su desempeño, ya que están diseñados para ser compatibles con los sistemas de combustión convencionales [45,46]. Se denomina biomasa al conjunto de materia orgánica de origen animal o vegetal que puede transformarse para utilizarla como fuente de energía. La biomasa se clasifica según su origen, el tipo de materia prima y el método de producción (natural o artificial), la categorización por generaciones permite distinguir el origen de la biomasa. La primera generación está conformada a partir de cultivos agrícolas destinados a la alimentación como el maíz, la caña de azúcar y los aceites vegetales. La segunda generación está conformada por residuos agrícolas, forestales y urbanos, así como cultivos no comestibles y la tercera generación consiste en microorganismos como las algas marinas [46,47]. La elección de la generación de biomasa como materia prima depende de varios factores tales como la disponibilidad de producción, la tecnología necesaria para su procesamiento según el producto que se desea obtener, los costos de procesamiento previo y la logística de traslado a la biorrefinería.

### 1.2.2 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica, mejor conocida como lignocelulosa, es la fuente renovable de carbono más abundante en el planeta. Se considera biomasa de segunda generación y representa cerca del 70% de la producción anual de biomasa terrestre generada por fotosíntesis [46-48]. Este tipo de biomasa permite un aprovechamiento más eficiente de recursos evitando el consumo de biomasa que está destinada a la producción de alimentos. Este

recurso está constituido por una matriz compleja de polímeros de carbono principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina, presentes en las paredes celulares de las plantas, como estructuras primarias y secundarias que proporcionan soporte y resistencia. La lignocelulosa puede obtenerse a partir de diversas fuentes tales como materiales leñosos (madera, ramas, aserrín), biomasa herbácea (pajas, flores, hojas, residuos agrícolas) biomasa acuática (algas marinas), residuos animales o desechos celulósicos industriales y urbanos. A pesar de que las prácticas agroindustriales generan alrededor de 933 millones de toneladas de biomasa anualmente, sólo una fracción cercana al 2% es aprovechada para fines energéticos o químicos [46], lo que representa un desperdicio significativo de carbono orgánico renovable y nos permite plantear una oportunidad de aprovechamiento de este recurso.

### 1.2.3 Estructura de la biomasa

La estructura de las paredes celulares de las plantas comprende tres capas principales: La lámina media, la pared primaria y la pared secundaria. Estas paredes están compuestas por una fase celulósica fibrilar y una fase matricial hidratada de hemicelulosa, pectinas, glicoproteínas estructurales y compuestos fenólicos ligantes como la lignina [48]. Estas capas principales de la lignocelulosa están constituidas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina tal como se muestra en la Figura 1.1. La composición varía según el tipo de tejido y especie vegetal [49].

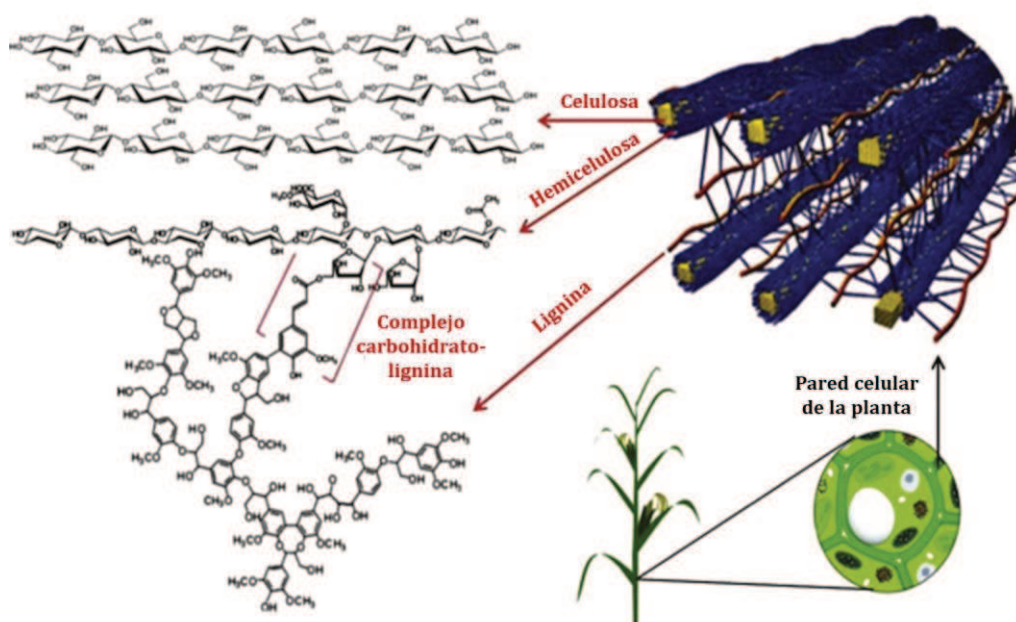


Figura 1.1 Estructura de la biomasa y sus principales componentes [49]

La celulosa es un compuesto orgánico cristalino formado por polisacáridos que consiste en una cadena lineal de moléculas de D-glucosa unidas a través de enlaces glicosídicos  $\beta$ -(1-4) de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$  [47-49]. La celulosa es el principal constituyente estructural de la pared celular primaria de las plantas, además, es el material orgánico más común y disponible en la naturaleza, se utiliza frecuentemente para producir cartón y diferentes tipos de papel.

La hemicelulosa es un heteropolímero ramificado que contiene aproximadamente de 500 a 3000 unidades de azúcar, consta de diferentes unidades de carbohidratos con predominio de pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (manosa, glucosa, galactosa y ramnosa) así como azúcares acetilados o hemiacetales [45-48]. La hemicelulosa está entrecruzada con la celulosa o la lignina fortaleciendo la pared celular, por ello, la hemicelulosa es más complicada de hidrolizar que la celulosa, ya que su estructura es más compleja debido a la variedad de sus carbohidratos constituyentes, sus enlaces glicosídicos, la estructura de las cadenas glicosídicas, y los grupos -OH reactivos en la unidad repetitiva de la xilosa. Sin embargo, en comparación con la celulosa, permite mayor posibilidad para la regioselectividad que da lugar a modificaciones químicas o enzimáticas específicas [50].

La lignina es el tercer componente principal de la lignocelulosa y tiene una estructura polimérica compleja ramificada, que es responsable de la rigidez de algunas estructuras de las plantas. Está conformada por polímeros fenólicos reticulados entrelazados que producen rigidez y dureza. La lignina es principalmente un material amorfo y tiene generalmente tres tipos de monómeros tridimensionales como el 4-propilfenol, 4-propenil-2-metoxifenol y 4-propenil-2,5-dimetoxifenol [47,48].

#### **1.2.4 Composición y propiedades fisicoquímicas de la biomasa**

Las propiedades físicas y químicas de la biomasa, tales como el contenido de humedad, valor calorífico, contenido de cenizas, relación de carbono y compuestos volátiles, proporción de celulosa/lignina, contenido de metales alcalinos y pH, son determinantes para su aprovechamiento energético. Además, su baja concentración en nitrógeno, azufre y cenizas contribuye a una reducción significativa de las emisiones de  $NO_x$ ,  $SO_x$  y hollín en comparación con los combustibles fósiles [48]. En la Tabla 1.1, se muestra la composición promedio de biomasa lignocelulósica y el rendimiento anual (2021-2022) de fuentes de carbohidratos en Santa Fe - Argentina [51-53]. Es importante destacar que los residuos de cultivos agrícolas tienen un porcentaje de celulosa alrededor de 30%, los residuos forestales tienen alrededor de

40% y los residuos urbanos tienen alrededor de 60-80%, lo cual muestra que existe potencial en el aprovechamiento de estos residuos como materia prima para una biorrefinería.

Tabla 1.1 Composición y producción de biomasa lignocelulósica en Santa Fe - Argentina

Tipo	Cultivo	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Producción
Cultivos agrícolas	Algodón	84	-	-	1.820*
	Azúcar	44	22	20	3.600*
	Arroz	31	26	18	5.000*
	Maíz	33	21	10	8.150*
	Sorgo	34	26	23	4.500*
	Girasol	22	14	12	1.900*
	Trigo	32	27	7	3.244*
	Soja	32	24	11	3.200*
Residuos forestales	Eucalipto	44	16	30	-
	Salicáceas	45	25	20	-
	Coníferas	42	21	26	-
	Otros	-	-	-	-
Residuos urbanos	Kraft	89	3	6	781.103**
	Papel oficina	68	14	18	185.825**
	Cartón	54	14	18	738.701**
	Periódico	42	23	20	22.778**

\* Producción en toneladas por hectárea (ton/ha) \*\* Producción en toneladas (ton)

Luego del proceso de hidrólisis los carbohidratos provenientes de la biomasa lignocelulósica pueden ser transformados en productos de mayor valor agregado mediante procesos catalíticos, para producir compuestos químicos como lo son el HMF y los éteres furánicos [4-14]. Idealmente se debería elegir una biomasa que tenga un alto contenido de celulosa y poca cantidad de hemicelulosa y lignina, ya que debido a su estructura la celulosa es mucho más sencilla de hidrolizar para extraer los monómeros de pentosas y hexosas; de esta manera se pueden producir soluciones de carbohidratos con mayor eficiencia. Sin embargo, la selección de la materia prima en un contexto de biorrefinería depende de muchos factores, uno de ellos es la disponibilidad, porque muchos de estos residuos lignocelulósicos como el algodón o el papel Kraft por ejemplo, tienen alguna aplicación industrial definida. Desde esta perspectiva, los residuos o descartes de cultivos agrícolas representan un gran potencial a pesar de tener menor contenido de celulosa y mayor contenido de hemicelulosa. No obstante, existe la necesidad de optimizar los procesos de hidrólisis para mejorar la calidad de la alimentación y optimizar el diseño de los catalizadores heterogéneos para mejorar los procesos de transformación de biomasa en productos de mayor valor agregado con fines energéticos.

### **1.2.5 Pretratamiento y acondicionamiento de la biomasa**

La conversión de lignocelulosa en compuestos de alto valor agregado, biopolímeros y/o derivados energéticos puede realizarse mediante distintos procesos, sin embargo, la robustez natural de la lignocelulosa dificulta su transformación debido a la naturaleza de los enlaces entre polisacáridos y la lignina que refuerzan su estructura [45-48]. En consecuencia, para procesar la biomasa se requiere un procesamiento previo que puede ser físico, químico o biológico, de tal manera que permita separar sus constituyentes, para disminuir su volumen, aumentar la superficie de contacto y exponer los carbohidratos para su conversión. A pesar de requerir un procesamiento previo, la lignocelulosa se considera una materia prima muy prometedora por ser accesible, económica y ecológica.

#### **1.2.5.1 Pretratamiento físico**

El pretratamiento físico consiste en la preparación de una disolución mediante molienda o trituración de la biomasa a cierto tamaño específico para preparar soluciones líquidas y así facilitar las operaciones posteriores de procesamiento [45]. Específicamente al disminuir la biomasa a cierto tamaño de partícula, se mejoran características que favorecen los fenómenos de transferencia de masa. Dependiendo del contenido de lignina, este pretratamiento puede requerir un elevado consumo de energía, además, por su naturaleza es una operación complicada para llevar a cabo en procesos continuos.

#### **1.2.5.2 Pretratamiento químico**

El pretratamiento químico corresponde al tratamiento al que se somete la biomasa para depolimerizar los carbohidratos y separarlos de la lignina mediante la acción de bases o ácidos fuertes. Estos procesos se denominan tratamiento alcalino e hidrólisis ácida, su aplicación va a depender de las características de la biomasa y el grado de depolimerización que se desea alcanzar. Dependiendo de la biomasa a procesar los tratamientos pueden ser consecutivos.

##### **1.2.5.2.1 Pretratamiento alcalino**

El pretratamiento alcalino se basa en el uso de químicos cáusticos como sodio, potasio, calcio o hidróxido de amonio (Na, K, Ca y  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para degradar los ésteres y las cadenas glicosídicas de la lignina, expandiendo y recristalizando parcialmente la celulosa, así como solvatando parcialmente la hemicelulosa [45,48]. Ampliamente se ha investigado el uso de hidróxido de sodio (NaOH) para destruir la estructura de la lignina como un primer tratamiento y se ha demostrado que posteriormente se pueden utilizar enzimas más sencillas para destruir

la celulosa. La cal o el óxido de calcio (CaO) también ha sido utilizada para tratar rastrojos de maíz, pasto, bagazo de paja, cebada y arroz con alta eficiencia. Generalmente el pretratamiento alcalino tiene las condiciones menos severas, puede ser llevado a temperatura ambiente, pero requiere periodos de procesamiento más largos en comparación con el resto de los tratamientos químicos, sin embargo, es uno de los más económicos [50].

#### **1.2.5.2.2 Hidrólisis ácida**

La hidrólisis ácida como su nombre lo indica, requiere la aplicación de soluciones ácidas para romper la estructura rígida de la lignina, fragmentando las cadenas de polisacáridos. Generalmente se utilizan ácidos diluidos para depolimerizar la hemicelulosa, la celulosa y liberar azúcares. Por ej., ácido clorhídrico (HCl) para hidrolizar proteínas y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para hidrolizar almidón y celulosa. También se puede utilizar ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) o nítrico (HNO<sub>3</sub>) pero no es tan común. La hidrólisis ácida puede ser un proceso lento y requiere condiciones controladas, específicamente la concentración del ácido y la temperatura [45-47].

#### **1.2.5.3 Pretratamiento biológico**

Por último, el pretratamiento biológico consiste en la destrucción de la celulosa por la acción de enzimas selectivas y específicas para la producción de carbohidratos en condiciones poco severas, el costo de este proceso está relacionado con el valor de las enzimas. Generalmente, se usan celulasas, estas enzimas se encargan de romper selectivamente los enlaces β-1,4 de la celulosa [46]. Sin embargo, en la biomasa lignocelulósica la celulosa está muy entrelazada con la lignina y esto dificulta que las enzimas accedan a su objetivo; por eso antes de aplicar el proceso enzimático generalmente se utiliza algún otro método para abrir la estructura del material y facilitar el acceso de las enzimas [50]. A pesar de la buena selectividad que ofrecen las enzimas, la principal desventaja de su aplicación radica en que el proceso de hidrólisis enzimática suele ser lento en comparación con otras tecnologías.

#### **1.2.6 Transformación de biomasa hidrolizada en derivados furánicos**

Luego de que la biomasa lignocelulósica es hidrolizada por diferentes tratamientos para liberar la lignina y depolimerizar los polisacáridos en azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> [24,54-57], las investigaciones en catálisis para la valorización del hidrolizado generalmente están dirigidas hacia la reacción de deshidratación de carbohidratos de C<sub>6</sub> catalizada por ácidos, para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) [58,59], compuesto considerado “plataforma” utilizado en la síntesis de diversos productos actualmente derivados del petróleo [60].

### 1.2.6.1 Producción de 5-hidroximetilfurfural

La obtención de HMF a partir de glucosa, es un proceso catalítico que debe ser mejorado, debido a la relativamente baja selectividad en su síntesis. Para llevar a cabo este proceso se necesitan catalizadores sólidos ácidos activos y selectivos, con propiedades ácidas específicas que favorecen la isomerización de glucosa a fructosa (acidez Lewis), y su posterior deshidratación a HMF (acidez Brønsted). Debido a la reactividad del HMF, esta molécula es inestable en medio acuoso ya que se descompone por hidratación, produciendo principalmente ácido levulínico y ácido fórmico. La Figura 1.2 muestra un esquema simplificado del proceso de transformación. Por esta razón, algunos autores reportan que el medio de reacción generalmente acuoso, debe incluir un solvente orgánico como metil-isobutil-cetona (MIBK), tetrahidrofurano (THF) o dimetilsulfoxido (DMSO) para estabilizar el HMF por efecto de solvatación de los grupos funcionales del HMF (Grupo aldehído (formilo) en la posición 2 del anillo, el grupo alcohol (hidroximetilo) en la posición 5 del anillo y el éter cíclico propio del anillo furánico) protegiéndolos evitando reacciones indeseadas, además, los solventes modifican la constante de reparto del sistema bifásico (agua/solvente orgánico), separando el HMF hacia la fase orgánica permitiendo su fácil extracción [54-57].

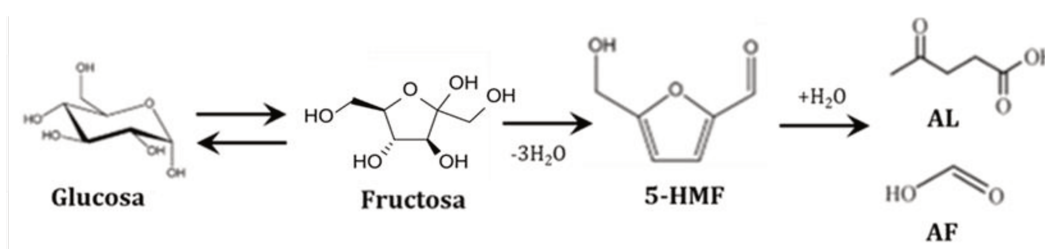


Figura 1.2 Esquema de reacción: Isomerización y deshidratación de carbohidratos a HMF

A continuación, en la Tabla 1.2, se muestran algunos catalizadores empleados para la síntesis de HMF a partir de fructosa. Generalmente, las zeolitas de poro ancho, y las resinas de intercambio iónico tipo catiónicas favorecen la reacción de deshidratación de fructosa obteniendo rendimientos a HMF elevados cercanos al 94-97% los resultados se atribuyen a que este tipo de sólidos favorecen la difusión de reactivos y permiten una mayor accesibilidad a los sitios ácidos disponibles. Algunos autores reportan el uso de carbones activados acidificados como por ejemplo el óxido de grafeno (GO) funcionalizado con ácido sulfúrico, con este material se obtienen rendimientos a HMF del 93% y atribuyen su actividad a la elevada dispersión de sitios ácidos sobre toda la superficie del carbón. Mientras que los sólidos ácidos mesoporosos y materiales superácidos tipo zirconia sulfatada producen rendimientos hacia HMF más

modestos y variables que pueden estar alrededor de 85-94%. Aun así, la actividad de este tipo de materiales va a depender fuertemente de sus propiedades texturales y por lo tanto existe un gran potencial en la investigación sobre la influencia de los métodos de síntesis sobre las propiedades texturales y ácidas, así como el estudio de las propiedades de los materiales sobre la actividad catalítica.

Tabla 1.2 Sistemas catalíticos empleados para la síntesis de HMF a partir de fructosa

Catalizador	T (°C)	Solvente	Acidez (mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	Tiempo (h)	Y <sub>HMF</sub> (%)	Ref.
SBA-15-SO <sub>3</sub> H	140	DMSO	1.49	1	85	74
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	200	MIBK/DMSO	1.48	0.08	91	75
Al-KCC-1	162	DMSO	0.38	1	93	76
GO	120	DMSO	2.00	6	93	77
Nafion	120	DMSO	0.98	2	94	78

Como se mencionó anteriormente, el HMF es considerado una molécula plataforma de gran relevancia e interés para la obtención de distintos productos que tienen aplicaciones como derivados energéticos, biopolímeros, y materia prima para la síntesis de compuestos que suelen ser producidos a partir del petróleo. Si bien el HMF debe ser estabilizado, el uso de solventes orgánicos para tal fin va a depender del camino de reacción elegido para obtener cualquiera de sus derivados según sea el caso.

A modo ilustrativo, en la Figura 1.3, se muestra un esquema con los posibles productos que se pueden obtener a partir del HMF [61], en donde se puede observar que mediante procesos de hidrogenación el HMF se puede transformar en 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) un potencial aditivo biocombustible para nafta o bioetanol, mediante oxidación se obtienen ácido furan dicarboxílico (FDCA) y otros ácidos furánicos útiles como monómeros para polímeros, por reacciones de hidratación que conducen a la apertura de anillo furánico, el HMF se transforma en ácido fórmico (AF) y ácido levulínico (AL), luego mediante hidrogenación del ácido levulínico se produce Gamma-valerolactona. Finalmente, mediante la eterificación del HMF se producen alcoximetilfurfurales (AMF), como el 5-etoximetilfurfural (EMF), y en el desarrollo de esta tesis nos enfocaremos en la síntesis del EMF como potencial biocombustible o aditivo biocombustible para biodiésel o diésel de petróleo [24,62-63]

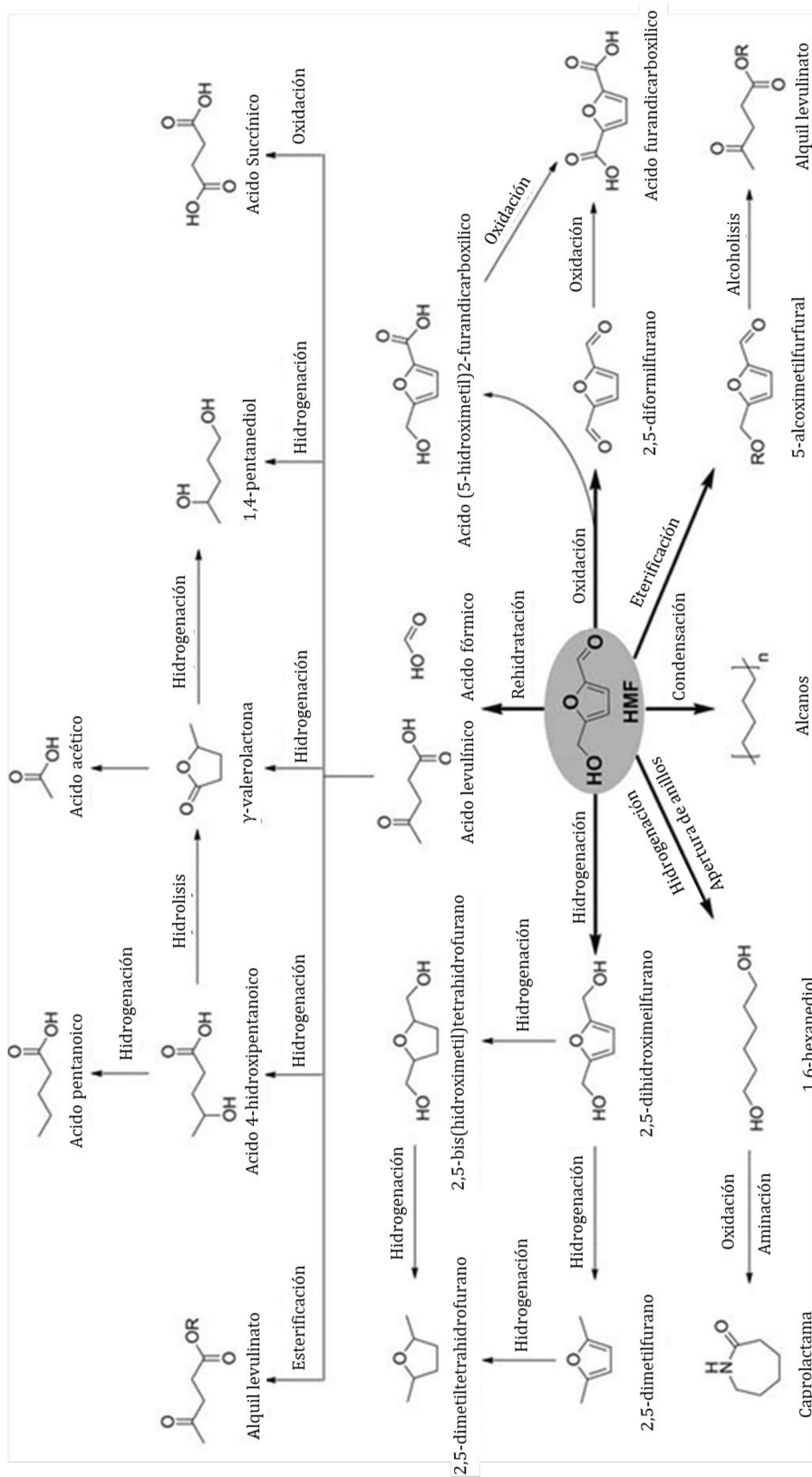


Figura 1.3 Productos derivados a partir del compuesto plataforma HMF [61]

### 1.2.6.2 Producción de 5-etoximetilfurfural

El 5-EMF es un combustible líquido con alta densidad energética ( $8,7 \text{ MJ L}^{-1}$ ), similar a la del diésel ( $9,7 \text{ MJ L}^{-1}$ ); este compuesto se produce por eterificación catalítica del HMF con etanol. Tiene elevado punto de ebullición ( $274 \text{ }^\circ\text{C}$ ), índice de cetano ( $\text{IC}=66$ ) y es un compuesto químico adecuado para mejorar la calidad del diésel [64,65]. Se ha demostrado que utilizar alcoholes secundarios, ej., butanol o isopropanol como medio de reacción en condiciones poco severas (temperatura  $\leq 120$ ), mejora la selectividad hacia la deshidratación de fructosa para la obtención de HMF debido a que aumenta su estabilidad en fase orgánica por solvatación de sus grupos funcionales [66]. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de reacción, la longitud y polaridad del alcohol R-[OH] empleado, se pueden obtener éteres furánicos tipo R-MF [34,67]. Por ej., en presencia de un catalizador ácido si se utiliza metanol, etanol o propanol, se puede lograr la eterificación del HMF con el alcohol, formando 5-metoximetilfurfural (5-MMF), 5-etoximetilfurfural (EMF) o 5-propoximetilfurfural (5-PMF) respectivamente [68].

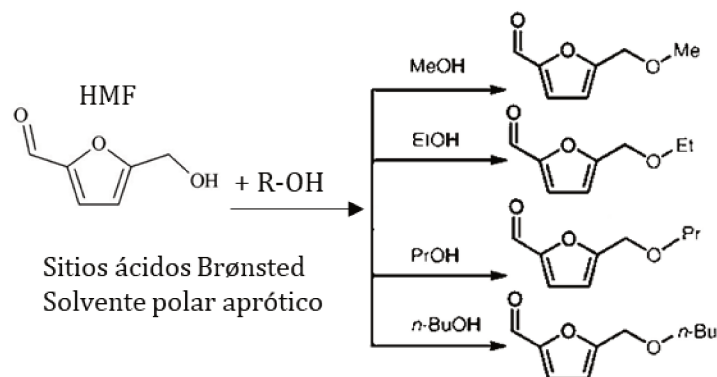


Figura 1.4 Eterificación de HMF para producir alcoximetilfurfurales

He et al [5] ha reportado que el rendimiento en la eterificación parece estar relacionado con la solubilidad y la polaridad del medio de reacción, tal que los disolventes con mayor polaridad como el etanol y el isopropanol actúan como especie catalítica clave para la protonación del HMF. Recientemente, Xiang et al. [16] estudió la aplicabilidad de PDVTA-SO<sub>3</sub>H, un catalizador de polímero orgánico funcionalizado con grupos sulfónicos que actúan como sitios ácidos Brønsted en la eterificación de HMF con alcoholes, optimizando las condiciones de reacción. En este estudio se reportó que cuando se utilizaron alcoholes de mayor peso molecular, alifáticos y aromáticos como reactivos, el rendimiento al éter correspondiente disminuye. En particular, los rendimientos al éter obtenido para los alcoholes probados, fueron: etanol (88%), n-propanol (75%), isopropanol (54%), terc-butanol (32%) y alcohol

bencílico (36%). La distribución de productos indica que la eterificación de HMF se produce de manera similar con estos disolventes, siendo el correspondiente 5-alcoximetilfurfural el producto principal. En particular, se reporta que se puede obtener un alto rendimiento al éter con el uso de alcoholes simples. Otros autores han reportado que el uso de alcoholes ramificados como isopropanol y t-butanol, retrasan el progreso de la reacción. Este efecto puede estar asociado con la existencia de un impedimento estérico que inhibe la eterificación posiblemente en el interior de los poros del catalizador; no obstante, los resultados pueden estar influenciados por las condiciones de reacción. A pesar de que hay distintos estudios publicados, la influencia de estos disolventes sobre los mecanismos de reacción no está del todo bien definida, sin embargo, es de esperarse que a medida que aumenta la cadena de carbonos de un alcohol alifático, disminuya su polaridad y su capacidad para estabilizar especies protonadas. Incluso, a medida que aumenta el número de sustituyentes de los alcoholes aromáticos, su dificultad para alcanzar un sitio ácido de Brønsted por impedimento estérico aumenta y su capacidad de recibir protones también disminuye. Además, mientras mayor sea la concentración de alcohol protonado en el medio de reacción, mejor será su capacidad de promover la eterificación del HMF en presencia del catalizador adecuado [66].

En la literatura publicada relacionada sobre la síntesis de 5-etoximetilfurfural, al proceso de transformación de fructosa en EMF se le denomina “alcoholisis”; aunque ese término en general puede estar más relacionado con la ruptura de enlaces de una molécula mediante el uso de un alcohol, en el proceso de producción de EMF no ocurre ruptura de enlaces en la molécula de fructosa, la transformación catalítica involucra las reacciones consecutivas de deshidratación de fructosa y la posterior eterificación del HMF para producir EMF. Sin embargo, en este trabajo se emplea el término para mantener consistencia con algunos trabajos reportados en la literatura relacionada al tema, reconociendo que el mecanismo no corresponde a una alcoholisis convencional [64,67]. En la Figura 1.5 [9] se resume el camino de reacción para la obtención del EMF utilizando fructosa como reactivo. Aquí se puede observar que la eterificación catalítica consiste en la incorporación de un grupo -R (proveniente del alcohol R-OH) al anillo furánico del HMF debido al ataque nucleofílico del alcohol sobre el grupo aldehído (-CHO) del HMF en presencia de catalizadores heterogéneos con acidez Brønsted, [68-70]. El proceso se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 140-150 °C y presiones superiores a 10 bar de N<sub>2</sub> para mantener el alcohol en fase líquida.

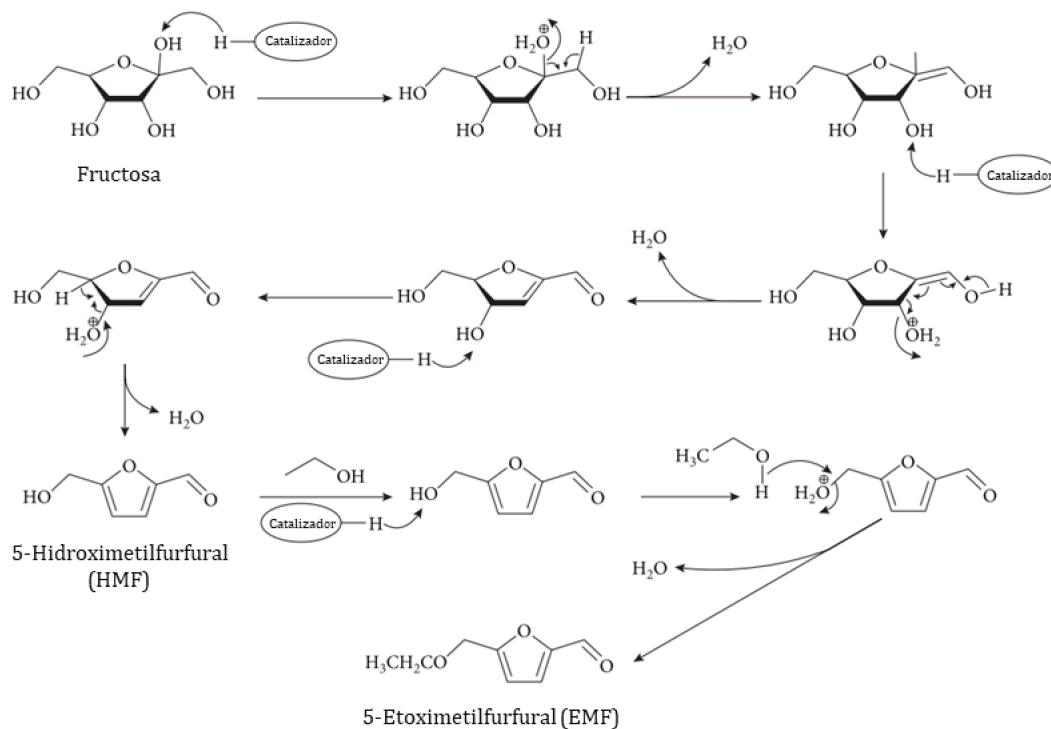


Figura 1.5 Esquema de reacción para la obtención del EMF a partir de HMF [9]

Varios autores han propuesto mecanismos para la eterificación de HMF con etanol. Balakrishnan et al. [34,36], Barberá et al. [67], Guo et al. [55], Zhang et al. [66] y Xiang et al. [16], entre otros, analizaron específicamente los cambios en el mecanismo de reacción por influencia de los catalizadores ácidos sólidos empleados, considerando, además, el efecto de la temperatura, proporción de reactivos, aditivos, solventes, el agua presente en el medio de reacción y efecto de protonación del alcohol. Balakrishnan y Barbera proponen mecanismos similares, en los que involucran la protonación de HMF sobre sitios ácidos de Brønsted y la adición del alcohol al grupo aldehído del HMF, sin considerar la posible protonación del etanol. Barbera también propone un mecanismo para la eterificación de HMF que puede ser catalizada por sitios ácidos Lewis mediante desprotonación de etanol. Xiang propone un mecanismo llevado a cabo sobre sitios ácidos sulfónicos tipo Brønsted, mediante los cuales un protón ataca al HMF. El  $[\text{HMF-H}]^+$  formado reordena sus enlaces, pierde agua, permite la incorporación de una molécula de etanol y se regenera el sitio ácido. De esta manera el EMF se obtiene de la eterificación de HMF mediante el proceso de catálisis ácida, mientras que el etil levulinato (EL) y el etil formiato (EF) se forman estequiométricamente a partir de la hidratación del HMF que produce ácidos levulínico y fórmico que reaccionan con etanol.

Existe una tendencia a evaluar materiales silíceos y utilizarlos como soporte ya que ofrecen buenas propiedades texturales y pueden modificarse fácilmente para generar acidez adecuada. Además, son materiales que disponen configuraciones de canales y conexiones con tamaños de poros bien definidos, en los cuales se puede incorporar funcionalidad ácida Brønsted que favorece la reactividad de la fructosa y el HMF para obtener selectivamente productos de eterificación. Para seleccionar un catalizador ácido adecuado hacia la eterificación de HMF, se han evaluado diferentes materiales. Específicamente, los materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos han demostrado un buen comportamiento catalítico en la transformación de compuestos derivados de biomasa en productos de mayor valor agregado [13], utilizando materias primas como HMF, glucosa, o lixiviados de biomasa provenientes de residuos lignocelulósicos [14]. Las sílices mesoporosas funcionalizadas con sitios ácidos sulfónicos  $-SO_3H$  tienen potencial para su aplicación en la valorización de biomasa.

Los sitios ácidos en la superficie de catalizadores SBA-15- $-SO_3H$  son capaces de activar el grupo  $-OH$  de moléculas de etanol y HMF, formando especies reactivas del tipo  $[C_2H_5OH_2]^+$  y  $[HMF-H]^+$ , respectivamente. Entonces, la vía de reacción puede proceder mediante el ataque del EtOH sobre  $[HMF-H]^+$  o por ataque del HMF sobre  $[EtOH-H]^+$ . Este último camino produce un estado de transición más estable, pero enfrenta una barrera de activación más alta [2] y la prevalencia de un camino sobre el otro depende de la relación molar de los reactivos, de tal manera que el camino que involucra  $HMF/[EtOH-H]^+$  parece prevalecer cuando se emplea exceso de etanol. En este mecanismo de reacción, el primer paso es la protonación del etanol sobre un sitio ácido de Brønsted, luego el complejo  $[EtOH-H]^+$  es atacado por una molécula de HMF y se elimina una molécula de agua mediante un reordenamiento de carga, obteniendo una molécula de EMF protonada ( $[EMF-H]^+$ ). Finalmente, su desprotonación libera el producto desorbiendo al seno del fluido y se regenera el sitio ácido para continuar el ciclo catalítico.

La selección de un catalizador ácido adecuado para la eterificación de HMF, se ha estudiado mediante la evaluación de materiales como cloruro de aluminio ( $AlCl_3$ ), aluminosilicatos, zeolitas, y resinas de intercambio iónico [1,8,25,26]. Sin embargo, dado que el HMF es una molécula heterocíclica sustituida, puede presentar problemas de difusión cuando se utilizan sólidos microporosos debido al tamaño molecular de los reactivos y productos. Estas limitaciones se pueden superar, utilizando materiales de adecuada acidez soportados en una matriz mesoporosa. Recientemente, Mahmoud [71] informó sobre un

esquema de reacción de dos pasos que mejora el rendimiento de glucosa y selectividad a HMF o productos de eterificación en un sistema disolvente alcohol-agua (proporción v/v disolvente/agua = 12) catalizada simultáneamente por zeolitas H-BEA y resinas de intercambio iónico ácidas, con acidez Brønsted. Este tipo de materiales funcionalizados con grupos sulfónicos, han demostrado rendimientos aceptables en la transformación de derivados de biomasa en productos de mayor valor agregado demostrando gran potencial para su aplicación en la valorización de biomasa lignocelulósica residual [37].

Algunos trabajos recientes se han centrado en el desarrollo de materiales para la producción de EMF en los cuales se han probado una amplia variedad de catalizadores sólidos ácidos para transformar diferentes materias primas derivadas de la biomasa, desde HMF, fructosa y glucosa a mezclas más complejas como celulosa, celobiosa, sacarosa e inulina [66,22]. Sin embargo, a medida que la alimentación es más compleja, el camino de reacción se vuelve más complejo tal como se observa en la Figura 1.6 reportada en [34]. En consecuencia, para aprovechar alimentaciones complejas, actualmente se requiere hacer esfuerzos en la investigación para mejorar los rendimientos a EMF obtenidos evitando reacciones secundarias.

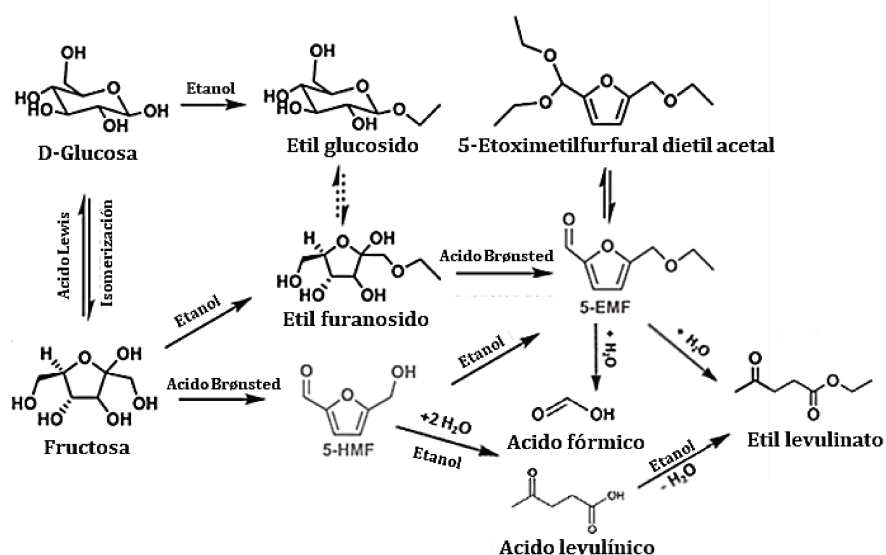


Figura 1.6 Esquema de reacción para la obtención del EMF a partir de fructosa [34]

Los materiales mesoporosos ordenados como las sílices ácidas funcionalizadas con grupos sulfónicos ( $-SO_3H$ ) han demostrado un excelente rendimiento catalítico para la producción de biocombustibles [20,39]. Por ej., Liu et al. [40] y Rode et al. [41] lograron rendimientos de EMF del 80 al 95% con HMF y del 40 al 67% a partir de fructosa utilizando

ácido fosfotúngstico (HPW) soportado en MCM-41 y SBA-15, respectivamente. De manera similar, Lanzafame et al. [34] estudió la eterificación de HMF con etanol utilizando Al-MCM-41 con diferentes relaciones Si/Al y  $ZrO_2$  y  $SO_4-ZrO_2$  soportados en SBA-15 y reportaron rendimientos a EMF del 76% con  $ZrO_2/SBA-15$  y 68% con Al-MCM-41, estableciendo una correlación entre el número de sitios ácidos Lewis y Brønsted y la actividad catalítica. A pesar de estos resultados prometedores, se necesitan más mejoras para aumentar el rendimiento hacia EMF para lograr su aplicación práctica a nivel industrial. En la Tabla 1.3, se muestran algunos sistemas catalíticos empleados para la síntesis de EMF a partir de HMF, en los que se destaca el catalizador usado, la temperatura de reacción, la concentración de HMF en la alimentación, el tiempo de reacción y la acidez del catalizador. Se puede observar que se alcanzan diferentes rendimientos a EMF en función de cada variable.

Tabla 1.3 Sistemas catalíticos empleados para la síntesis de EMF a partir de HMF

Catalizador	T (°C)	HMF (g L <sup>-1</sup> )	Acidez (mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	Tiempo (h)	Y <sub>EMF</sub> (%)	Ref
DR20320	75	50	4.7	24	57.0	34
H-BEA	160	25	0.55	1.5	65.7	72
ZrO <sub>2</sub> -SBA-15	140	90	-	5	76.0	35
Silice-SO <sub>3</sub> H	100	25	0.2	10	83.8	73
S-ZrO <sub>2</sub> -SBA-15	140	90	0.03	5	85.4	67
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al-Zr/KIT-6	120	25	-	2.5	89.8	22

Si bien muchas investigaciones se han centrado en materiales mesoporosos ordenados bidimensionales (2D) con poros cilíndricos y simetría hexagonal ( $p6mm$ ) (por ej., SBA-15 y MCM-41), estudios recientes han recurrido a arquitecturas de sílice con conectividad de mesoporos en tres dimensiones. para mejorar la transferencia de masa y evitar problemas difusionales. Los catalizadores tipo KIT-6, poseen una mesoestructura cúbica bicontinua y simetría ( $Ia3d$ ), y han mostrado un buen rendimiento en la síntesis de EMF debido a las características de difusión mejoradas. Hafizi et al. [50]. y Jiang et al. [51], lograron rendimientos de HMF del 84 y 35% partiendo de fructosa y glucosa, respectivamente, utilizando catalizadores tipo SO<sub>3</sub>H/KIT-6 y Zr/KIT-6. Posteriormente, Hafizi et al. [21] informó un rendimiento del 90% hacia EMF partiendo desde HMF utilizando un catalizador híbrido SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al-Zr/KIT-6, notándose un efecto de sinergia entre los sitios ácidos Brønsted y Lewis. El material FDU-12 es otra sílice mesoporosa tridimensional con simetría cúbica centrada en las caras ( $Fm3m$ ), que presenta una arquitectura de poros de cajas y ventanas, proporcionando un diseño compacto con mayor conectividad que ofrece ventajas para el diseño del catalizador.

[36-38]. Los catalizadores tipo FDU-12 funcionalizados hasta nuestro conocimiento aún no han sido reportados en la literatura relacionada a la producción de EMF a partir de fructosa o HMF.

Más allá de las modificaciones estructurales y el contenido de sitios ácidos para diversos materiales, un aspecto que ha sido explorado y reportado en la literatura relacionada a la producción de derivados furánicos, es la hidrofobicidad del catalizador. Los soportes inorgánicos con sitios ácidos suelen ser típicamente hidrófilos y como consecuencia tienden a interactuar fuertemente con moléculas polares como el agua y el etanol [43-45]. Si la reacción de deshidratación de fructosa produce agua, esta retención excesiva de agua cerca de los sitios activos restringe la formación de HMF y EMF, impidiendo la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos, promoviendo reacciones secundarias. Por lo tanto, eliminar el agua del entorno del sitio activo debería evitar la apertura del anillo furánico por hidratación y mejorar el rendimiento hacia EMF [20,46-48]. Incorporando grupos hidrofóbicos como trimetil(metoxi)silano (TMS) [49] o ácido areno-sulfónico [20] en SBA-15 sulfonado se ha demostrado mejoría en el desempeño catalítico hacia la producción de HMF y EMF; el rendimiento del HMF aumenta al 61% desde celulosa, y el rendimiento hacia EMF aumenta hasta un 63% a partir de fructosa, respectivamente. Además, los polímeros orgánicos mesoporosos (PMO) hidrofóbicos tienen también producen rendimientos hacia EMF de hasta el 72% [47]. Aun así, se necesita continuar con la investigación en el área para promover el desarrollo de materiales catalíticos tolerantes al agua.

En la bibliografía relacionada con la producción de EMF se reportan rendimientos y selectividades muy dispares entre sí empleando una gran variedad de sustratos, catalizadores y medios de reacción que pueden ser mejorados, ya que el desempeño de los catalizadores hacia la reacción de eterificación se ve afectado por la formación de huminas. Estas huminas son consideradas productos carbonosos de degradación de los carbohidratos y del HMF que polimerizan debido a las condiciones de reacción, (temperatura, concentración de carbohidratos, acidez, tiempo de contacto reactivo/catalizador), y se depositan sobre la superficie del catalizador causando desactivación por ensuciamiento y taponamiento de sitios activos [28], igualmente la selectividad se ve afectada por reacciones consecutivas indeseables, como la hidratación del HMF para producir ácido levulínico y ácido fórmico [29], o la formación de ésteres levulínicos como etil levulinato o el etil formiato por reacción del ácido levulínico y el ácido fórmico con el etanol [30]. Por esa razón en este trabajo se propone sintetizar, evaluar

y seleccionar materiales catalíticos con morfología y acidez adecuada que permitan optimizar la producción de EMF en un sistema continuo.

A pesar de los avances alcanzados en la transformación catalítica de carbohidratos a derivados furánicos, la aplicación comercial de estos procesos con cargas reales de biomasa exige mejoras en el diseño de catalizadores y la optimización de los sistemas de reacción. Asimismo, es necesario ampliar la comprensión del mecanismo de reacción mediante estudios cinéticos [25,65]. En este caso debe priorizarse la selección de un catalizador sólido ácido que mejore los rendimientos a los productos de reacción deseados en comparación con los materiales existentes. Además, es fundamental el desarrollo de catalizadores soportados capaces de operar en forma continua y estable, con un costo accesible que permita escalar su síntesis y disminuir el impacto ambiental del proceso [26,79]. Se plantea también, utilizar alcoholes en reemplazo de solventes orgánicos utilizados comúnmente, para encontrar un medio de reacción que no sea agresivo con el medio ambiente y que permita estabilizar los reactivos, intermediarios y recuperarlo sin inconvenientes de los derivados furánicos.

Para el desarrollo de este trabajo de investigación, se debe tener en cuenta la naturaleza de los sitios ácidos y su efecto sobre la selectividad. Principalmente, en este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de grupos sulfónicos sobre soportes silíceos del tipo MCM-41, SBA-15, KIT-6 y FDU-12, analizando el efecto de la interconectividad de canales mesoporosos en distintas configuraciones, acidez y propiedades texturales, sobre la producción de EMF a partir de fructosa, centrándose en el estudio de materiales mesoporosos, con la finalidad de encontrar el valor óptimo de acidez para la conversión de HMF y fructosa en EMF. También se analiza la estabilidad y el rendimiento de los mejores catalizadores, optimizando las variables de reacción, como la concentración de HMF en una solución de alcohol, la proporción de masa del catalizador al volumen de reactivo (W/V) y al tiempo de reacción en reactores *batch*, para diseñar un proceso de producción continuo. Este trabajo tiene como objetivo seleccionar un catalizador con buen desempeño en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad; así como definir las condiciones de operación óptimas para producir EMF, un compuesto considerado aditivo biocombustible eficiente para diésel de petróleo, obtenido mediante la eterificación de etanol y HMF. Por este motivo se plantea la obtención de datos experimentales relevantes en reactores tipo *batch* y continuos para posteriormente considerar una posibilidad concreta de producción a mayor escala. Si bien este estudio no incorpora cálculos de costos, pretende

determinar condiciones de operación con parámetros escalables para producir EMF a nivel industrial, contribuyendo al avance de la producción escalable y sostenible de biocombustibles.

### **1.2.7 Principios de química verde, entorno de biorrefinería**

Con la introducción del concepto de química verde, los esfuerzos en catálisis deben enfocarse a una producción de furanos económica, rápida y favorable al medio ambiente. Un importante énfasis debe hacerse en la selección de las propiedades texturales del soporte debido a las posibles limitaciones de transferencia de masa que podrían acotar la selectividad [79,80]. Asimismo, merece la prioridad el estudio de la geometría y la acidez sobre la capacidad eterificante de los catalizadores [81]. En general, se espera que estos catalizadores permitan desarrollar varias etapas de reacción secuenciales (deshidratación y eterificación) para obtener el producto final en un solo reactor [82]. De igual manera es necesario realizar un buen aporte en el diseño del reactor catalítico y acoplar sistemas de separación para maximizar el rendimiento a EMF en procesos reaccionantes en fase líquida.

Argentina posee un potencial agroindustrial reconocido a nivel mundial y desde hace más de una década se han promovido regulaciones hacia la producción y utilización de biocombustibles. La tecnología disponible hasta el momento para la producción de estos biocombustibles es de primera generación, es decir utiliza materia prima de origen vegetal o animal que compiten con el mercado de alimentos (aceites vegetales, grasas animales, azúcar de caña y maíz). La producción de desechos lignocelulósicos provenientes de las industrias del agro y forestal es también muy importante, pero la tecnología para su aprovechamiento requiere mejoras. En cuanto a la legislación medioambiental existente, en el 2006 se estableció el uso obligatorio de biocombustibles acotado y con un aumento progresivo preparando *blends* con el diésel de petróleo [83] y de bioetanol en naftas de origen fósil [84]. Este uso obligatorio crea un mercado cautivo y creciente que es necesario abastecer. Si bien, el mercado local de combustibles plantea un mayor consumo de nafta por cuestiones de calidad de los petróleos disponibles en el país, el consumo de diésel está asociado con la generación de energía eléctrica, transporte de cargas y utilización de maquinaria pesada agrícola, minera y forestal. En cuanto al transporte, en el 2014 por ej., el parque automotor argentino estaba constituido por 11.5 millones de vehículos distribuidos en 51% a nafta, 35% a diésel y 14% a gas natural [85] y llegó a 15.5 millones de unidades a finales de 2024. Según reportes oficiales [86], el consumo de combustibles estuvo dominado por combustibles livianos en el 2017, y se evidencia un

crecimiento de la demanda de gasoil paralelo al desarrollo industrial y utilización en maquinaria pesada, y un aumento de la demanda de las naftas en el sector transporte con respecto al año anterior, lo que podría sugerir que podría ser viable a futuro diseñar un proceso escalable para sintetizar aditivos biocombustibles tanto para diésel o naftas, que permitan mejorar las propiedades y la calidad de los combustibles fósiles más demandados o incluso reemplazarlos en su totalidad a largo plazo.

El aprovechamiento de recursos naturales renovables como la biomasa lignocelulósica se puede realizar de manera sustentable en un entorno de biorrefinería siguiendo un esquema integrado como se muestra en la Figura 1.7, en el cual se plantea el aprovechamiento de diferentes recursos provenientes de biomasa para su conversión final en combustibles y bases para la industria de polímeros a partir de fuentes renovables [87]. Sin embargo, aún existen grandes desafíos para su aplicación y desarrollo industrial a gran escala, principalmente porque la alimentación es muy variada y compleja en composición, la logística de abastecimiento de materia prima es complicada y las reacciones en fase líquida son complejas. Por esa razón, la investigación en producción de derivados energéticos a partir de biomasa como estrategia para el desarrollo de sistemas catalíticos estables en fase líquida, tiene relevancia en la actualidad para mejorar los procesos existentes con la visión de su aplicación a gran escala.



Figura 1.7 Esquema integrado de biorrefinería [87]

### 1.2.8 Producción de biodiésel en la Argentina

El biodiésel se obtiene a partir del procesamiento de aceite vegetal proveniente de plantas aceiteras en las que se produce aceite crudo desgomado, harinas y concentrados proteicos. En Argentina, el biodiésel se elabora principalmente a partir de aceite de soja mediante el proceso de transesterificación del aceite con metanol, catalizado en medio básico por hidróxido de sodio o potasio, la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 50-70 °C durante 1-2 h. Luego al finalizar la reacción el glicerol y el biodiésel se separan para purificar el producto y alcanzar las especificaciones según las normas estándar de calidad. A pesar de que la materia prima principal es el aceite de soja desgomado, también se puede producir biodiésel a partir de materias primas más económicas y de menor calidad que contienen ácidos grasos libres, (aceites vegetales usados, aceites vegetales no refinados, grasas animales, residuos lipídicos industriales, etc) y triglicéridos. El contenido de ácidos grasos libres define la ruta de producción [88].

El proceso homogéneo básico sólo tolera alimentaciones con un grado de acidez (Ac) menor a 0.5. Si la materia prima supera este valor habrá un excesivo consumo de catalizador básico, formación de jabones, complicaciones en la purificación del producto. Cuando el grado de acidez es mayor a 0.5 se opta por procesar la materia prima en un reactor de esterificación la cual se realiza por catálisis homogénea ácida y reduce el contenido de ácidos grasos libres. La transesterificación de triglicéridos puede continuar mediante catálisis homogénea ácida pero el proceso es más lento y necesita mayor relación metanol/triglicérido para lograr una conversión total lo cual encarece el proceso por mayor tiempo de reacción, mayor temperatura de trabajo, mayor gasto de energía para recuperar el metanol en exceso. Generalmente después de haber reducido el contenido de ácidos grasos libres en el reactor de esterificación, se neutraliza en exceso de catalizador y se continúa el proceso mediante la vía homogénea básica. En resumen, en el proceso homogéneo alcalino, el costo de la materia prima define el costo del producto final. Mediante el proceso homogéneo ácido, si bien se parte de una materia prima más económica, el procesamiento define el costo del producto final.

Si bien se han realizado muchos trabajos para desarrollar catalizadores heterogéneos para la obtención de biodiésel mediante transesterificación de triglicéridos, hasta el momento los estudios son a nivel laboratorio o planta piloto pero no existen reactores industriales que trabajen con catalizadores sólidos en procesos instalados actualmente. A pesar del potencial

que tienen los catalizadores heterogéneos para reemplazar a los catalizadores homogéneos que suelen ser muy corrosivos por su carácter ácido o básico. Además de ser irrecuperables, también existen limitaciones relacionadas con la cinética de transesterificación de triglicéridos, es una reacción lenta y por lo tanto se requieren mayores temperaturas (120-200 °C) y mayor tiempo de residencia en el reactor, los catalizadores tienen mayor sensibilidad a la presencia de agua que puede inhibir la actividad catalítica, además se deben considerar que los costos de síntesis y regeneración de los catalizadores son altos, por esa razón, a nivel industrial se utilizan procesos secuenciales combinados homogéneos en los cuales se lleva a cabo la esterificación ácida para reducir el contenido de ácidos grasos libres y luego se realiza la transesterificación alcalina para convertir los triglicéridos remanentes en ésteres metílicos.

La industria del biodiésel en Argentina se encuentra en constante crecimiento y evolución desde el año 2007, aportando valor al complejo agroindustrial integrándose a la cadena de valor de la soja y del aceite. Su desarrollo está relacionado con políticas energéticas y ambientales con el objetivo de aprovechar el excedente de aceite de soja para responder a la demanda internacional y el mercado interno. Actualmente a pesar de tener la capacidad instalada más grande de Latinoamérica, Argentina enfrenta un escenario de ajuste tras cambios regulatorios y variaciones en las exportaciones.

En Argentina la infraestructura industrial existente está conformada por múltiples plantas integradas en complejos industriales con acceso a puertos en las principales zonas productoras de soja, la capacidad total instalada alcanza los 4.6 M ton año<sup>-1</sup>, según datos del ministerio de economía y la cámara argentina de biocombustibles (CARBIO). La capacidad total instalada se distribuye en las grandes plantas exportadoras (Renova, Louis Dreyfus, Cargill y Molinos Agro) que en conjunto superan los 3.6 M ton año<sup>-1</sup> y muchas de ellas están integradas en complejos aceiteros en el Gran Rosario. Luego están las plantas medianas y pequeñas para mercado interno (Viluco, Patagonia Bioenergía, Bio4, Explora, etc) que aportan entre 0.88 y 1.06 M ton año<sup>-1</sup> que están distribuidas en Córdoba, Buenos Aires, Tucumán, San Luis y La Pampa. Sin embargo, en 2021-2022 hasta el 40% de la capacidad instalada ha estado ociosa por restricciones de mercado, regulaciones o caída de exportaciones. Por lo tanto, la capacidad de producción efectiva estaba alrededor de 1.8 M ton año<sup>-1</sup>, dependiendo del año y de la demanda. En la Tabla 1.4 se muestra la capacidad total instalada y la producción actual de las plantas productoras de biodiésel más relevantes por región [89,90].

Tabla 1.4 Capacidad instalada y producción de las plantas de biodiésel en Argentina

Provincia	Capacidad instalada M (ton año <sup>-1</sup> )	Producción 2025 M (ton año <sup>-1</sup> )	Producción 2025 M (m <sup>3</sup> año <sup>-1</sup> )*	Participación nacional (%)
Santa Fe	3.60	0.43	0.4896	51.67
Buenos Aires	0.38	0.20	0.2280	24.06
Córdoba	0.28	0.08	0.0948	10.00
La Pampa	0.10	0.05	0.0617	6.51
Entre Ríos	0.13	0.04	0.0425	4.48
San Luis	0.09	0.03	0.0310	3.27
Total estimado	4.59	0.83	0.9475	100.00

\* La conversión de toneladas a metros cúbicos se estima según densidad promedio (0.88 g cm<sup>-3</sup>)

El biodiésel argentino debe cumplir con los estándares de calidad definidos en las regulaciones nacionales IRAM 6515-1 [91] y en las normas internacionales EN14214 (europea) y ASTM D6751 (estadounidense) [92]. En donde de manera general para el mercado nacional se establece un contenido de ésteres metílicos  $\geq 97\%$ , número de cetanos  $\geq 51$ , contenido de agua  $< 0.05\%$  p/p, valor ácido  $< 0.5$  mg KOH g<sup>-1</sup>, estabilidad a la oxidación  $\geq 8$  horas y densidad en el rango de 0.86 - 0.90 g cm<sup>-3</sup>. Hasta el año 2017 Argentina fue uno de los principales exportadores mundiales de biodiésel hacia Brasil, países bajos y Pakistán, en el segundo trimestre del 2025 no se registraron exportaciones de biodiésel debido a regulaciones comerciales y volatilidad de precios internacionales. La participación argentina en la producción mundial cayó de 7.8% (2017) hasta 1.8% (2024) con un descenso del 60% en volumen de exportación en ese periodo.

Con respecto al consumo local la ley 26.093/2006 [93] estableció un corte mínimo del 5% de biodiésel en gasoil y la ley 27.640/2021 [94] mantuvo el 5% hasta 2022. Luego la resolución 438/2022 [95] elevó el corte a 7.5% y transitoriamente en el segundo cuatrimestre del 2022 al 12.5% y se mantiene este valor en la actualidad, el consumo interno ronda alrededor de los 1.5 millones m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> representando el 32% de la capacidad instalada. Con el impulso de la descarbonización y la volatilidad del precio del petróleo, se estima una recuperación gradual de la producción local con una tasa anual de crecimiento de 3-5% hasta 2030, el fortalecimiento de regulaciones en *blends* como lo son el caso de la B10 y la B15 y otros acuerdos de exportación con la unión europea (UE) y Asia, se proyecta impulsar la demanda siempre que se garantice la competitividad y los estándares de calidad.

La capacidad instalada y el consumo interno actual indican un mercado de 5.2-1.5 M m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> de biodiésel por lo tanto un incremento del corte a B10 y/o B15 requeriría elevar el número de cetanos para mantener la compatibilidad en los motores diésel modernos en el parque automotor argentino, este hecho representa un potencial de mercado significativo para aditivos elevadores de cetanos producidos a partir de biomasa, tanto como para mejorar la calidad del combustible y sostener mayores porcentajes en los *blends* con diésel de petróleo.

### 1.2.9 Aditivos sintéticos elevadores de cetanos y su comparación con el EMF

A nivel comercial existen aditivos sintéticos elevadores de cetano utilizados en mezclas diésel, algunos son el 2-Etilhexil nitrato (2-EHN), Di-tertbutil peróxido (DTBP), Amil nitrato / isopropil nitrato. Estos aditivos son derivados de nitratos orgánicos o peróxidos y tienen elevado número de cetanos y una alta reactividad química, su uso está regulado por las normas de seguridad industrial y transporte (UN 3082, UN3109), aunque son efectivos en dosis bajas, son compuestos tóxicos y explosivos que representan cierto riesgo de manipulación y de contaminación ambiental [96].

En Argentina el 2-EHN es considerado un aditivo estándar de alto costo debido a su elevada densidad energética reportada como índice de cetanos (IC = 250-270), sin embargo, está limitado su uso en pequeñas plantas o áreas rurales. Generalmente este tipo de aditivos se aplican en el biodiésel en terminales de mezcla o en refinería. Pocas veces se aplica directamente en el tanque del vehículo. La mezcla de aditivo/biodiésel se prepara con una relación de 1:300 v/v, es decir, aproximadamente 250 mL para 75 L de diésel. Los aditivos tipo DTBP (IC= 100-120) y nitratos alquílicos (IC = 180-220) son menos utilizados porque suelen ser menos estables, además, requieren un control más estricto de dosificación, por lo tanto, existen restricciones de seguridad, manejo más severas.

El EMF, como aditivo biocombustible ofrece ciertas ventajas en comparación con los aditivos sintéticos, principalmente porque es un aditivo de origen renovable que puede producirse a partir de residuos agrícolas, es mucho menos tóxico, biodegradable, no está clasificado como sustancia peligrosa, no es explosivo, es compatible con el diésel y el biodiésel, mejora el número de cetanos y la estabilidad a la oxidación. Aunque el uso de EMF requiere la dosificación de mayores cantidades en comparación con la dosificación de aditivos sintéticos, tiene un costo por m<sup>3</sup> de biodiésel tratado que puede llegar a ser competitivo, especialmente si

se produce localmente a partir de residuos lignocelulósicos. Además, su producción puede integrarse en plantas de biodiésel o en entornos de biorrefinería y además tiene el potencial de posicionarse a la Argentina como productor de aditivos biocombustibles para su aplicación en *blends* de alta calidad, ofreciendo una alternativa sostenible al medio ambiente. En la Tabla 1.5 se muestran las propiedades de los aditivos sintéticos elevadores de cetanos para su comparación con el EMF [97-99].

Tabla 1.5 Propiedades del EMF y algunos aditivos sintéticos elevadores de cetano

Propiedad	EMF	2 Etilhexil nitrato (2EHN)	Di-tert butil peróxido (DTBP)	Nitrato de amilo
Origen	Bio	Sintético		
Tipo	Eter furánico	Nitrato orgánico	Peróxido orgánico	Nitrato orgánico
Fórmula química	$C_8H_{12}O_3$	$C_8H_{17}NO_3$	$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	$C_5H_{11}NO_3$ / $C_3H_7NO_3$
Densidad ( $g\ cm^{-3}$ )	1.06	0.98	0.79	0.88
Número de cetano (IC)	55-60	250-270	100-120	180-220
Densidad energética ( $MJ\ Kg^{-1}$ )	30.3	35	30	31-33
Compatibilidad con biodiésel/solubilidad	Alta	Alta	Buena en hidrocarburos Moderada en biodiésel	Buena en diésel, limitada en biodiésel
Pto de inflamación ( $^{\circ}C$ )	65-75	75	20	60-65
Toxicidad	Baja	Alta (explosivo, tóxico)	Alta (oxidante, fuerte)	Media (explosivo, tóxico)
Biodegradabilidad	Alta	Baja	Baja	Baja
Dosis en <i>blends</i> (% v/v)	1 - 5	0.1 - 0.4	0.1 - 0.3	0.1 - 0.5
Estabilidad	Sensible a la luz y al oxígeno	Buena, pero sensible a cambios de presión y temperatura	Baja, altamente reactivo	Sensible a la luz y al oxígeno
Efectos técnicos conferidos al diésel/biodiésel	Aumenta el número de cetanos +5 pts y mejora la estabilidad oxidativa	Aumenta el número de cetanos +10 pts, mejora la ignición en frío y reduce el retardo a la combustión	Genera radicales que aceleran la combustión mejorando la reactividad del combustible	Mejora la ignición en frío, reduciendo el retardo en la combustión

### 1.2.10 Proyección de producción de EMF basado en la demanda de biodiésel

El número de cetanos del biodiésel está alrededor de 40-51, el EMF tiene un índice de cetanos estimado alrededor de 55-60 y además posee buena miscibilidad con el biodiésel. Se puede proponer utilizar proporciones de 1-5% en volumen como aditivo dependiendo del número de cetanos objetivo. Para este estudio se debe considerar que el EMF mejora la combustión reduciendo las emisiones de hollín, NO<sub>x</sub> y CO, es un compuesto estable con buena resistencia a la oxidación que no afecta negativamente a la viscosidad y al punto de inflamación, además puede incorporarse en planta o en los tanques de las estaciones de servicio, sin necesidad de modificar la infraestructura existente. Se pueden plantear dos escenarios, uno basado en la capacidad de producción actual (aprox. 0.95 M m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup>) y otro considerando la capacidad total instalada (aprox. 5.2 M m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup>).

Tabla 1.6 Proyección de producción de EMF para su venta como aditivo biocombustible

Proporción de EMF en el biodiésel (% v/v)	Volumen de EMF requerido (m <sup>3</sup> año <sup>-1</sup> )	
	Según capacidad instalada	Según producción (2025)
1	52000	9475
2	104000	18951
5	260000	47377

Considerando estos escenarios en los que se plantea el uso de 1-5% v/v de EMF como aditivo biocombustible elevador de cetanos para el biodiésel, se puede estimar la producción de EMF necesaria para cubrir la demanda del mercado, que puede variar de 15000 a 260000 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> según sea el caso. Tomando en cuenta el aumento del corte a B15 o B20, entonces el volumen de biodiésel aumentaría proporcionalmente y, en consecuencia, aumentaría la demanda del aditivo. Si se adoptan medidas y regulaciones que promuevan un incremento del corte de biocombustibles y se requiere una mejora en la calidad del biodiésel, un mercado de 50000 a 100000 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> puede ser viable dependiendo de los costos de instalación de la planta de EMF. Además, existe la oportunidad de integración de procesos de producción de EMF en plantas de biodiésel a nivel local con el objetivo de ofrecer *blends* de mejor calidad para el mercado interno y de exportación.

### 1.3 Objetivos

En este trabajo se propone el estudio de catalizadores sólidos ácidos para la reacción de eterificación de HMF a partir de fructosa. Los objetivos se desarrollarán en forma simultánea o secuencial según los resultados obtenidos.

#### 1.3.1 Objetivo general

Estudiar catalizadores sólidos ácidos en sistemas de reacción en fase líquida, para la obtención económicamente sustentable de 5-etoximetilfurfural (EMF) a partir de carbohidratos.

Los catalizadores deben mostrar actividad en la deshidratación de carbohidratos solubles en soluciones alcohol/agua para producir 5-hidroximetilfurfural (HMF), y selectividad en la reacción de eterificación del HMF para producir EMF, un combustible renovable considerado aditivo elevador de cetanos para biodiésel o sustituto del diésel de petróleo.

Los siguientes puntos establecen los alcances de este trabajo

1. Estudiar catalizadores sólidos ácidos para su evaluación en la reacción en fase líquida de deshidratación de carbohidratos selectivos a HMF y con acidez regulada para su eterificación a EMF. Se analizarán propiedades fisicoquímicas de los materiales y su influencia sobre la actividad, selectividad y la estabilidad.
2. Ajuste de condiciones de operación en sistemas *batch* y continuo para llevar a cabo la transformación selectiva de carbohidratos en sistemas en fase líquida presurizados para llevar a cabo las reacciones involucradas de manera secuencial, minimizando el deterioro de la fase activa del catalizador seleccionado, utilizando alimentaciones puras y/o reales obtenidas por hidrólisis de lignocelulosa.

### 1.3.2 Objetivos específicos

Considerando el objetivo general planteado, se propone alcanzar los siguientes objetivos específicos durante la investigación.

1. Evaluar y seleccionar catalizadores sólidos ácidos con potencial suficiente para su aplicación en la reacción de deshidratación de fructosa y posterior eterificación del HMF para producir EMF.
2. Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos ácidos con mayor potencial para llevar a cabo un proceso de producción de EMF en una sola etapa.
3. Evaluar la actividad catalítica de sólidos ácidos para la producción de EMF en un sistema de reacción *batch*.
4. Determinar la influencia de distintos métodos de síntesis/funcionalización de sólidos ácidos con distinta configuración geométrica sobre el rendimiento a EMF.
5. Evaluar la actividad catalítica de sólidos ácidos para la producción de EMF un sistema de reacción continuo, ajustando las condiciones de operación.
6. Estudiar el efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sobre la actividad catalítica observada en la producción de EMF.
7. Determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos de los catalizadores más promisorios en la reacción de producción de EMF desde fructosa.
8. Estudiar la estabilidad de los catalizadores con mayor potencial para la producción de EMF en un sistema de flujo continuo.

- [1] H. Lee, J. Romero IPCC, Climate Change 2023: Synthesis Report. Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, Geneva, Switzerland, (2023). <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>
- [2] World Meteorological Organization (WMO), International renewable energy agency (IRENA), 2022 year in review: Climate-driven global renewable energy potential resources and energy demand, (2023).
- [3] Alianza Independiente de América Latina y el Caribe (AILAC), Informe de resultados COP26: CMA3, CMP16 y COP26, (2021).
- [4] X. Liu, D. Yu, H. Luo, C. Li, Catalytic Upgrading of Lignocellulosic Biomass Sugars Toward Biofuel 5-Ethoxymethylfurfural. *Front. Chem.* 9 (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.831102>
- [5] Y. He, L. Zhang, Y. Liu, S. Yi, H. Yu, Y. Zhu, R. Sun, Sulfated complex metal oxides solid acids with dual Brønsted-Lewis acidic property for production of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates. *Chemical Engineering Journal.* 429 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132279>
- [6] J.P. Lange, Lignocellulose conversion: An introduction to chemistry, process and economics, *Biofuels. Bioproducts and Biorefining.* 1 (2007) 39–48. <https://doi.org/10.1002/bbb.7>
- [7] H. Argun, G. Onaran, Glucose and 5-hydroxymethylfurfural production from cellulosic waste by sequential alkaline and acid hydrolysis. *Renew. Energy.* 96 (2016) 442–449. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.082>
- [8] J. Yang, C. Gao, X. Yang, Y. Su, S. Shi, L. Han, Effect of combined wet alkaline mechanical pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn stover and its mechanism. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts.* 15 (2022). <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02130-0>
- [9] D. Yu, X. Liu, J. Jiang, Y. Liu, J. Tan, H. Li, Catalytic synthesis of the biofuel 5-ethoxymethylfurfural (EMF) from biomass sugars. *Journal of Chemistry.* (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/9015481>
- [10] A.J. Crisci, M.H. Tucker, J.A. Dumesic, S.L. Scott, Bifunctional solid catalysts for the selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Top. Catal.* (2010) 1185–1192. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9560-2>
- [11] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and Engineering., *Chemical Reviews.* 106 (2006) 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- [12] R.J. Van Putten, J.C. Van Der Waal, E. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. De Vries, Hydroxymethylfurfural. a versatile platform chemical made from renewable resources, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499–1597. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>
- [13] S.P. Teong, G. Yi, Y. Zhang, Hydroxymethylfurfural production from bioresources: Past, present and future. *Green Chemistry.* 16 (2014) 2015–2026. <https://doi.org/10.1039/c3gc42018c>

- [14] Y. Zhou, J. Remón, X. Pang, Z. Jiang, H. Liu, W. Ding, Hydrothermal conversion of biomass to fuels, chemicals and materials: A review holistically connecting product properties and marketable applications. *Science of the Total Environment*. 886 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163920>
- [15] S. Alipour, H. Omidvarborna, D.S. Kim, A review on synthesis of alkoxyethyl furfural, a biofuel candidate. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 71 (2017) 908–926. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.118>
- [16] Y. Xiang, S. Wen, Y. Tian, K. Zhao, D. Guo, F. Cheng, Q. Xu, X. Liu, D. Yin, Efficient synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated organic polymer catalyst. *RSC Adv*. 11 (2021) 3585–3595. <https://doi.org/10.1039/d0ra10307a>
- [17] X. Liu, D. Yu, W. Yang, Q. Zhang, H. Wu, C. Li, Development of Sustainable Catalytic Pathways for Furan Derivatives. *Front. Chem*. 9 (2021). <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.707908>
- [18] X. Liu, R. Wang, 5-Ethoxymethylfurfural-a remarkable biofuel candidate, in: *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals*. Elsevier Inc. (2019). 355–375. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00013-5>
- [19] H. Li, Z. Fang, R.L. Smith, S. Yang, Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Prog. Energy Combust. Sci*. 55 (2016) 98–194. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.004>
- [20] H. Li, S. Saravanamurugan, S. Yang, A. Riisager, Direct transformation of carbohydrates to the biofuel 5-ethoxymethylfurfural by solid acid catalysts. *Green Chemistry*. 18 (2016) 726–734. <https://doi.org/10.1039/c5gc01043h>
- [21] G. Morales, M. Paniagua, J.A. Melero, J. Iglesias, Efficient production of 5-ethoxymethylfurfural from fructose by sulfonic mesostructured silica using DMSO as co-solvent. *Catal. Today*. 279 (2017) 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.016>
- [22] H. Hafizi, G. Walker, J. Iqbal, J.J. Leahy, M.N. Collins, Catalytic etherification of 5-hydroxymethylfurfural into 5-ethoxymethylfurfural over sulfated bimetallic SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al-Zr/KIT-6, a Lewis/Brønsted acid hybrid catalyst. *Molecular Catalysis*. 496 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111176>
- [23] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and Fuels. *Energy Environ. Sci*. 9 (2016) 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/c5ee02666k>
- [24] I. Dávila, J. Labidi, Biphasic reaction systems for lignocellulosic biomass revalorisation. *Curr. Opin. Green Sust. Chem*. 28 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100435>
- [25] G. Xu, S. Zhang, Z. Zheng, C. Wang, S. Wang, H. Tao, Direct Conversion of Fructose To 5-Ethoxymethyl-furfural Catalyzed by Ultra Stable Y Zeolite. *Bioresources*. (2020) 3621–3635. <https://doi.org/10.15376/biores.15.2.3621-3635>

- [26] M. Zuo, L. Lin, X. Zeng, The synthesis of potential biofuel 5-ethoxymethylfurfural: A review. *Fuel*. 343 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127863>
- [27] M. Mohan, V. V. Goud, T. Banerjee, Solubility of glucose, xylose, fructose and galactose in ionic liquids: Experimental and theoretical studies using a continuum solvation model. *Fluid Phase Equilib.* 395 (2015) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.020>
- [28] M. Zuo, K. Le, Z. Li, Y. Jiang, X. Zeng, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, Green process for production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates with high purity in deep eutectic solvents. *Ind. Crop. Prod.* 99 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.027>
- [29] Z. Yuan, C. Xu, S. Cheng, M. Leitch, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethyl furfural using inexpensive co-catalysts and solvents. *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 2019–2023. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.06.007>
- [30] C. Thoma, J. Konnerth, W. Sailer-Kronlachner, P. Solt, T. Rosenau, H.W.G. van Herwijnen, Current Situation of the Challenging Scale-Up Development of Hydroxymethylfurfural Production. *ChemSusChem*. 13 (2020) 3544–3564. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000581>
- [31] L. Wang, H. Guo, Q. Xie, J. Wang, B. Hou, L. Jia, J. Cui, D. Li, Conversion of fructose into furfural or 5-hydroxymethylfurfural over HY zeolites selectively in  $\Gamma$ -butyrolactone. *Appl. Catal. A Gen.* 572 (2019) 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.023>
- [32] M.I. Alam, S. De, T.S. Khan, M.A. Haider, B. Saha, Acid functionalized ionic liquid catalyzed transformation of non-food biomass into platform chemical and fuel additive. *Ind. Crops Prod.* 123 (2018) 629–637. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.036>
- [33] K.I. Galkin, E.A. Krivodaeva, L. V. Romashov, S.S. Zalesskiy, V. V. Kachala, J. V. Burykina, V.P. Ananikov, Critical Influence of 5-Hydroxymethylfurfural Aging and Decomposition on the Utility of Biomass Conversion in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie. International Edition*. 55 (2016) 8338–8342. <https://doi.org/10.1002/anie.201602883>
- [34] M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell, Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates. *Green Chem.* 14 (2012) 1626–1634. <https://doi.org/10.1039/C2GC35102A>
- [35] P. Lanzafame, D.M. Temi, S. Perathoner, G. Centi, A. MacArio, A. Aloise, G. Giordano, Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts, *Catal. Today*, Elsevier B.V. (2011) 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.008>
- [36] E.R. Sacia, M. Balakrishnan, A.T. Bell, Biomass conversion to diesel via the etherification of furanyl alcohols catalyzed by Amberlyst-15. *J. Catal.* 313 (2014) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.02.012>
- [37] C.R. Patil, C. V. Rode, Synthesis of diesel additives from fructose over PWA/SBA-15 catalyst. *Fuel*. 217 (2018) 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.027>
- [38] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, G. Mendow, G.L. Pestana, N.S. Veizaga, J.M. Grau,

- Etherification of hydroxymethylfurfural with ethanol on mesoporous silica catalysts of regulated acidity to obtain ethoxymethylfurfural, a bio-additive for diésel. *Microp. and Mesop. Materials* 343 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112145>
- [39] Yihang Chen, Xuanyu Liang, Kutumova Aliya, Zhangbin Zheng, Chao He, Youzhou Jiao, Hongge Tao, Chun Chang, Guizhuan Xu, Ethanolysis of glucose into biofuel 5-ethoxymethyl-furfural catalyzed by NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> modified USY zeolite. *Bioresources*. 2 (2023) 2707–2725. <https://doi.org/10.15376/biores.18.2.2707-2725>
- [40] B. Torres-Olea, I. Fúnez-Núñez, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Influence of Lewis and Brønsted acid catalysts in the transformation of hexoses into 5-ethoxymethylfurfural. *Renew. Energy*. 207 (2023) 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.036>
- [41] R. Guillet-Nicolas, R. Ahmad, K.A. Cychosz, F. Kleitz, M. Thommes, Insights into the pore structure of KIT-6 and SBA-15 ordered mesoporous silica-recent advances by combining physical adsorption with mercury porosimetry *New Journal of Chemistry*. 40 (2016) 4351–4360. <https://doi.org/10.1039/c5nj03466c>
- [42] S. Meoto, N. Kent, M.M. Nigra, M.O. Coppens, Effect of stirring rate on the morphology of FDU-12 mesoporous silica particles. *Microporous and Mesoporous Materials*. 249 (2017) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.045>
- [43] T. Yu, H. Zhang, X. Yan, Z. Chen, X. Zou, P. Oleynikov, D. Zhao, Pore structures of ordered large cage-type mesoporous silica FDU-12. *Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 21467–21472. <https://doi.org/10.1021/jp064534j>
- [44] S. Liu, Y. Zhu, Y. Liao, H. Wang, Q. Liu, L. Ma, C. Wang, Advances in understanding the humins: Formation, prevention and application. *Applications in Energy and Combustion Science*. 10 (2022) 100062. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>
- [45] P. Bajpai, Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. *SpringerBriefs in Molecular Science*, Springer Nature. (2016). ISBN 978-981-10-0686-9
- [46] A.P. Ingle, A.K. Chandel, S.S. da Silva. *Lignocellulosic Biorefining Technologies*, Wiley-Blackwell. (2020). ISBN: 978-1-119-56883-4
- [47] A. Yousuf, D. Pirozzi, F. Sannino, *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*. Academic Press (Elsevier). (2019). ISBN: 978-0-12-815936-1
- [48] S. Islam, A. H. Shalla, S. A. Khan, *Handbook of Biomass Valorization for Industrial Applications*. Scrivener Publishing (Wiley). (2022). ISBN: 978-1-119-81873-1
- [49] B. Volynets, F. Ein-Mozaffari, Y. Dahman, Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. *Green Processing and Synthesis*. 6 (2017) 1–22. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0017>
- [50] N. Adlakha, R. Bhatnagar, S. S. Yazdani (eds.), *Biomass for Bioenergy and Biomaterials*. CRC Press (Taylor & Francis Group). (2021). ISBN: 978- 1-003- 15848-6
- [51] CONICET Santa Fe, Informe Final: Biorrefinerías en Santa Fe, CONICET – INNOVA-T, Santa Fe, (2023).

- [52] Dirección Nacional de Desarrollo Foresto Industrial, Relevamiento de la industria de la celulosa y el papel 2021, Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca, Ministerio de Economía de la Nación, Buenos Aires, Argentina, (2022).
- [53] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Anuario de Estadística Forestal. Productos primarios, carbón y durmientes. Productos manufacturados. Incendios forestales. Comercio exterior. Buenos Aires, Argentina, (2022).
- [54] L.T. Mika, E. Cséfalvay, A. Németh, Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. *Chem. Rev.* 118 (2018) 505–613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- [55] H. Guo, A. Duereh, Y. Su, E.J.M. Hensen, X. Qi, R.L. Smith, Mechanistic role of protonated polar additives in ethanol for selective transformation of biomass-related compounds. *Appl. Catal. B Environ.* 264 (2020) 118509. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118509>
- [56] S.K.M.S. Mailaram, P. Kumar, A. Kunamalla, P. Saklecha, Chap III: biomass, biorefinery and biofuels. *Sustainable Fuel Technologies Handbook*, Academic press. (2021) 51–87.
- [57] J. Esteban, A.J. Vorholt, W. Leitner, An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides., *Green Chem.* 22 (2020) 2097–2128. <https://doi.org/10.1039/C9GC04208C>
- [58] N. Candu, M. el Fergani, M. Verziu, B. Cojocaru, B. Jurca, N. Apostol, C. Teodorescu, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts. *Catal. Today.* 325 (2019) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.004>
- [59] E. Soszka, A.M. Ruppert, Separation procedures in the identification of the hydrogenation products of biomass-derived hydroxymethylfurfural., *Rev. Anal. Chem.* 39 (2020) 88–105. <https://doi.org/10.1515/revac-2020-0106>
- [60] B. Chen, G. Xu, Z. Zheng, D. Wang, C. Zou, C. Chang, Efficient conversion of corn stover into 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by zeolite USY in ethanol/THF medium. *Ind. Crop. Prod.* 129 (2019) 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.027>
- [61] Bhaumik. P, Dhepe. P.L, Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates. *Catalysis Reviews - Science and Engineering.* 58(1) (2016) 36–112. <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1099894>
- [62] G. Yong, Y. Zhang, J.Y. Ying, Efficient catalytic system for the selective production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9345–9348. <https://doi.org/10.1002/anie.200803207>
- [63] X. Jia, I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, A.C.K. Yip, Functionalized zeolite-solvent catalytic systems for microwave-assisted dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Microporous Mesoporous Mater.* 284 (2019) 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.022>
- [64] P. Yan, M. Xia, S. Chen, W. Han, H. Wang, W. Zhu, Unlocking biomass energy: continuous

- high-yield production of 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chem.* 22 (2020) 5274–5284. <https://doi.org/10.1039/d0gc01446j>
- [65] B. Agarwal, K. Kailasam, R.S. Sangwan, S. Elumalai, Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 2408–2425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.088>
- [66] Q. Zhang, M. Ren, Y. Liu, C. Zhang, Y. Guo, D. Song, Fabrication of Brønsted acidic ionic liquids functionalized organosilica nanospheres for microwave-assisted fructose valorization. *Sci. Total Environ.* (2022) 818. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151761>
- [67] K. Barbera, P. Lanzafame, A. Pistone, S. Millesi, G. Malandrino, A. Gulino, S. Perathoner, G. Centi, The role of oxide location in HMF etherification with ethanol over sulfated ZrO<sub>2</sub> supported on SBA-15. *J. Catal.* 323 (2015) 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.001>
- [68] N. Ramírez Bocanegra, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio Ortiz, P. Cubillas González, H.C. Greenwell, V.E. Badillo Almaráz, L. Sandoval Rangel, B. Alcántar-Vázquez, V. Rodríguez-González, D.A. de Haro Del Río, Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over Pd-Ru/FAU zeolite catalysts. *Catal. Today.* 360 (2021) 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.032>
- [69] B.T. Olea, I.F. Nuñez, C.G. Sancho, J.A. Cecilia, R.M. Tost, P.M. Torres, Production of biofuels by 5-hydroxymethylfurfural etherification using ion-exchange resins as solid acid catalysts. The 1st International Electronic Conference on Catalysis Sciences. MDPI. Basel Switzerland. (2020) 34. <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-07587>
- [70] A. Liu, Z. Zhang, Z. Fang, B. Liu, K. Huang, Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose in ethanol catalyzed by MCM-41 supported phosphotungstic acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1977–1984. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.020>
- [71] E. Mahmoud, Glucose conversion to furans in alcohols catalyzed by lewis acidic beta zeolites and brønsted acidic resins. *ChemistrySelect.* 2 (2017) 10336–10339. <https://doi.org/10.1002/slct.201701815>
- [72] M.C. Allen, A.J. Hoffman, T. Liu, M.S. Webber, D. Hibbitts, T.J. Schwartz, Highly selective cross-etherification of 5-hydroxymethylfurfural with ethanol. *ACS Catal.* 10 (2020) 6771–6785. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01328>
- [73] B. Liu, Z. Zhang, One-pot conversion of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural and ethyl D-glucopyranoside in ethanol catalyzed by a silica supported sulfonic acid catalyst. *RSC Adv.* 3 (2013) 12313–12319. <https://doi.org/10.1039/C3RA41043A>
- [74] A. Osastiashtiami, Lee, A. F, M. Granollers, D.R Brown, L. Olivi, G. Morales, J.A. Melero, K. Wilson, Hydrothermally Stable, Conformal, Sulfated Zirconia Monolayer Catalysts for Glucose Conversion to 5-HMF. *ACS Catalysis.* 5 (2015) 4345–4352. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00965>

- [75] X. Guo, Q. Cao, Y. Jiang, J. Guan, X. Wang, X. Mu, Selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous SBA-15-SO<sub>3</sub>H in ionic liquid BmimCl. *Carbohydrate Research*. 351 (2012) 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.02.00>
- [76] F. Shahangi, A. Najafi Chermahini, M. Saraji, Dehydration of fructose and glucose to 5-hydroxymethylfurfural over Al-KCC-1 silica. *Journal of Energy Chemistry*. 27 (2018) 769-780. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.00>
- [77] F. Gao, S. Zhang, Q. Lv, B. Yu, Recent advances in graphene oxide catalyzed organic transformations. *Chinese Chemical Letters*. 33(5) (2022) 2354-2362. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.10.081>.
- [78] J.M.R. Gallo, R. Alamillo, J.A Dumesic, Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*. 422 (2016) 13-17. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.005>
- [79] I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresource Technology*. 238 (2017) 716-732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>.
- [80] S. Morales, J.M. Campos, J.L.G Fierro, Catalytic dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using sulfonated carbon-based materials. *Catalysis Today*. 302 (2018) 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.010>.
- [81] P. Kumari, B. Rao, D. Padmakar, N. Pasha, N. Lingaiah, Lewis acidity induced heteropoly tungstate catalysts for the synthesis of 5-ethoxymethyl furfural from fructose and 5-hydroxymethylfurfural. *Molecular Catalysis*. 448 (2018) 108-115. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.034>
- [82] N. Jiang, W. Qi, Z. Wu, R. Su, Z. He, One-pot” conversions of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-ceramic powder and hydrochloric acid. *Catalysis Today*. 302 (2018) 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.081>
- [83] Secretaría de Energía de la Nación Argentina. Resolución SE 1283/2006. Boletín Oficial de la República Argentina, N.º 30.991, 23-27, (2006).
- [84] Ministerio de Energía y Minería de la Nación Argentina. Resolución 37/2016. Boletín Oficial de la República Argentina, (2016).
- [85] Comisión Nacional de Regulación del Transporte (CNRT), Ministerio de Transporte de la Nación Argentina. Informes estadísticos - Año (2025).
- [86] Ministerio de Energía de la Nación Argentina. “Ventas de combustibles en Argentina: 2017 fue el mejor año de la historia”. Informe oficial, (2018).
- [87] Proyecto INGELIA, S.L.: Ampliación y mejora de una planta de carbonización hidrotermal (HTC) de biomasa, (2015).
- [88] J. Pierri, F. Julianelo, Evolución de la producción de biodiesel en Argentina: volumen, precio, políticas públicas y empresas, documentos del PROINGRA, (2019).
- [89] Secretaría de Energía de la Nación. Estadísticas de biodiesel y bioetanol. Ministerio de

- Economía de Argentina. <http://datos.energia.gob.ar/dataset/estadisticas-de-biodiesel-y-bioetanol> (2026).
- [90] L. Stubrin. La industria de biodiesel en Argentina: capacidades de innovación y sostenibilidad futura. *Desarrollo Económico*. 54(212), 131–160. CONICET, (2014).
- [91] H.A. Jorge, El combustible vegetal específico para el agro: biodiesel. Buenos Aires: Instituto de Ingeniería Rural, INTA Buenos Aires, (2010).
- [92] H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, R.S. Norhasyima, Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15(8) (2011) 3501–3515. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.005>
- [93] Congreso de la Nación Argentina, Ley 26.093: Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles. Boletín Oficial, 19 de abril de 2006. <https://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/116299/norma.htm>.
- [94] Congreso de la Nación Argentina, Ley 27.640: Marco Regulatorio de Biocombustibles, Boletín Oficial (2021). <https://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/350000-354999/352587/norma.htm>.
- [95] Secretaría de Energía, Resolución 438/2022: Corte obligatorio de biodiésel en gasoil, Boletín Oficial, (2022). <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/resolución-438-2022-366630>.
- [96] J.C. Oxley, J.L. Smith, E. Rogers, W. Ye, A.A Aradi, T.J Henly, Fuel Combustion Additives: A study of their thermal stabilities and decomposition pathways. *Energy & Fuels*. 14(6) (2000) 1162–1166. <https://doi.org/10.1021/ef000101i>
- [97] R.S. Chauhan, N. Shrivastava, V. Kumar, Influence of 2-EHN and DTBP on Diesel Engine Performance and Emissions Using Tire Pyrolysis Oil. *Emission Control Science and Technology*. 11 24 (2025). <https://doi.org/10.1007/s40825-025-00278-3>.
- [98] H. Kuszewski, A. Jaworski, Investigating the Effect of 2-Ethylhexyl Nitrate Cetane Improver (2-EHN) on the Autoignition Characteristics of a 1-Butanol–Diesel Blend. *Energies*. 17(16) (2024) 4085. <https://doi.org/10.3390/en17164085>.
- [99] S. Şimşek, S. Uslu, Analysis of the Effects of Cetane Improver Addition to Diesel on Engine Performance and Emissions. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*. 10(2) (2021). <https://doi.org/10.18245/ijaet.798221>.

---

# CAPÍTULO II

CATALIZADORES EMPLEADOS  
Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

2.1 Catalizadores seleccionados para la evaluación .....	53
2.1.1 Soportes comerciales modificados y sintetizados en laboratorio .....	53
2.1.1.1 Resinas de intercambio iónico.....	54
2.1.1.2 Alúmina $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
2.1.1.3 Zeolitas .....	57
2.1.1.3.1 Na-BEA (Beta).....	58
2.1.1.3.2 Na-Mor (Mordenita).....	59
2.1.1.3.3 Na-Y (Faujasita) .....	59
2.1.1.3.4 K-LTL (Lynde) .....	60
2.1.1.4 Zirconia promovida con oxoaniones.....	61
2.1.1.4.1 Zirconia sulfatada SO <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub> .....	61
2.1.1.4.2 Zirconia promovida con tungsteno WO <sub>x</sub> ZrO <sub>2</sub> .....	62
2.1.1.5 Sílices mesoporosas ordenadas (SMO) .....	63
2.1.1.5.1 Sílices mesoporosas ordenadas con geometría bidimensional (2D).....	65
2.1.1.5.1.1 SBA-15 .....	65
2.1.1.5.1.2 MCM-41 .....	66
2.1.1.5.2. Sílices mesoporosas ordenadas con geometría tridimensional (3D).....	67
2.1.1.5.2.1 KIT-6.....	67
2.1.1.5.2.2 FDU-12.....	68
2.1.1.6 Carbón activado (HTC).....	70
2.2 Reactivos utilizados .....	71
2.2.1 Reactivos utilizados en la preparación/modificación de catalizadores .....	71
2.2.2 Reactivos utilizados en los ensayos catalíticos.....	71
2.2.3 Reactivos utilizados como patrones analíticos.....	71
2.3 Síntesis de materiales y modificación de catalizadores comerciales .....	72
2.3.1 Activación de las resinas de intercambio iónico .....	72
2.3.2 Estabilización/Modificación de alúmina, zeolitas y óxidos de zirconio. ....	72
2.3.2.1 Regulación de acidez de la gamma-alúmina .....	72
2.3.2.2 Regulación de acidez de las zeolitas catiónicas comerciales Na-Y y K-L.....	73
2.3.2.3 Protocolo de calcinación .....	73
2.3.3 Síntesis y funcionalización de sílices mesoporosas ordenadas (SMO).....	74
2.3.3.1 SBA-15 .....	77

2.3.3.2 MCM-41 .....	78
2.3.3.3 KIT-6.....	78
2.3.3.4 FDU-12.....	78
2.3.3.5 Funcionalización de materiales KIT-6 y FDU-12.....	79
2.3.3.6 Modificación de la hidrofobicidad de los catalizadores KIT-6 y FDU-12 .....	80
2.3.4 Síntesis de carbón activado a partir de cáscara de arroz .....	80
2.4 Caracterización de catalizadores.....	82
2.4.1 Composición química .....	82
2.4.1.1 Fluorescencia de rayos X (XRF).....	82
2.4.1.2 DRIFT.....	82
2.4.2 Estabilidad térmica.....	82
2.4.2.1 TGA/DTG.....	82
2.4.3 Propiedades texturales.....	83
2.4.3.1 Sortometría.....	83
2.4.3.2 SAXS .....	83
2.4.3.3 SEM/TEM.....	84
2.4.4 Acidez total .....	84
2.4.4.1 Titulación ácido base .....	84
2.4.4.2 Titulación potenciométrica .....	84
2.4.4.3 Desorción a temperatura programada de piridina .....	85
2.4.5 Hidrofobicidad/hidrofilicidad .....	85
2.4.5.1 Angulo de contacto .....	85
2.5 Evaluación de la actividad catalítica .....	86
2.5.1 Equipos de reacción.....	86
2.5.1.2 Evaluación catalítica en reactor tubular de lecho fijo en flujo continuo .....	87
2.5.2 Ensayos en blanco.....	89
2.5.3 Estudios de transferencia de materia.....	89
2.5.3.1 Difusión externa.....	90
2.5.3.2 Difusión interna .....	90
2.5.3.3 Evaluación de efectos de transferencia de materia en reactor <i>batch</i> .....	91
2.5.3.4 Evaluación de efectos de transferencia de materia en reactor continuo .....	95
2.5.4 Ensayos de reproducibilidad.....	97
2.5.5 Estabilidad de catalizadores.....	97

2.6 Análisis de productos de reacción .....	97
2.6.1 Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC) .....	97
2.6.2 Cromatografía de gases (GC) .....	98
2.6.3 Identificación de compuestos mediante espectrometría de masas (GC-MS) .....	99
2.6.4 Cálculos típicos.....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representación de la estructura las resinas de intercambio iónico [4].....	54
Figura 2.2 A) Resina tipo gel C26, A23 B) Resina macroporosa CFP110 y A10 [6] .....	55
Figura 2.3 Estructura de la alúmina.....	57
Figura 2.4 Estructura de la zeolita BEA vista a través del plano [0 0 1] [13].....	58
Figura 2.5 Estructura de la zeolita MOR vista a través del plano [0 0 1] [13].....	59
Figura 2.6 Estructura de la zeolita FAU vista a través del plano [1 1 1] [13] .....	60
Figura 2.7 Estructura de la zeolita LTL vista a través del plano [0 0 1] [13].....	60
Figura 2.8 Estructura del Óxido de zirconia A) Monoclínica, B) Tetragonal C) Cúbica.....	61
Figura 2.9 Estructura catalítica de la zirconia sulfatada SZ.....	62
Figura 2.10 Estructura catalítica de la zirconia modificada con tungsteno WZ [21] .....	63
Figura 2.11 Representación del ensamble de la estructura SBA-15 con P123 <sup>®</sup> [27] .....	64
Figura 2.12 Estructura del material SBA-15 [29] .....	65
Figura 2.13 Estructura del Pluronic P123 <sup>®</sup> .....	65
Figura 2.14 Estructura del material MCM-41[29] .....	66
Figura 2.15 Estructura del bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) .....	66
Figura 2.16 Síntesis y estructura de la KIT-6 [34] .....	68
Figura 2.17 Representación del ensamble de la estructura FDU-12 con F123 <sup>®</sup> [39].....	69
Figura 2.18 Estructura del Pluronic F127 <sup>®</sup> .....	69
Figura 2.19 Estructura del carbón activado funcionalizado con ácido fosfórico .....	70
Figura 2.20 Rampa de calentamiento para la calcinación de los catalizadores comerciales.....	73
Figura 2.21 Grupos silanoles expuestos en la superficie de los materiales silíceos [26] .....	74
Figura 2.22 Mecanismo de sililación, anclaje de grupos funcionales [45].....	75
Figura 2.23 Metodologías de incorporación de grupos sulfónicos.....	80
Figura 2.24 Sistema de reacción Batch.....	86
Figura 2.25 Sistema de reacción en continuo y configuración interna del reactor tubular .....	87
Figura 2.26 Esquema del sistema del sistema de reacción del reactor de lecho fijo.....	88
Figura 2.27 Cromatógrafo líquido de alto desempeño HPLC (YL9100) .....	98
Figura 2.28 Cromatógrafo de gases Shimadzu GCMS-QP2020NX.....	100

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Parámetros característicos de los materiales mesoporosos utilizados.....	93
Tabla 1.2 Parámetros de difusividad del sistema: Fructosa disuelta etanol/agua .....	94
Tabla 1.3 Difusividad molecular Fructosa/(etanol/agua) y difusividad efectiva para los catalizadores evaluados.....	94
Tabla 1.4 Parámetros físicos y geométricos del lecho catalítico .....	96



En este capítulo se especifican los materiales y los métodos utilizados para la preparación y modificación de catalizadores, así como las técnicas de caracterización aplicadas, los equipos empleados y las condiciones estándar para evaluar el desempeño catalítico de los sólidos seleccionados.

## 2.1 Catalizadores seleccionados para la evaluación

Los catalizadores evaluados en esta tesis son materiales comerciales modificados y materiales sintetizados en colaboración con otros grupos de investigación [1,2]. Se seleccionaron sólidos con propiedades específicas, sobre los cuales se generaron los centros ácidos necesarios para catalizar las reacciones deseadas. Se evaluó un amplio espectro de materiales de diferente porosidad, tamaño de poro, geometría y concentración de sitios ácidos para analizar la influencia de estas propiedades sobre el desempeño catalítico.

### 2.1.1 Soportes comerciales modificados y sintetizados en laboratorio

Los sólidos comerciales con los que se trabajó fueron:

- Resinas de intercambio iónico catiónicas: A10 (Amberlite), CFP110, C267 (IONAC).
- Resinas de intercambio iónico aniónicas: A23 (Tulsion).
- Alúmina: CK300 (Ketjen).
- Zeolitas: Na-BEA, Na-MOR, Na-Y, K-L (Norton).
- Zeolitas: Na-BEA, Na-MOR, Na-Y, K-L impregnadas con Pd
- Zirconia promovida con oxoaniones: En la forma de hidróxido de zirconio sulfatado SZ (CAT XZO1249/01) e hidróxido de zirconio promovido con tungsteno ZS (CAT XZO 1251/01) (MEL Chemicals).

Los materiales sintetizados en laboratorio fueron:

Sílices mesoporosas ordenadas, con diferente concentración de grupos sulfónicos:

- Bidimensionales: SBA-15 y MCM-41.
- Tridimensionales: KIT-6 y FDU-12.

Carbón obtenido por calcinación de cáscara de arroz y funcionalizado con  $H_3PO_4$ .

- Carbón activado con tratamiento hidrotérmico y funcionalizado: HTC.

Según sea el caso se realizaron procedimientos para incorporar/modificar la acidez de los materiales tratando de conservar las propiedades texturales del soporte de partida. A continuación, se describen los materiales empleados en este trabajo.

### 2.1.1.1 Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son materiales que consisten en una matriz de copolímeros entrecruzados de estireno, la cual es posible modificar incorporando grupos funcionales específicos mediante procesos químicos. La síntesis involucra la preparación del copolímero seguida por la funcionalización, la cual se realiza por un proceso de intercambio iónico para producir resinas catiónicas ácidas o por procesos de clorometilación o aminación para producir resinas aniónicas básicas [3].

Las resinas catiónicas tienen una estructura uniforme de sitios ácidos sulfónicos por toda la estructura anclados sobre los anillos estirénicos. Generalmente suelen contener un grupo sulfónico por anillo. En cuanto a su estructura, las resinas se clasifican en dos grupos morfológicos básicos, las resinas tipo gel (microporosas) y las resinas de macroestructura reticular (macroporosas) [4]. En ambos casos estos materiales tienen forma esférica con un diámetro en estado seco que suele estar alrededor de 0.3 y 1.2 nm. La Figura 2.1 muestra una representación esquemática de la estructura de una resina de intercambio iónico.

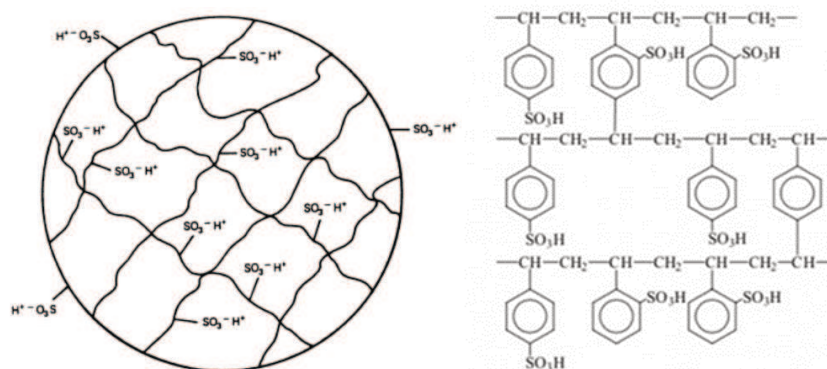


Figura 2.1 Representación de la estructura las resinas de intercambio iónico [4]

En este trabajo se utilizaron las resinas de intercambio iónico IONAC® CFP110, Amberlite™ A10 (ambas macroporosas) e IONAC® C267 (tipo gel), Estas resinas son catiónicas, fuertemente ácidas y están funcionalizadas con grupos sulfónicos, por lo tanto, presentan acidez tipo Brønsted. Además, también se utilizó la resina de intercambio catiónica tipo gel Tulsion® A23-Cl fuertemente básica.

Las resinas tipo gel suelen ser esferas transparentes y rígidas, a escala microscópica su matriz polimérica consiste en una estructura homogénea sin discontinuidades. En estado seco, la matriz polimérica está contraída y las cadenas están tan cerca unas con otras tanto como las fuerzas de interacción entre ellas lo permitan. En esta condición, la matriz es completamente impermeable y no suele tener actividad catalítica, porque tan solo tiene disponibles los sitios activos expuestos en superficie, generalmente el área específica suele ser despreciable por lo que se considera impedida. Por ello requieren tratamiento previo de acondicionamiento que consiste en un proceso de hinchamiento empleando un medio/solvente adecuado que sea capaz de expandir la matriz polimérica [5]. En estado expandido las resinas tipo gel tienen dos tipos de sistemas porosos, uno que consiste en microporos ubicados en la parte inaccesible de la resina y, además, ofrecen una estructura mesoporosa dando lugar a mayor disponibilidad de sitios activos, sin embargo, esta mesoporosidad no es permanente y puede desaparecer si la resina vuelve a su estado seco en ausencia del solvente donde se produce nuevamente la contracción de la matriz polimérica [6]. La Figura 2.2 esquematiza la estructura porosa de una resina tipo gel y una macroporosa.

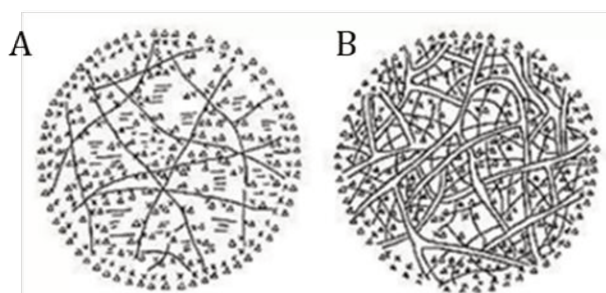


Figura 2.2 A) Resina tipo gel C26, A23 B) Resina macroporosa CFP110 y A10 [6]

Las resinas de macroestructura reticular suelen ser opacas y rígidas, estas presentan porosidad independientemente del fenómeno de hinchamiento, ya que las resinas se sintetizan a partir de la copolimerización de estireno y divinilbenceno en la presencia de un solvente conocido como “porogel”, cuando el solvente se elimina de la matriz polimérica, entonces la estructura resultante consiste en un material con poros permanentes, de esta manera las resinas de macroestructura reticular consisten en grandes aglomerados de microesferas de gel, que muestran nódulos pequeños que están relativamente fusionados entre sí [3.5]. El área específica de este tipo de resinas puede estar alrededor de 20-50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y su porosidad está constituida por los microporos inaccesibles de la estructura no hinchable de la resina, los

mesoporos que pudieran formarse por hinchamiento y los macroporos formados por la porosidad permanente [6]. En este caso dadas las características estructurales, se considera que este tipo de resinas son más efectivas desde el punto de vista catalítico porque tienen mayor accesibilidad de sitios activos independientemente del medio de reacción.

Las resinas catiónicas ácidas, han sido utilizadas como catalizadores ácidos en reacciones de fase líquida. Su actividad, aparte de la cantidad de sitios ácidos, va a depender estrictamente de la difusión de reactivos hacia los sitios activos que se encuentran en superficie y dentro de la estructura polimérica [5-7]. A pesar de ofrecer ventajas en términos de cantidad de sitios ácidos, uniformidad estructural y un fácil manejo del material, la aplicación de las resinas de intercambio iónico está limitada en distintos procesos debido a su incapacidad de resistir temperaturas mayores a 140-160 °C, los límites térmicos están impuestos por la estabilidad de la resina, que a su vez está relacionada con la fuerza de los enlaces C-S. Las resinas también tienen poca resistencia o son inestables en presencia de agentes oxidantes fuertes, pueden ser sensibles a cambios de pH y, además, los sitios ácidos generalmente suelen ser menos fuertes que los que se pueden encontrar en zeolitas o en otros catalizadores ácidos.

Las resinas aniónicas básicas están conformadas por una matriz de copolímero de poliestireno con grupos funcionales de amonio cuaternario [7]. En su forma comercial se encuentran en forma de cloruros  $[(CH_3)_3N^+]Cl^-$ , donde el contra ion  $Cl^-$  puede ser intercambiado en presencia de especies aniónicas, como por ejemplo  $OH^-$  para producir  $[(CH_3)_3N^+]OH^-$ ; este tipo de resinas tipo gel tiene un límite de temperatura máxima alrededor de los 80 °C, y por esa razón suelen ser utilizadas principalmente en procesos de tratamiento de agua, sin embargo, debido a sus propiedades como base fuerte pueden utilizarse en sistemas catalíticos heterogéneos ya que ofrece alta selectividad y capacidad de intercambio aniónico, también permite modular o regular el pH local favoreciendo interacciones iónicas moleculares, actuando como modulador de reacciones que requieran estabilización de intermedios y reacciones de isomerización [8].

#### 2.1.1.2 Alúmina $\gamma-Al_2O_3$

La alúmina es un sólido poroso y granular de óxido de aluminio, uno de los óxidos cerámicos refractarios más versátiles con diversas aplicaciones. Está constituido por una estructura cristalina y forma una red iónica hexagonal. La unidad estructural de la alúmina está conformada por 6 grupos hidroxilos ( $OH^-$ ) cuyos átomos de oxígeno se ubican en un vértice

del octaedro con un átomo de aluminio en el centro. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en forma de láminas. Existen distintas fases cristalinas de alúmina, según el tipo de preparación y deshidratación mediante tratamiento térmico, entre las cuales se encuentran:  $\alpha$ -alúmina,  $\beta$ -alúmina,  $\gamma$ -alúmina,  $\eta$ -alúmina,  $\chi$ -alúmina,  $\kappa$ -alúmina y  $\theta$ -alúmina [9].

La gamma alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es una fase de óxido de aluminio que se obtiene cuando se calcina el oxihidróxido de aluminio  $\text{AlO}(\text{OH})$  (bohemita) a una temperatura entre 500-750 °C y se pierde el agua combinada para obtener una forma cristalina intermedia del óxido [10]. Esta fase posee una estructura cúbica con alta simetría y una disposición compacta de oxígeno y aluminio, que le confiere una elevada porosidad y excelentes propiedades físicas como buena resistencia química a ácidos y bases (en el rango de pH entre 3-12) y elevada área específica, aproximadamente 200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , en este trabajo se utilizó  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ketjen CK300). La Figura 2.3 esquematiza la estructura de la alúmina.

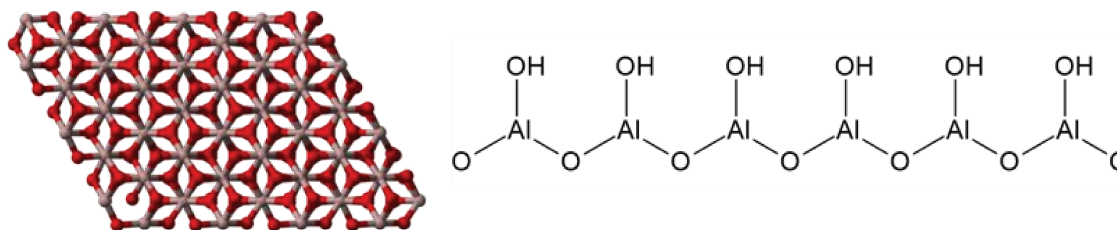


Figura 2.3 Estructura de la alúmina

### 2.1.1.3 Zeolitas

Las zeolitas son sólidos inorgánicos microporosos, cristalinos compuestos principalmente por tetraedros de silicio y aluminio, unidos entre sí por sus vértices para formar una red tridimensional de aluminosilicatos. La relación Si/Al utilizada en su síntesis define sus propiedades [11]. Su nanoestructura tridimensional les confiere propiedades únicas para su aplicación como tamiz molecular, en procesos de adsorción, separación y en catálisis heterogénea y son considerados catalizadores ideales para diversos procesos industriales [12]. Este tipo de sólidos tienen una elevada área específica, excelente estabilidad térmica, acidez ajustable y gracias a su configuración y geometría específica ofrecen selectividad molecular denominada selectividad de forma. El desbalance electrónico del tetraedro de Al genera la necesidad de incorporar un catión de compensación de carga, que generalmente ocupa un ion metálico alcalino,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  [13]. El intercambio catiónico del ion de compensación de carga por

amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y su posterior descomposición térmica, permite generar y regular acidez Brønsted con alta dispersión dentro de la estructura.

En esta sección se describen las características estructurales y fisicoquímicas de las zeolitas comerciales que fueron utilizadas en este trabajo: Na-BEA (beta), Na-Mor (Mordenita), FAU-Y (Faujasita) y K-L (Linde tipo K).

### 2.1.1.3.1 Na-BEA (Beta)

La zeolita Beta es una zeolita con alto contenido de silicio, pertenece al sistema cristalino tetragonal y presenta una estructura tridimensional con canales interconectados de 12 miembros. Su topología (BEA) está compuesta por dos sistemas de poros cruzados con diámetros aproximados de  $6.6 \times 7.7$  y  $5.6 \times 5.6$  Å [14], esta configuración le otorga una alta accesibilidad molecular y excelente capacidad de difusión, además, la variación de la relación Si/Al en el intervalo entre 12-100, le permite ajustar su acidez de fuerte a moderada, una menor relación Si/Al implica mayor densidad de sitios Brønsted. También puede presentar acidez Lewis si se incorpora un metal en la red. La Figura 2.4 esquematiza la estructura de la zeolita BEA vista a través del plano  $[0,0,1]$  [13].

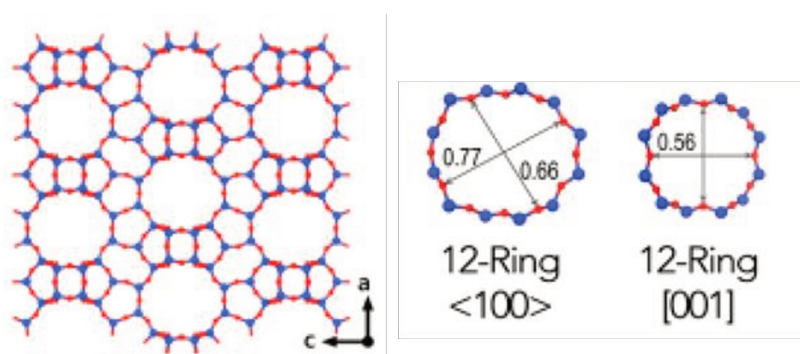


Figura 2.4 Estructura de la zeolita BEA vista a través del plano  $[0\ 0\ 1]$  [13]

La unidad estructural básica está formada por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , conectados por átomos de oxígeno compartidos. La presencia de aluminio genera una carga negativa compensada por cationes intercambiables. Este tipo de zeolita comúnmente se encuentra en forma catiónica tipo Na-BEA y el catión puede intercambiarse para producir su forma protónica H-BEA, aumentando su acidez. Entre sus propiedades la zeolita BEA tiene una elevada área específica ( $> 600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), acidez fuerte y buena estabilidad térmica.

### 2.1.1.3.2 Na-Mor (Mordenita)

La mordenita es otro tipo de zeolita formada por cadenas de cinco tetraedros conectados en anillos, posee una estructura mono dimensional con canales rectos de 12 miembros (6.5 x 7.0 Å) y cavidades laterales de 8 miembros (2.6 x 5.7 Å) y tiene una relación Si/Al que suele estar entre 5-20, esta zeolita posee una estructura altamente anisotrópica [15]. Su topología (MOR) limita la difusión transversal de moléculas voluminosas, pero ofrece alta acidez y estabilidad. Esta zeolita se encuentra comúnmente en su forma catiónica, luego del proceso de intercambio del catión de compensación por un protón, utilizando hidróxido de amonio y posterior calcinación, su forma protonada presenta elevada acidez con sitios ácidos Brønsted bien definidos y un área específica alrededor de 400-500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La Figura 2.5 esquematiza la estructura de la MOR vista a través del plano [0,0,1] [13].

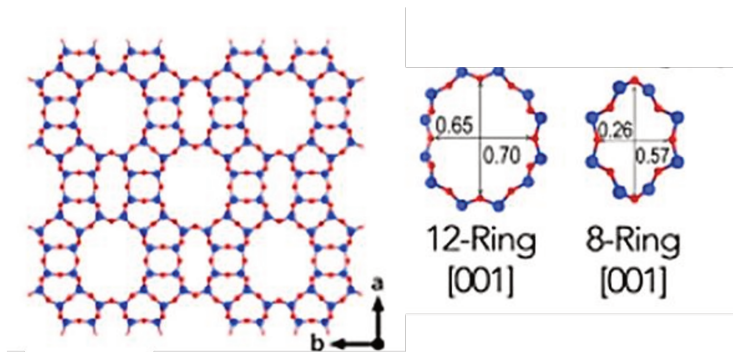


Figura 2.5 Estructura de la zeolita MOR vista a través del plano [0 0 1] [13]

### 2.1.1.3.3 Na-Y (Faujasita)

La zeolita Y pertenece a la familia faujasita (FAU), y presenta una estructura tridimensional con súper cavidades denominadas “caja sodalítica” conectadas por canales de 12 miembros (7.4 Å). La unidad estructural está formada por anillos hexagonales y octogonales que conforman cavidades esféricas de gran volumen (13 Å de diámetro). Posee una estructura altamente simétrica de forma cúbica [16]. Esta zeolita se puede encontrar en su forma sódica Na-Y o protonada H-Y, entre sus propiedades tiene una gran capacidad de intercambio catiónico, una superficie específica alrededor de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La acidez puede controlarse por desaluminación parcial, que permite generar sitios Brønsted y Lewis. La zeolita comercial Y (UOP-Y54) tiene una relación Si/Al = 2.4, y puede variar entre 2.5-40 afectando la densidad de sitios ácidos, su estructura abierta le permite la transformación de moléculas voluminosas. La Figura 6.2 esquematiza la estructura de la zeolita FAU vista a través del plano [1,1,1] [13].

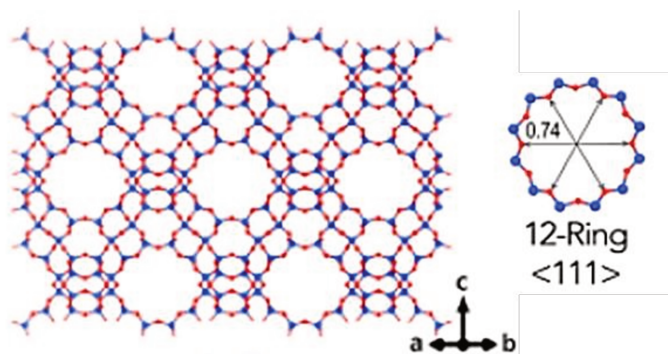


Figura 2.6 Estructura de la zeolita FAU vista a través del plano  $[1\ 1\ 1]$  [13]

#### 2.1.1.3.4 K-LTL (Lynde)

La zeolita tipo L tiene una estructura unidimensional con canales de 12 miembros dispuestos en forma cilíndrica (7.1 Å de diámetro). Su estructura está conformada por columnas de anillos hexagonales conectados por canales, generando canales rectos y largos [17]. Su topología (LTL) es menos común en catálisis, pero ofrece propiedades únicas. Generalmente se encuentra en forma catiónica, pero puede intercambiarse para llevarla a su forma protónica, tiene una superficie específica alrededor de  $300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  y su forma catiónica es muy estable térmicamente. La zeolita comercial Lynde type L (Union carbide SK-45) tiene una relación  $\text{Si}/\text{Al} = 3.0$ , generalmente esta relación suele estar entre 3-6. La Figura 7.2 esquematiza la estructura de la zeolita LTL vista a través del plano  $[0,0,1]$  [13].

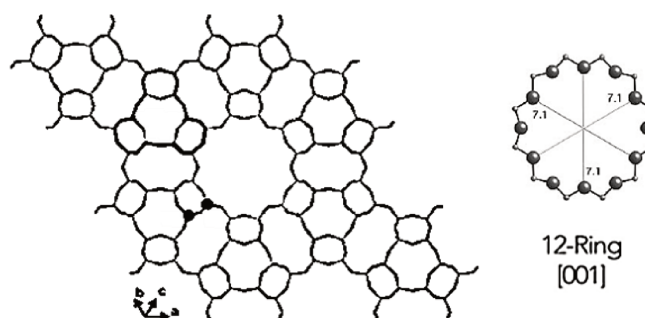


Figura 2.7 Estructura de la zeolita LTL vista a través del plano  $[0\ 0\ 1]$  [13]

Las zeolitas seleccionadas para realizar este trabajo ofrecen una variedad de propiedades texturales y ácidas que pueden ser aprovechadas como catalizadores efectivos para la producción de derivados furánicos destacando la importancia de la acidez, el tamaño de poros y la accesibilidad molecular; que puede ser útil para la optimización de las reacciones deseadas. Las zeolitas ordenadas de menor a mayor según el diámetro de poros máximo que puede tener la cavidad de mayor apertura serían  $\text{H-BEA} > \text{H-MOR} > \text{H-Y} > \text{H-L}$ .

### 2.1.1.4 Zirconia promovida con oxoaniones

El óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) es un óxido metálico cerámico de alta estabilidad térmica y química, ampliamente utilizado en catálisis heterogénea como soporte o fase activa. Su estructura cristalina puede adoptar tres configuraciones principales, monoclinica tetragonal y cúbica (Figura 2.8), cada configuración se obtiene en función de las condiciones de síntesis bien sea, temperatura ambiente, procesos de estabilización por tratamiento térmico o incorporando óxidos de itrio (Y), calcio (Ca) o bario (Ba) como dopante [18-21].

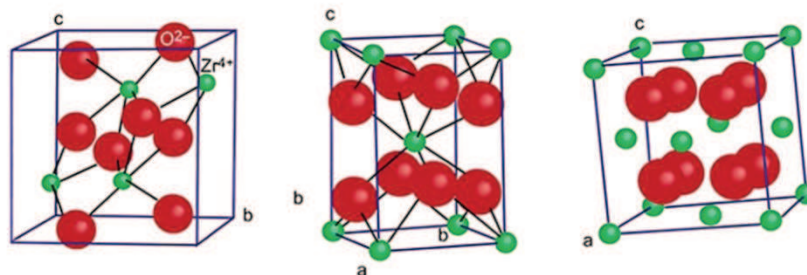


Figura 2.8 Estructura del Óxido de zirconia A) Monoclinica, B) Tetragonal C) Cúbica

La modificación de la zirconia permite obtener una superficie relativamente neutra en un sólido superácido. Los catalizadores basados en óxido de zirconio promovidos con oxoaniones como sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y tungsteno ( $WO_x$ ) son materiales ácidos que han demostrado una excelente actividad en reacciones catalíticas, especialmente en procesos en fase líquida con alta eficiencia y selectividad. La incorporación de oxoaniones modifica de manera notable las propiedades ácidas de la zirconia, generando sitios ácidos fuertes y estables

#### 2.1.1.4.1 Zirconia sulfatada $SO_4ZrO_2$

La zirconia sulfatada (SZ) es un sólido ácido obtenido mediante la impregnación del hidróxido de zirconio con soluciones de ácido sulfúrico, seguido por un proceso de calcinación bajo condiciones térmicas controladas [19]. Este tratamiento genera especies sulfatadas que se anclan sobre la superficie de la zirconia generando acidez de tipo Brønsted y Lewis. Los aniones sulfato se coordinan con los centros  $Zr^{+4}$  expuestos en la superficie, formando estructuras con enlaces  $Zr-O-S=O$  y  $Zr-O-SO_3^-$  [20]. En este tipo de estructuras la interacción sulfato-zirconia distorsiona la red cristalina generando defectos estructurales que aumentan la acidez, gracias a la aparición de vacancias estructurales en la superficie, las cuales actúan como centros ácidos ya que alteran la coordinación electrónica del  $Zr^{+4}$  (sitios Lewis) y pueden estabilizar especies protonadas (sitios Brønsted) [18,19]. La Figura 2.9 muestra la estructura e indica la formación de sitios ácidos Brønsted y Lewis en la zirconia sulfatada.



Figura 2.9 Estructura catalítica de la zirconia sulfatada SZ

Los sitios Lewis están caracterizados por ser de la forma  $Zr^{+4}$  mientras que los sitios Brønsted se encuentran en forma de protones. La acidez total puede ser mayor que la que ofrece una zeolita protónica, por esa razón los sólidos tipo SZ son considerados superácidos, este tipo de materiales tienen un área específica alrededor de  $80\text{-}150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  dependiendo del método de síntesis y tienen una estabilidad térmica buena hasta aproximadamente  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , aunque los grupos sulfato pueden descomponerse a temperaturas más altas. La elevada temperatura de calcinación es necesaria para que la zirconia cristalice en forma tetragonal, única fase catalíticamente activa.

#### 2.1.1.4.2 Zirconia promovida con tungsteno $WO_x/ZrO_2$

El tungstato de zirconio (WZ) se obtiene por impregnación del hidróxido de zirconio con soluciones de ácido tungstico o sales de tungsteno, seguido por un proceso de calcinación, los óxidos de tungsteno se dispersan sobre la superficie de la zirconia formando especies  $WO_x$  que modifican su acidez y su estructura electrónica [20,21], El tungsteno se deposita como especies  $WO_3$  o  $W_2O_7$  sobre la superficie del zirconio sin formar una fase cristalina separada en bajas concentraciones. A concentraciones moderadas el tungsteno se encuentra altamente disperso formando enlaces W-O-Zr que inducen acidez. La Figura 2.10 esquematiza la estructura de la zirconia modificada con tungsteno. La interacción entre el  $ZrO_2$  y el  $WO_x$  puede estabilizar la fase tetragonal de la zirconia favoreciendo la actividad catalítica [21].

La acidez predominante de este tipo de materiales  $WO_x/ZrO_2$  es del tipo Brønsted, sin embargo, cuenta con una leve contribución de sitios Lewis en la interfaz  $WO_x\text{-}ZrO_2$ , son considerados catalizadores ácidos fuertes y estables, en los que la densidad de sitios ácidos depende de la dispersión del  $WO_x$  y su interacción con la zirconia [20]. La presencia de especies poliméricas de tungsteno permite una regulación fina de la acidez sin generar fases cristalinas separadas, Los catalizadores WZ generalmente tienen un área específica que ronda aproximadamente los  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  dependiendo de la cantidad de tungsteno

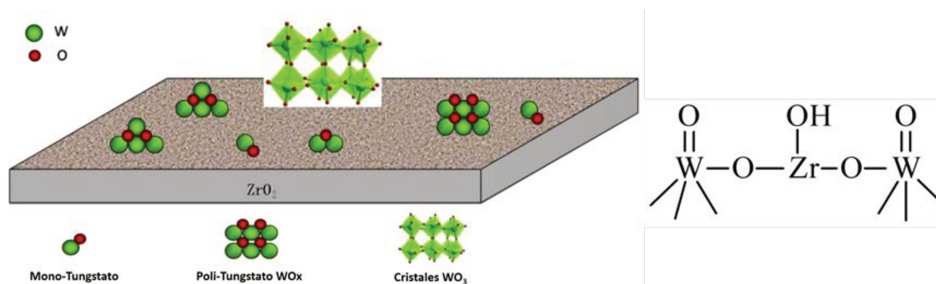


Figura 2.10 Estructura catalítica de la zirconia modificada con tungsteno WZ [21]

Este tipo de materiales tiene excelente estabilidad térmica hasta 700 °C, y se ha reportado que el  $WO_x$  actúa como estabilizador estructural. Al igual que en el caso anterior la calcinación a 700 °C del hidróxido de zirconia en presencia de  $WO_x$  favorece la formación de la fase cristalina tetragonal, activa en catálisis.

#### 2.1.1.5 Sílices mesoporosas ordenadas (SMO)

Los materiales sintetizados en laboratorio fueron sílices mesoporosas ordenadas con diferente geometría, ordenamiento, interconexión de canales y diferente concentración de sitios ácidos, Estos materiales fueron seleccionados para estudiar el efecto de la accesibilidad de la estructura y el grado de acidez sobre sus propiedades catalíticas, con el objetivo de caracterizar su actividad, selectividad y estabilidad hacia la producción de derivados furánicos.

Las SMO, son materiales inorgánicos con estructura porosa regular bien definida, están caracterizadas por tener un diámetro de poro en el rango de 2-50 nm según la clasificación IUPAC. A diferencia de las zeolitas que poseen microporos, las SMO ofrecen canales mesoporosos en arreglos característicos hexagonales, cúbicos o laminares, lo que les confiere una alta accesibilidad molecular y versatilidad funcional [22-30]. La síntesis de este tipo de materiales, se basa en el método sol-gel asistido con un template molecular. El proceso implica la condensación de precursores de sílice como el ortosilicato de tetraetilo (TEOS) o ortosilicato de tetrametilo (TMOS) en presencia de surfactantes que actúan como plantilla estructural. La síntesis inicia con la formación de las micelas, en la cual se utilizan surfactantes como CTBA o Pluronic P123© para formar las estructuras ordenadas en solución, luego los precursores de silicio se hidrolizan y condensan alrededor de las micelas, la solución se deja en reposo para llevar a cabo un proceso de maduración, después se recupera el sólido sobrenadante por filtración, se seca en estufa, y se elimina el template por calcinación a temperaturas mayores a 500-550 °C, el template también se puede eliminar por extracción con solventes para preservar funcionalidad orgánica de ser necesario. Los parámetros críticos durante la síntesis

son el pH del medio, la temperatura, el tiempo de maduración y la concentración de surfactante, precursor y co-solventes [24-26]. En la Figura 2.11 se muestra una representación de las etapas del ensamble de la estructura: A) Auto ensamblado de micelas B) condensación de la sílice sobre las micelas C) canales post extracción del template [27].

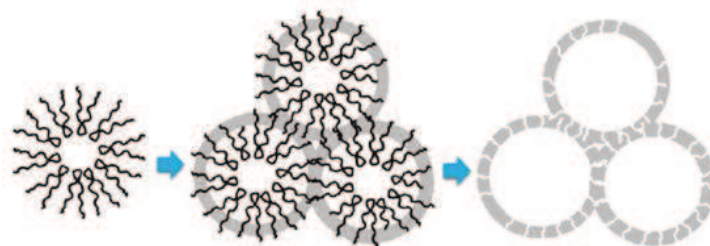


Figura 2.11 Representación del ensamble de la estructura SBA-15 con P123® [27]

La aplicación de las sílices mesoporosas como catalizadores o soportes en distintos procesos es muy atractiva debido a sus excelentes propiedades texturales y estructurales, este tipo de materiales permite una difusión molecular sin restricciones, la cual se ve favorecida por la distribución de tamaño de poro y la interconectividad de los canales que conforman la matriz estructural de la sílice [24-26]. Otra propiedad relevante de las SMO, radica en las diversas posibilidades de funcionalización, lo que las convierte en materiales muy versátiles para diversas aplicaciones catalíticas. Además, estos materiales, cuentan con una excelente estabilidad mecánica y térmica que varían dependiendo del espesor de pared [25,26]. Adicionalmente, este tipo de sílices han mostrado gran interés en su aplicación en procesos en fase líquida porque sus propiedades anfífilas son regulables mediante la modificación de los grupos silanoles superficiales. Los materiales mesoporosos seleccionados para evaluar en este trabajo por sus características estructurales fueron las sílices SBA-15, MCM-41, KIT-6 y FDU-12. Entre ellas existen diferencias con respecto al tipo de estructura, geometría, orientación, tamaños de poro e interconectividad. Las sílices SBA-15 y MCM-41 poseen canales cilíndricos unidimensionales organizados en una red hexagonal, difieren en el tamaño de poros, en el espesor de pared y en la presencia o no de micro porosidad, mientras que las sílices KIT-6 y FDU-12 son materiales constituidos por una red tridimensional de canales interconectados en distinta configuración geométrica y ordenamiento.

A continuación, se describen algunas de las características más relevantes de las sílices seleccionadas como soportes catalíticos, las sílices fueron clasificadas según su grupo espacial o descriptor cristalográfico que define la simetría de la estructura periódica.

### 2.1.1.5.1 Sílices mesoporosas ordenadas con geometría bidimensional (2D)

#### 2.1.1.5.1.1 SBA-15

La sílice SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) es un material sintetizado por Zao et al en 1998, y está caracterizado por poseer una estructura hexagonal con simetría  $p6mm$ , conformada por canales cilíndricos unidimensionales de gran tamaño (5-15 nm) [23,28]. Como resultado de su configuración geométrica posee una distribución de tamaño de poros estrecha y uniforme, lo que favorece la difusión controlada de reactivos y productos, a pesar de que su conectividad entre canales es limitada, puede modificarse mediante tratamientos post síntesis por envejecimiento y maduración. Las Figuras 2.12 y 2.13 muestran el proceso de síntesis del material y la estructura del P123©, respectivamente [29].

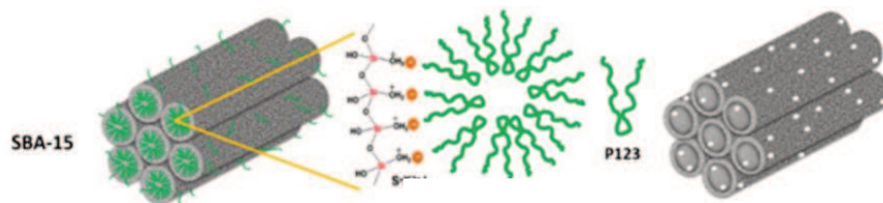


Figura 2.12 Estructura del material SBA-15 [29]

La SBA-15 se sintetiza por condensación de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en medio fuertemente ácido ( $\text{pH}=1-2$ ), mediante el proceso sol-gel asistido con un surfactante polimérico que actúa como agente estructurante [24]. El sistema de poros se forma por auto ensamblado de micelas cilíndricas del copolímero Pluronic P123©, un surfactante que consiste en tres bloques, uno central de poli-óxido de propileno (PO), unido a dos poli-óxido de etileno (EO) en los laterales ( $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ ) [26], alrededor de los cuales se hidroliza y condensa la sílice con una periodicidad de red alrededor de 8-12 nm.

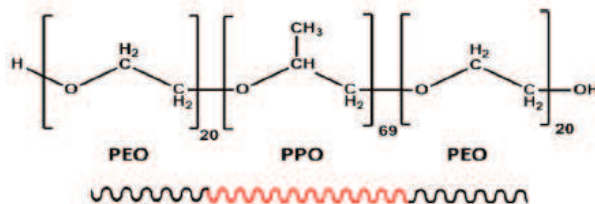


Figura 2.13 Estructura del Pluronic P123©

Seguido de la condensación de la sílice, se realiza el envejecimiento en autoclave con temperaturas alrededor de 35-130 °C durante 12-48 h para estabilizar la estructura. Durante este proceso, por efecto de la temperatura se forman las interconexiones entre canales vecinos

y aumenta el diámetro de poros, mientras que el tiempo de maduración influye sobre la cristalinidad. Finalmente, se realiza la eliminación del *template* por calcinación  $T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o extracción con solventes si se requiere preservar grupos orgánicos funcionales incorporados durante la síntesis [24,26,30].

#### 2.1.1.5.1.2 MCM-41

La sílice MCM-41 (Mobil Composition of Matter N°41) es un material desarrollado por investigadores de Mobil© en 1992. Al igual que la SBA-15, presenta una estructura hexagonal con simetría  $p6mm$ , con canales cilíndricos paralelos unidimensionales, altamente ordenados, pero se diferencia porque presenta menor diámetro de poro que la SBA-15 (alrededor de 2-10 nm) (Figura 2.14) [28,29]. Por lo tanto, la MCM-41 es un material con un orden meso estructural altamente definido con una distribución de tamaño de poro estrecha y uniforme, lo que favorece la difusión controlada de moléculas pequeñas y medianas, la conectividad de los canales en este sólido es limitada y esto influye negativamente sobre la difusión transversal.

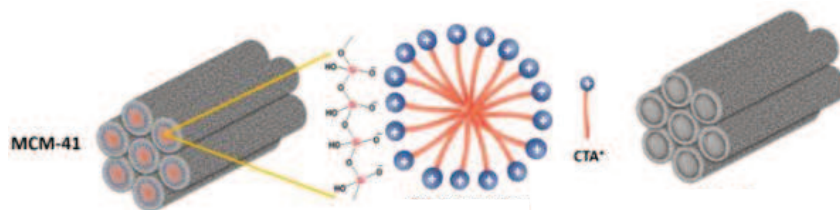


Figura 2.14 Estructura del material MCM-41[29]

La síntesis de la MCM-41 por el método sol-gel asistido por templado supramolecular al igual que la SBA-15, donde las micelas del surfactante se auto ensamblan y alrededor de ellas ocurre la condensación del precursor de sílice (TEOS) en medio básico ( $\text{pH}=10-11$ ) asistido por la presencia del surfactante catiónico llamado bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) [29,31] (Figura 2.15). Luego, se realiza el proceso de envejecimiento en autoclave a  $35-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24-48 h y finalmente por calcinación se elimina el *template*, este tipo de materiales se forma con una periodicidad de red alrededor de 4-6 nm.

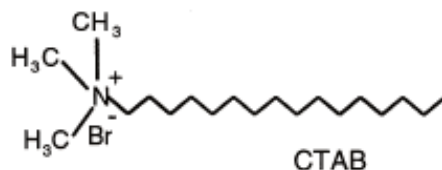


Figura 2.15 Estructura del bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB)

Para ambos materiales, las variables críticas a controlar durante la síntesis son la fuente de sílice, la temperatura, el pH, el tiempo de envejecimiento, el tipo de *template* y la relación sílica/*template*, ya que directamente influyen sobre las propiedades texturales del sólido [26,28,31]. Por ejemplo, el pH influye en la velocidad de condensación de la sílice, en medio ácido se ralentiza la condensación permitiendo una densificación de las paredes durante la condensación, generando paredes más gruesas, mientras que en medio básico se favorece una condensación más rápida generando paredes más delgadas.

Considerando el tipo de *template* por ej., luego de la síntesis, los materiales tipo SBA-15, en general tienen paredes amorfa gruesas debido a que el P123© es un surfactante con cadenas más largas que el CTBA y produce micelas más grandes [32], esto permite una mayor separación entre poros, por lo tanto, hay más espacio para que la sílice condense en paredes gruesas, se obtiene un espesor mínimo de 3-6 nm y se forman microporos de 0.5 a 3 nm de diámetro cuando se elimina el surfactante, esta configuración le confiere elevada estabilidad térmica y mecánica a la SBA-15 [21,23]. Mientras que la MCM-41 tiene paredes más delgadas, ya que la condensación de la sílice se lleva a cabo en capas más finas porque está ensamblada con un surfactante que forma micelas más pequeñas de mayor proximidad, por lo tanto, se obtiene un espesor de pared de 0.8-1.2 nm, esto trae como consecuencia que la MCM-41 en comparación con la SBA-15, sea más susceptible a colapsos estructurales bajo condiciones extremas [27,28].

La comparación de las propiedades de ambos materiales debe considerarse al momento de la discusión de resultados al analizar el desempeño catalítico, si bien las sílices SBA-15 y MCM-41 tienen la misma configuración geométrica unidimensional, difieren considerablemente en el tamaño de poros, en la presencia de microporosidad y en la interconexión de los canales. Y estos factores estructurales son parámetros relevantes a considerar durante el análisis de los resultados obtenidos luego de la evaluación catalítica.

#### **2.1.1.5.2. Sílices mesoporosas ordenadas con geometría tridimensional (3D)**

##### **2.1.1.5.2.1 KIT-6**

La KIT-6 es un material desarrollado por Ryoo et al en el *Korean Advanced Institute and Technology*, esta sílice posee una estructura bidimensional cúbica tipo *1a3d* con dos redes de canales porosos cilíndricos interconectados por ventanas transversales [33]. Pertenece a la familia SBA-15 pero se diferencia por su geometría cúbica y su conectividad 3D, lo que mejora

significativamente la difusión molecular en comparación con la SBA-15 y MCM-41. La Figura 2.16 muestra la secuencia de síntesis y un esquema de la estructura de este material [34].

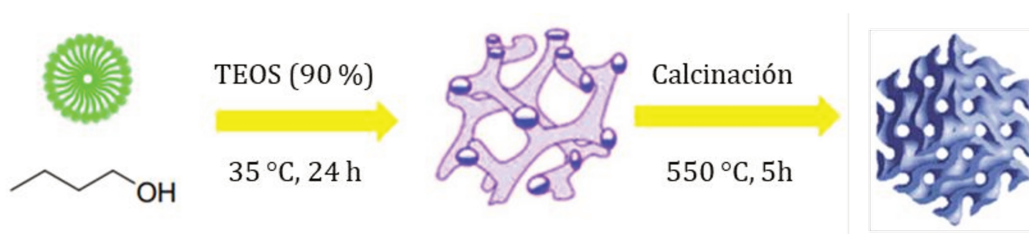


Figura 2.16 Síntesis y estructura de la KIT-6 [34]

La organización mesoporosa de la KIT-6, se basa en el auto ensamblado de micelas del copolímero P123© en presencia de butanol como cosolvente estructurante que induce la formación de estructuras bicontinuas 3D [35]. La síntesis se realiza por el método sol-gel asistido en medio fuertemente ácido (pH = 1-2), el auto ensamblado micelar produce la formación de las micelas del P123© y el butanol, luego, el TEOS se hidroliza y condensa alrededor de las micelas [36]. El envejecimiento se lleva a cabo a 35-100 °C durante 24-72 h para estabilizar la estructura. La eliminación del *template* al igual que en los demás materiales mesoporosos se lleva a cabo por calcinación o extracción con solventes.

La sílice que conforma las paredes del sólido generalmente es amorfa y tiene un espesor de 3-5 nm, sin embargo, el orden mesoestructural está altamente definido por una periodicidad de red alrededor de 10-15 nm [33-35]. Típicamente la distribución de diámetro de poros ronda entre 5-12 nm, la cual se puede ajustar por efecto térmico o variando la concentración de butanol. La distribución de tamaño de poros de la KIT-6 es estrecha y uniforme. Su geometría le confiere una excelente interconectividad de canales, lo cual le permite una mayor eficiencia en procesos catalíticos en fase líquida y flujo continuo.

#### 2.1.1.5.2.2 FDU-12

La sílice FDU-12 (Fudan University-12) es un material desarrollado por investigadores de la universidad de Fudan en China, este material posee una estructura tridimensional cúbica con simetría  $Fm3m$ , se caracteriza por poseer canales mesoporosos altamente interconectados en tres dimensiones con tamaño de poro ajustable [32-40]. La red de poros está conformada por cavidades esféricas mesoporosas conectadas por un sistema de canales y ventanas con un alto grado de ordenamiento, generando una arquitectura bien definida que favorece la difusión isotrópica. Esta es una característica propia de los materiales con geometría 3D, en ellos no existe un camino de difusión preferencial, por lo tanto, el proceso de difusión ocurre con la

misma probabilidad y velocidad hacia todas las direcciones del espacio. En la Figura 2.17 se representa el ensamble y crecimiento de la estructura FDU-12 [39].

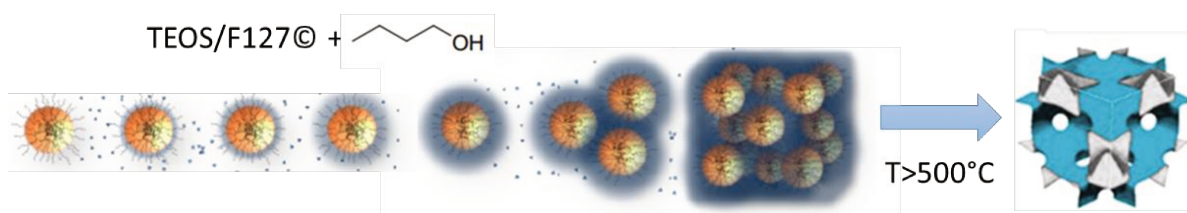


Figura 2.17 Representación del ensamble de la estructura FDU-12 con F123© [39]

Este material se sintetiza por condensación del precursor de silicio (generalmente TEOS) en medio fuertemente ácido ( $\text{pH} = 1-2$ ) mediante el método sol-gel asistido, utilizando como *template* Pluronic F127© y butanol como cosolvente [40]. El F127© es un copolímero tribloque similar al P123©, con estructura  $(\text{EO}_{100}\text{-PO}_{65}\text{-EO}_{100})$ , este copolímero difiere al P123© en la cantidad de unidades repetitivas de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). La Figura 2.18 muestra la estructura del Pluronic F127.

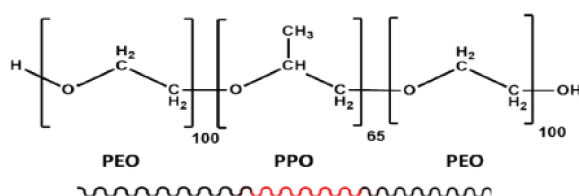


Figura 2.18 Estructura del Pluronic F127©

El auto ensamblado micelar de este sólido se lleva a cabo alrededor del copolímero y al tener cadenas poliméricas más largas se favorece la formación de la estructura cúbica [33,32]. Para la familia de sílices tipo FDU-12, generalmente el diámetro de poros se encuentra alrededor de 6-15 nm, y es ajustable por efecto térmico y/o por la concentración del cosolvente [38]. El espesor de pared es similar al que posee la SBA-15 y está alrededor de 3-6 nm, en consecuencia, se considera que los materiales tipo FDU-12 tienen elevada estabilidad térmica y mecánica. Este material tiene una periodicidad de red de 10-20 nm [39,40]. La estructura ordenada de tipo canales y jaulas permite la alta retención de especies reactivas y por lo tanto mejora la eficiencia catalítica en fase líquida, la distribución y tamaño de poros estrecha y uniforme con conectividad 3D favorece la difusión de reactivos voluminosos.

Las sílices KIT-6 y FDU-12 comparten estructura tridimensional altamente ordenada, sin embargo, difieren en cuanto a simetría cristalina y configuración del sistema de poros. Estas diferencias pueden impactar significativamente en su desempeño como soportes catalíticos, si bien la KIT-6 puede proveer mejor difusividad de moléculas en su sistema de canales interconectados, la FDU-12 con su arquitectura constituida por cavidades esféricas y canales favorece la encapsulación y estabilización de especies catalíticas de mayor tamaño. La selección entre ambos sólidos va a depender entonces de los resultados obtenidos en la evaluación de su desempeño catalítico en este trabajo.

### 2.1.1.6 Carbón activado (HTC)

El carbón activado es un material altamente poroso de estructura predominantemente amorfa y con elevada área específica en el orden de los  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , generalmente es obtenido a partir de la carbonización y posterior activación de materias primas ricas en carbono (maderas, residuos agrícolas, carbón bituminoso) [41-43]. Su red micro-meso porosa y su superficie generalmente funcionalizada con grupos oxigenados y/o ácidos le confieren una gran capacidad de adsorción física y química. En catálisis es ampliamente utilizado como soporte inerte para la dispersión de fases activas.

El carbón activado puede ser obtenido por calcinación de la cáscara de arroz en atmosfera inerte para producir una matriz carbonosa porosa con un contenido significativo de ceniza y sílice [42]. Con el proceso de activación física o química se genera porosidad y aumenta el área  $S_{\text{BET}}$ . El tratamiento térmico con ácido introduce grupos funcionales mejorando la actividad hacia las reacciones de interés que son dependientes de la química superficial. La funcionalización con ácido fosfórico introduce grupos fosfato en la superficie como se muestra en la Figura 2.19, aumentando la densidad de sitios ácidos Brønsted, este tratamiento a su vez puede modular la distribución de poros y la estabilidad térmica del material [43].

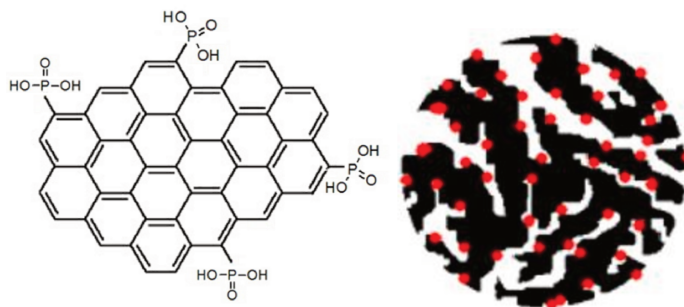


Figura 2.19 Estructura del carbón activado funcionalizado con ácido fosfórico

## 2.2 Reactivos utilizados

En esta sección se indican los reactivos comerciales utilizados para el desarrollo de este trabajo, así como los reactivos sintetizados utilizados como estándares analíticos.

### 2.2.1 Reactivos utilizados en la preparación/modificación de catalizadores

Durante la modificación de los soportes comerciales, la síntesis de sílices mesoporosas y la síntesis de carbón activado, según sea el caso, se utilizaron ácido clorhídrico (HCl, 37%), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH, 28%) *Anedra*, tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 99.5%), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.5%), n-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, 99.4%), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%) y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%) *Cicarelli*.

La fuente de silicio utilizada en la síntesis de materiales mesoporosos ordenados fue (TEOS) (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 98%) *Sigma-Aldrich*, y los copolímeros utilizados como plantilla para cada material fueron Pluronic® P-123, (CTAB) y Pluronic® F-127 *Sigma-Aldrich*. Como precursor de azufre para la funcionalización de las sílices se utilizó (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (MPTMS) *Sigma-Aldrich*, y para la modificación de la hidrofobicidad superficial de los materiales se utilizó trimetil(metoxi)silano (TMS) *Sigma-Aldrich*.

### 2.2.2 Reactivos utilizados en los ensayos catalíticos

Los reactivos empleados como sustrato o molécula modelo para la evaluación catalítica fueron: fructosa D(-) Levulosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 99%) pro análisis *Cicarelli* y HMF (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 99%) *Sigma-Aldrich*. La selección del medio de reacción se llevó a cabo utilizando soluciones de alcohol/agua como solvente preparados a partir de: etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.5%), isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 99.5%), n-butanol e i-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, 94 y 99%) *Cicarelli*, Las reacciones de eterificación se realizaron con soluciones de etanol al 90% preparadas a partir de etanol al 96% (bialcohol) *Porta*.

### 2.2.3 Reactivos utilizados como patrones analíticos

Los compuestos utilizados como patrones cromatográficos comerciales fueron sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, 99%), fructosa, glucosa, galactosa, maltosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 99%) pro análisis *Cicarelli*, HMF (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 99%), ácido fórmico (HCOOH, 98%) y ácido levulínico (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, 95%) *Sigma-Aldrich*. Adicionalmente, en el laboratorio se sintetizaron, concentraron y caracterizaron (cuantitativa y cualitativamente mediante GC y GC-MS) los ésteres etil formiato (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) y etil levulinato (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>), así como los éteres furánicos 5-etoximetilfurfural (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) y 5-propoximetilfurfural (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>).

### 2.3 Síntesis de materiales y modificación de catalizadores comerciales

A continuación, se detalla el tratamiento realizado a cada uno de los materiales seleccionados y el procedimiento de síntesis, modificación o activación, previo a su caracterización fisicoquímica y a la evaluación catalítica.

#### 2.3.1 Activación de las resinas de intercambio iónico

La activación de las resinas de intercambio (catiónicas) se llevó a cabo realizando un intercambio del catión  $\text{Na}^+$  por un protón  $\text{H}^+$ , para que las resinas tengan la forma ácida ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) [5,7]. La resina se coloca en un vaso de precipitado y se agrega la solución de  $\text{HCl}$  1N (relación 1:3 v/v) y se mantiene con agitación continua durante 30 min, luego se lavó el sólido con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro en el líquido sobrenadante y por último las resinas activadas se secan en estufa durante 12 h a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

El proceso de activación de la resina de intercambio (aniónica) se llevó a cabo siguiendo la misma metodología de intercambio descrita anteriormente, pero empleando una base, para intercambiar el anión  $\text{Cl}^-$  por un  $\text{OH}^-$  para que las resinas tengan la forma básica ( $-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$ ), utilizando una solución de  $\text{NaOH}$  1N (relación 1:3 v/v) [8,9]. Adicionalmente luego de la activación, las resinas base gel fueron pretratadas sumergiéndose 0.5 h en el alcohol empleado como solvente/medio de reacción para cada test catalítico (agua, etanol, isopropanol, n-butanol e i-butanol) [4,6], cada uno preparado en solución con agua en relación 9:1 v/v. Este tratamiento con alcohol se realiza con el objetivo de favorecer el proceso de hinchamiento de la resina antes de colocarla en el reactor.

#### 2.3.2 Estabilización/Modificación de alúmina, zeolitas y óxidos de zirconio.

La alúmina, las zeolitas comerciales y los óxidos de zirconio comerciales promovidos con oxoaniones utilizados en este trabajo fueron sometidos a tratamientos térmicos iniciales para estabilizar la estructura cristalina de los materiales, permitiendo eliminar impurezas adsorbidas en superficie y restos de *binder* que pueden estar presentes luego de la manufactura y/o transporte. A continuación, se describen los procedimientos realizados a cada material.

##### 2.3.2.1 Regulación de acidez de la gamma-alúmina

La acidez de la alúmina se ajustó mediante una impregnación con  $\text{HCl}$  0.5N a humedad incipiente. El sólido húmedo se dejó 24 h a temperatura ambiente y luego fue secado en estufa previo a ser sometido a un segundo tratamiento de calcinación [44].

### 2.3.2.2 Regulación de acidez de las zeolitas catiónicas comerciales Na-Y y K-L

Las zeolitas comerciales Na-Y y K-L contienen cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en sus sitios de compensación de carga. Estos cationes pueden ser reemplazados por protones para conferir acidez Brønsted a la estructura mediante el tratamiento de intercambio iónico con una solución de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Los iones  $\text{NH}_4^+$  reemplazan por intercambio iónico reversible a los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Luego del proceso de intercambio, el sólido se calcina para descomponer térmicamente los iones  $\text{NH}_4^+$  en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) dejando un protón en el sitio de intercambio [12,13]. El procedimiento se realizó agitando la zeolita en una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2M) con una relación de sólido líquido 1:10 g  $\text{mL}^{-1}$ , bajo condiciones controladas de temperatura (80 °C) durante 2-4 h. Luego se filtra y se lava el sólido con agua desionizada para eliminar el exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y el  $\text{Na}^+$  intercambiado, el proceso se repite de 3 a 4 veces para maximizar el grado de intercambio. Después, las zeolitas intercambiadas en sus formas H-Y y H-L se secan en estufa, 24 h a 100 °C. Finalmente, se calcinan 4 h a 500-550 °C en atmosfera de aire para estabilizar los protones  $\text{H}^+$  en el sitio de compensación de carga.

### 2.3.2.3 Protocolo de calcinación

Previo a la evaluación catalítica de las zeolitas comerciales intercambiadas con amonio: H-Mor, H-Y, H-L y H-BEA, la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y los óxidos de zirconia modificados con oxoaniones: SZ y WZ, fueron calcinados en aire con un calentamiento controlado mediante la siguiente rampa de temperatura. El protocolo de calcinación fue idéntico para todas las muestras en los primeros dos escalones que permiten eliminar el agua ocluida en el sólido y el agua intercrystalina atrapada en la estructura. La temperatura de calcinación final depende del sólido tratado y se mantuvo en 550 °C para alúmina y zeolitas, pero se elevó a 620 °C en SZ y a 700 °C en el caso de WZ. La Figura 2.20 muestra las velocidades de calentamiento para alcanzar cada una de las etapas.

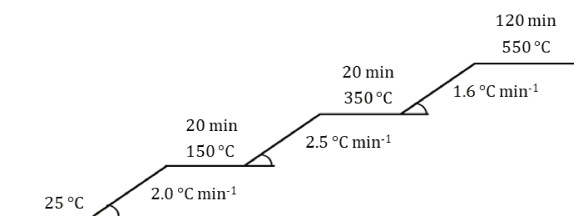


Figura 2.20 Rampa de calentamiento para la calcinación de los catalizadores comerciales

De la misma manera, previo a cada ensayo de evaluación catalítica y caracterización, todos los catalizadores que fueron empleados en este trabajo de investigación fueron secados en estufa a 100 °C durante 12 h para garantizar la ausencia de humedad.

### 2.3.3 Síntesis y funcionalización de sílices mesoporosas ordenadas (SMO)

Los silanoles terminales ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) en la superficie de la sílice mesoporosa permiten la incorporación de grupos funcionales. La superficie del material mesoporoso está constituida por silanoles libres, silanoles vecinos (puentes de hidrógeno), grupos siloxano y silanoles terminales tal como se representa en la Figura 2.21 [26].

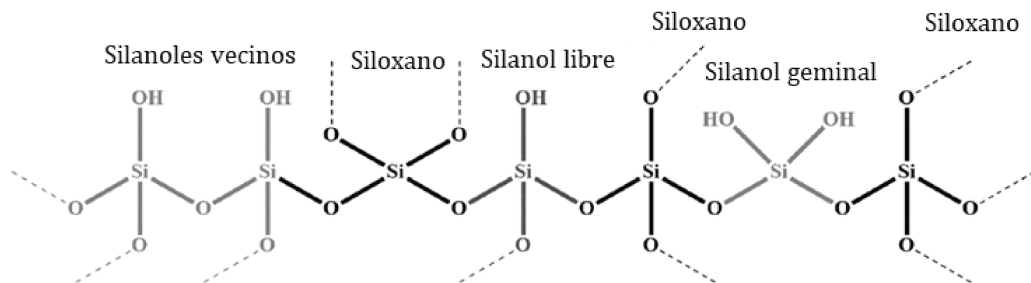


Figura 2.21 Grupos silanoles expuestos en la superficie de los materiales silíceos [26]

La reacción de sililación ocurre en la mayoría de los grupos silanoles presentes en la sílice, sin embargo, los silanoles unidos por puentes de hidrógeno entre sí son menos sensibles a la modificación, debido a que entre ellos conforman una red hidrofóbica menos accesible impidiendo su reacción con los agentes modificantes [26-28]. Antes de la silanización, se debe realizar una limpieza profunda de la superficie para generar una capa de alta densidad de óxidos de silicio por crecimiento térmico utilizando una solución de  $(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)$ , estos silanoles superficiales ( $-\text{SiOH}$ ) servirán como ancla para los grupos funcionales, esta etapa de la síntesis es denominada hidroxilación.

La modificación química que se lleva a cabo para introducir grupos funcionales específicos se realiza mediante anclaje sobre la superficie post síntesis, o por co-condensación durante la síntesis. Ambos métodos consisten en la incorporación de organosilanos (ácido o base), bien sea sobre la superficie, en el interior del material o en ambos [22-26]. Las sílices también se pueden funcionalizar con metales por impregnación o dispersión. Los grupos funcionales más comunes se incorporan por quimisorción, formando enlaces covalentes con los silanoles terminales para conferir propiedades catalíticas al material, aprovechando las propiedades texturales y la estructura de la sílice como soporte.

El proceso de funcionalización típico inicia disolviendo el sólido hidroxilado en una disolución orgánica del silano en tolueno. La formación de la monocapa comienza con la fisisorción de las moléculas del silano hacia la capa de agua superficial y los grupos salientes

del silano se hidrolizan en la interface mediante la transferencia de un protón desde la superficie hidroxilada al grupo saliente del silano, generalmente etoxi (OEt) o metoxi (OMe) silanos, esta reacción de los grupos  $\text{Si}(\text{OH})_3$  con los grupos  $\text{Si}-\text{OH}$  del sólido es la responsable del anclaje de los silanos ya que forma enlaces covalentes  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Se ha reportado que, durante el proceso de adsorción y anclaje, los silanoles pueden sufrir condensación lateral entre si favoreciendo el entrecruzamiento y la estabilización de la capa. En la figura 2.22 se muestra un esquema representativo del proceso de sililación [45].

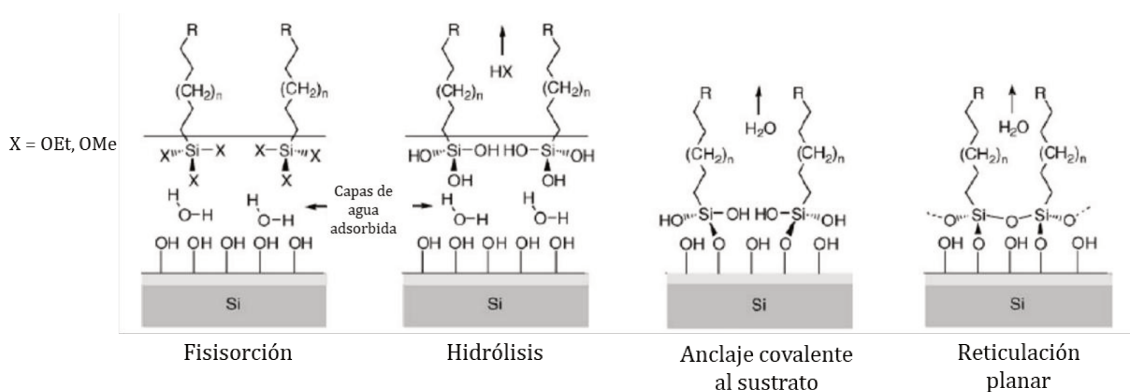


Figura 2.22 Mecanismo de sililación, anclaje de grupos funcionales [45]

La reacción de interés que se estudia en este trabajo, requiere la incorporación de una funcionalidad ácida y/o hidrofóbica. Los sólidos ácidos más utilizados para la transformación de biomasa en derivados furánicos son los catalizadores ácidos del tipo Brønsted, se ha demostrado su eficiencia en numerosas investigaciones ya que posee acidez comparable con el ácido sulfúrico, el catalizador homogéneo más utilizado para este tipo de procesos. Es por esa razón que se funcionalizarán las sílices con grupos propil sulfónicos para conferirle acidez necesaria que promueven las reacciones de interés. Se conocen dos metodologías de funcionalización de las SMO: Método de *grafting* y método de co-condensación.

El *grafting* de organosilanos es un procedimiento que se realiza post síntesis del soporte y es uno de los métodos más utilizados y reportados en la literatura, debido a su relativa simplicidad para incorporar sitios activos de manera independiente respecto a las condiciones de síntesis del material y sus propiedades estructurales [24,25,31, 33,34]. Este método no interfiere en la formación de la estructura, esto permite variar las condiciones de síntesis para el desarrollo del material y obtener un soporte con las propiedades texturales deseadas previo a la funcionalización [34]. Es importante que exista una elevada concentración de grupos silanoles en superficie para llevar a cabo la sililación.

Una de las desventajas del método de *grafting* es que generalmente produce una disminución del tamaño y volumen de poros en superficie ocasionada por el anclaje de los grupos funcionales, también se debe controlar las condiciones de preparación para obtener un anclaje eficiente en función de la fuerza del enlace covalente formado entre los silanoles y el grupo funcional [25], la densidad o la carga total de grupos funcionales que pueden incorporarse y una distribución homogénea de sitios activos sobre la superficie del material.

La síntesis/funcionalización por el método de *co-condensación* consiste en un proceso en una etapa donde se incorporan los organosilanos funcionales durante la síntesis, junto con el precursor de silicio para llevar a cabo la hidrólisis y la condensación de la sílice sobre la estructura micelar del *template* [22,23,26,28,30,39]. Este método permite obtener una distribución uniforme y homogénea de sitios activos tanto en superficie como en el interior del catalizador. Una de las ventajas del método consiste en que se puede ajustar la morfología de la estructura mesoporosa fácilmente con un control de las variables de síntesis. Las desventajas de este método radican en que durante la formación de la estructura mesoporosa, es posible que algunos grupos funcionales puedan quedar atrapados en la estructura de las paredes de la sílice y por lo tanto no se encuentren disponibles para participar en la reacción, ya que son inaccesibles a los reactivos [39]. Adicionalmente, los grupos funcionales incorporados por este método producen defectos en la red de la sílice, afectando de manera adversa la estabilidad de la estructura, esto limita la concentración máxima de grupos funcionales que pueden incorporarse, de tal manera que, a mayor concentración de precursor funcional, entonces más inestabilidad se produce en la estructura.

Este método afecta también el paso de eliminación del surfactante luego de la síntesis, ya que, debido a las características orgánicas de los compuestos utilizados como precursores de los sitios activos, se imposibilita la calcinación del material para eliminar el *template*, calcinar el material por encima de la temperatura de descomposición de los grupos funcionales implicaría su destrucción [23]. Por esa razón se realiza la extracción del *template* mediante el uso de solventes, lo cual complica la síntesis ya que generalmente se requieren un gran volumen de solvente por masa de catalizador, un tiempo de contacto muy prolongado que se debe optimizar para lograr la mayor remoción posible del surfactante. A continuación, se describe la metodología de preparación y funcionalización de las sílices mesoporosas ordenadas de estructura bidimensional (2D) SBA-15 y MCM-41, y las sílices ordenadas de estructuras tridimensionales (3D) KIT-6 y FDU-12.

### 2.3.3.1 SBA-15

Los materiales tipo SBA-15 funcionalizados se prepararon siguiendo el procedimiento de síntesis de un solo paso o co-condensación con oxidación simultánea reportado en [46-48] con algunas modificaciones [1]. Este método permite la incorporación de grupos funcionales en la etapa de formación y maduración de la estructura de la sílice. Para cada síntesis se utilizaron 0.046 moles de silanos totales, en particular, en este método se reemplaza un porcentaje de la solución de TEOS por el alcoxisilano con funcionalidad ácida, en este caso (MPTMS), con el objetivo de mantener constantes los moles de silicio en proporción al template, además, la proporción correspondiente de TEOS y MPTMS fue variando para modificar la acidez.

En una síntesis estándar se disolvieron 4.5 g de Pluronic © P123 (Sigma-Aldrich) en 140 mL de HCl 1,9 N bajo agitación durante 12 h. Luego se calienta la solución hasta alcanzar 40 °C, manteniendo la agitación se agregan 10 mL de TEOS, en este punto se lleva a cabo una pre hidrólisis durante 1 h. A continuación, se agregó el MPTMS y el peróxido de hidrogeno como agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Después de 24 h de maduración, la mezcla se transfirió a un autoclave con revestimiento de teflón para el proceso de envejecimiento, donde es sometida a un tratamiento hidrotérmico sin agitación a una temperatura de 130 °C por otras 24 h. Finalmente, luego de enfriar el autoclave el material se filtró al vacío, se lavó con agua destilada y se secó en la estufa. El material sintetizado contiene aún el template en su estructura obstruyendo los poros de la sílice, por esa razón es necesario eliminarlo. Por lo tanto, la última etapa consiste en la eliminación del surfactante mediante extracción soxhlet con un ácido y una solución de etanol comercial (94.6% de etanol, 4.9% de agua, 0.5% de HCl), poniendo en contacto cada lote completo (aproximadamente 5 g) con 200 mL de solución. Los materiales fueron etiquetados con la nomenclatura S(N)-SBA-15, donde N es el % molar de MPTMS y se refiere a la relación molar TEOS/MPTMS, que varía entre 5, 10 y 15%.

Adicionalmente, se prepararon catalizadores SBA-15 ácidos e hidrofóbicos mediante la incorporación de trimetil(metoxi)silano (TMS) empleando el método de co-condensación para los materiales sintetizados S10(C2). Durante la síntesis del catalizador correspondiente se agregó TMS en la etapa de precipitación de la sílice en conjunto con el MPTMS. La cantidad del precursor hidrofóbico se calculó para lograr una relación molar de 5.65% (TMS/TEOS). Los materiales modificados fueron etiquetados como S10(C2)HF(C2).

### 2.3.3.2 MCM-41

Los materiales tipo MCM-41 se sintetizaron mediante un procedimiento similar al empleado para la obtención de SBA-15 [1], pero utilizando una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como agente estructurante, en medio básico. En una síntesis estándar, la solución de CTAB se calentó hasta 50 °C, luego se añadieron los precursores de silicio (TEOS) y azufre (MPTMS), manteniendo proporciones estequiométricas que aseguran una cantidad constante de moles de silicio en cada preparación, permitiendo variar únicamente el contenido de grupos sulfónicos. Se inicia la agitación de la mezcla y se ajusta el pH mediante la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se mantiene la agitación durante 90 min a 25 °C. Después el sólido formado se filtra y lava con agua destilada. Durante la condensación de la sílice los grupos tiol fueron oxidados a grupos sulfónicos siguiendo el procedimiento descrito por Bossaert et al [48], el cual consiste en la co-condensación y oxidación en un solo paso. Para ello, el sólido se suspendió en una mezcla de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y metanol, bajo agitación durante 24 h, seguido de una etapa de tratamiento ácido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M durante 4 h. El producto final se filtró, lavó y secó a 80 °C. Posteriormente el sólido fue sometido a extracción del surfactante mediante etanol acidificado con HCl en un sistema soxhlet. Los materiales obtenidos fueron etiquetados como S(N)-MCM-41, donde N representa el % molar de MPTMS incorporado, en un rango de 5 a 15%, tal como se describió previamente para los materiales SBA-15.

### 2.3.3.3 KIT-6

La sílice mesoporosa KIT-6 se preparó siguiendo el procedimiento modificado descrito en [49] y reportado en [2]. La fuente de silicio utilizada fue (TEOS), y el copolímero utilizado como plantilla fue Pluronic® P-123. En una síntesis estándar se disolvieron 4 g del surfactante o plantilla molecular en 150 mL de HCl 0.5 M, mientras se agitaba la mezcla a 35 °C durante 24 h. A continuación, se agregaron gota a gota 9.2 mL de TEOS y 5 mL de n-butanol, con agitación continua durante 24 h, manteniendo la temperatura a 35 °C. La mezcla se transfirió a un autoclave revestido de teflón para tratamiento hidrotermal a 130 °C durante 24 h. Después el sólido se separó por filtración, luego se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C durante la noche. Finalmente se realizó una calcinación a 550 °C durante 4 h, para eliminar el surfactante.

### 2.3.3.4 FDU-12

La sílice FDU-12 se sintetizó utilizando TEOS como fuente de silicio y Pluronic F-127 (Pluronic® F-127, Aldrich) como tensoactivo tal como está reportado en [2]. En este caso, se empleó tolueno como agente hinchante y la síntesis se llevó a cabo en ausencia de sal

inorgánica, como informaron Huang y Kruk [50]. En una síntesis estándar, se disolvieron 2 g de Pluronic en 120 mL de HCl 2 M con agitación continua a temperatura ambiente. Luego se agregaron gota a gota 6 mL de tolueno y la mezcla se mantuvo en agitación a 12 °C durante la noche. Después se agregaron 9.67 mL de TEOS y se continuó la agitación durante otras 24 h. El tratamiento hidrotérmal se realizó en un autoclave revestido de teflón a 100 °C durante 24 h. Posteriormente, el sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C durante la noche. El surfactante se eliminó mediante calcinación a 550 °C durante 5 h.

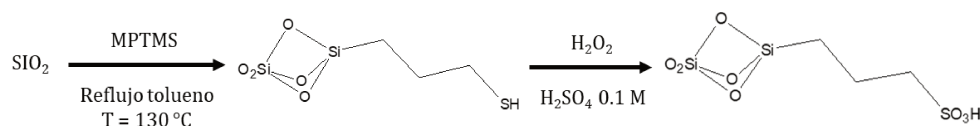
### 2.3.3.5 Funcionalización de materiales KIT-6 y FDU-12

Para generar sitios ácidos activos estables, las sílices KIT-6 y FDU-12 se funcionalizaron con grupos propil sulfónicos usando (mercaptopropil-trimetoxi)silano (MPTMS, 95%, Aldrich), como precursor. Las diferentes metodologías de síntesis empleadas se describieron detalladamente en [2] y se resumen brevemente a continuación:

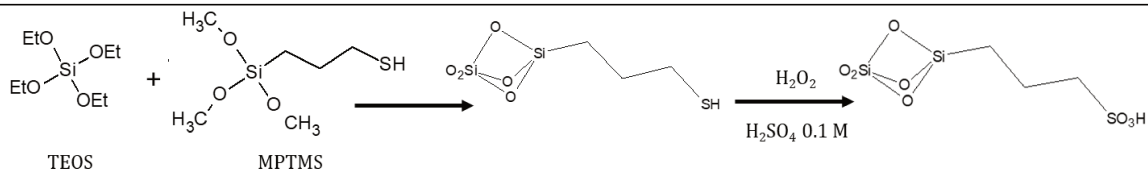
- *Grafting* (G): Incorporación de grupos mercapto (-SH) post-síntesis del material de sílice y su posterior oxidación a grupos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H). Cada material se sintetizó y luego se trató con MPTMS y reflujo de tolueno durante 24 h. El sólido se recuperó por filtración, luego se lavó y se secó durante 12 h. La oxidación se logró utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% v/v, según la metodología reportada por Bossaert [51,52].
- Co-condensación (C1): Incorporación de grupos mercapto (-SH) en la síntesis de sílice con posterior oxidación a (-SO<sub>3</sub>H). Se agregaron MPTMS y TEOS simultáneamente en medio ácido para el tratamiento hidrotérmal. El sólido recuperado por filtración se lavó y se secó a 60 °C por 12 h. Luego se eliminó el surfactante por extracción soxhlet con etanol y HCl por 18 h. La oxidación se llevó a cabo como fue descrito anteriormente.
- Co-condensación (C2): Incorporación simultánea de grupos mercapto (-SH) y oxidación a (-SO<sub>3</sub>H). Estos catalizadores fueron sintetizados con el procedimiento descrito en la metodología (C1), con la variación de que el oxidante y el precursor MPTMS se agregaron simultáneamente en el mismo paso [53].

Los catalizadores se identificaron como "SY(X)", donde "S" representa el tipo de sílice ("K" para KIT-6 o "F" para FDU-12), "Y" indica la relación molar S/Si (10% o 15%) y "X" especifica el procedimiento de síntesis utilizado (G, C1 o C2). En la Figura 2.23 se muestra un esquema representativo de las reacciones involucradas en la incorporación de grupos sulfónicos para cada método propuesto.

## Grafting (G)



## Co-condensación (C1)



## Co-condensación (C2)

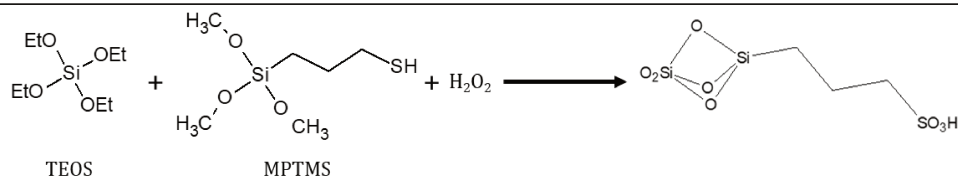


Figura 2.23 Metodologías de incorporación de grupos sulfónicos

**2.3.3.6 Modificación de la hidrofobicidad de los catalizadores KIT-6 y FDU-12**

Se prepararon catalizadores KIT-6 y FDU-12 ácidos e hidrofóbicos mediante la incorporación de trimetil(metoxi)silano (TMS) empleando los métodos de co-condensación y grafting para los materiales sintetizados 10 (C2) y 15 (C2). El catalizador correspondiente se suspendió en tolueno y se añadió TMS. La suspensión se mantuvo a reflujo a 130 °C durante 24 h y posteriormente se filtró, lavó y secó. La cantidad del precursor hidrófobo se calculó para lograr una relación molar del 5.65% (TMS/TEOS). Los materiales modificados fueron etiquetados como K10(C2)HF(G), K15(C2)HF(G), F10(C2)HF(G) y F15(C2)HF(G).

**2.3.4 Síntesis de carbón activado a partir de cáscara de arroz**

En la síntesis del carbón activado mediante tratamiento hidrotérmico, el material de partida fue la cascarilla de arroz (CH) que fue obtenida de un molino local (Santa Fe, Argentina). Se utilizó ácido fosfórico (Cicarelli, 85%) para el tratamiento hidrotérmico. El carbón tratado hidrotérmicamente (HTC) se preparó mediante tratamiento asistido con  $\text{H}_3\text{PO}_3$  [54]. La cascarilla de arroz se lavó con agua destilada y se secó a 100 °C. A continuación, el carbón activado se puso en contacto con una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  al 23% en peso (relación de masa de impregnación 1:1) en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se calentó a 200 °C durante 24 h. Una vez enfriada a temperatura ambiente, la suspensión se dejó reposar

durante 48 h. Posteriormente, se pirolizó en un flujo de  $N_2$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h a una velocidad de  $6,25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Posteriormente, se filtró y se lavó repetidamente con agua destilada caliente para asegurar la eliminación del ácido en el filtrado. Finalmente, el material se secó a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h.

### 2.3.5 Impregnación de zeolitas con Pd

A fin de realizar experimentos de hidrogenación de HMF se prepararon catalizadores bifuncionales metal-ácido utilizando como soporte de la función metálica una serie de zeolitas modificadas. Para ello, las zeolitas Na-Y, H-Y, K-L y H-L fueron impregnadas con Pd. En todos los casos se parte de zeolitas comerciales las cuales son tratadas térmicamente e intercambiadas con  $NH_4NO_3$  para generar acidez. Una vez modificada la acidez del soporte se les incorpora Pd como fase activa de acuerdo al método de impregnación a humedad incipiente, mediante una solución de  $PdCl_2$  de concentración adecuada de modo de obtener 1% p/p de Pd en el catalizador final. Después de la impregnación, los catalizadores se secan a temperatura ambiente durante 24 h y luego en estufa durante 12 h. Seguidamente, se calcinan a una temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de aire ( $60\text{ mL min}^{-1}$ ), se enfrían y purgan en  $N_2$ . Finalmente, la fase metálica activa se obtiene por reducción del catalizador calcinado en flujo de  $H_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

## 2.4 Caracterización de catalizadores

A continuación, se describen las técnicas de caracterización empleadas, agrupadas en función de la información que proporcionan, tales como composición química, estabilidad térmica, propiedades texturales, acidez superficial e hidrofobicidad.

### 2.4.1 Composición química

#### 2.4.1.1 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La composición elemental cualitativa y cuantitativa de los materiales, en específico las relaciones molares S/Si en las sílices se determinaron mediante técnicas de dispersión de energía por fluorescencia de rayos X (ED-XRF) utilizando un equipo Shimadzu, modelo EDX-720, y trabajando en el modo de dispersión de energía. La técnica se basa en la excitación de los átomos presentes en la muestra mediante irradiación de alta energía. Al ser irradiados, los electrones internos son expulsados y reemplazados por electrones de capas superiores generando emisiones características de rayos X, cuya energía permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

#### 2.4.1.2 DRIFT

La espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa permite identificar los grupos funcionales superficiales mediante la absorción de radiación infrarroja, que induce vibraciones moleculares específicas en los enlaces químicos. Para identificar los grupos funcionales superficiales dados por los enlaces químicos presentes en las resinas de intercambio iónico, los espectros IR fueron evaluados por medio de espectroscopia de reflectancia difusa con de transformada infrarroja de Fourier (DRIFT) en un FTIR Shimadzu, Affinity-1S (Japón). Se colocaron 25 mg de muestra en la celda a temperatura ambiente y se registró el espectro, el cual fue registrado mediante un promedio de 64 escaneos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4.2 Estabilidad térmica

#### 2.4.2.1 TGA/DTG

Los análisis termogravimétricos (TGA) miden la variación de masa de una muestra en función de la temperatura durante un periodo de tiempo bajo atmósfera controlada, sirven para evaluar la estabilidad térmica del material, el contenido de humedad y la descomposición de fases, a medida que la temperatura va aumentando se producen eventos de deshidratación, descomposición térmica o pérdida de compuestos volátiles que se reflejan como pérdidas de masa. Los análisis se realizaron en un Módulo Mettler-Toledo TGA/SDTA851e para evaluar la variación de la masa de la muestra por descomposición térmica o estabilidad frente a cambios

de temperatura. Aproximadamente 10 mg de muestra fueron cargados en un crisol de alúmina y calentado con una rampa de  $12\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , desde  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con un caudal de  $\text{N}_2$  de  $50\text{ mL min}^{-1}$ . A partir de los perfiles TGA, se obtiene el diferencial de los perfiles termogravimétricos (DTG) que representan la velocidad de pérdida de masa. El perfil DTG, permite determinar los rangos térmicos de transformación y el tipo de proceso involucrado.

### 2.4.3 Propiedades texturales

#### 2.4.3.1 Sortimetría

Las propiedades texturales de los materiales SBA-15, MCM-41, KIT-6 y FDU-12 se estudiaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  registradas a bajas temperaturas ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y presiones relativas, en un intervalo de presión ( $P/P_0$ ) entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $0,975\text{ Pa}$  en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Antes de la adsorción, las muestras fueron evacuados a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 3 h bajo vacío de  $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ . El volumen total de poros se midió en el punto único  $P/P_0 = 0,975$ . El modelo BET (Brunauer - Emmet - Teller) se aplicó en el rango de presión relativa  $P/P_0 = 0,05-0,3$ , para calcular el área de superficie total, mientras que el volumen de microporos y El área de la superficie externa se obtuvo del t-plot, según Lippens y de Boer. La distribución del tamaño de poro se calculó empleando el método Broekhoff y de Boer (BdB), implementado a través del código desarrollado por Lukens aplicado a ambas ramas de la isoterma, teniendo buena concordancia entre ambas distribuciones. Para la SBA-15 y la MCM-41 se calcula la distribución de diámetros de poro derivados de las correspondientes isotermas de desorción por el método BJH Barret-Joyner-Hallenda. Para los materiales KIT-6 y FDU-12 para determinar la distribución promedio de tamaño de poros (DTP) se utilizó el método DFT. El volumen total de poro se obtuvo en  $P/P_0 = 0,98$ , utilizando la regla de Gurvich.

#### 2.4.3.2 SAXS

La estructura cristalina en función del ordenamiento interno y el tamaño de poros se determinó mediante dispersión de rayos X de ángulo bajo. (SAXS) en un sistema SAXS/WAXS Xenocs Xeuss 1.0, con un voltaje de  $50\text{ kV}$  y una corriente de  $0,6\text{ mA}$ , equipado con un detector de rayos X PILATUS 100 K (Dectris, Suiza) y una fuente de rayos X  $\text{CuK}\alpha$  con longitud de onda de  $1,54178\text{ \AA}$ . Los sólidos se cargaron en un portamuestras de aluminio. y los espectros se registraron en modo de transmisión a temperatura ambiente. La distancia entre la muestra y el detector se mantuvo constante durante el experimento, siendo  $1360\text{ mm}$ . Cada muestra se analizó por duplicado durante  $600\text{ s}$ , utilizando aluminio (Al) como soporte. A partir de los

resultados de SAXS, las distancias entre los centros de mas adyacentes. Los poros (parámetro  $a_0$ ) se pueden determinar a partir de la posición de la reflexión de difracción principal.

#### **2.4.3.3 SEM/TEM**

La microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) complementan el análisis de propiedades texturales al proporcionar imágenes de alta resolución de la morfología superficial el tamaño de partícula y la estructura interna de los sólidos a estudiar. La morfología, el tamaño de partícula, la distribución y la estructura interna de los materiales fue visualizada mediante las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio JEOL JEM-2100 Plus equipado con una pistola LaB6. Las muestras se suspendieron en etanol y luego se depositaron dos gotas sobre una rejilla de cobre. Las imágenes de campo brillante se obtuvieron bajo un voltaje de aceleración de 200 kV. Las imágenes SEM se obtuvieron con un microscopio Zeiss Scanning Electron equipado con un emisor de campo Schottky, modelo CrossBeam 350. Las observaciones superficiales se realizaron en modo de imagen de electrones secundarios utilizando un voltaje de aceleración de 2,0 kV.

#### **2.4.4 Acidez total**

##### **2.4.4.1 Titulación ácido base**

La acidez total de los sólidos fue determinada por titulación ácido-base mediante la neutralización de los sitios ácidos con la adición de una base estándar (NaOH 0.1 M) midiendo el volumen requerido para alcanzar el punto de equivalencia.

##### **2.4.4.2 Titulación potenciométrica**

La cantidad y fuerza de sitios ácidos se midió mediante titulación potenciométrica. Esta técnica se basa en la medición del potencial eléctrico durante la titulación con butilamina utilizando acetonitrilo como disolvente. El potencial eléctrico fue medido con un electrodo de LiCl saturado en etanol conectado a un Medidor de pH Metrohm 913. Para ello, se añaden 30 mg de sólido en 40 mL de acetonitrilo se suspenden hasta que alcance la estabilización del potencial. Entonces, bajo agitación constante se titula añadiendo una solución de butilamina 0,01M en acetonitrilo a una velocidad de 0,10 mL min<sup>-1</sup> mientras que el potencial se registra hasta que los valores alcanzan una meseta. El punto de equivalencia se determinó mediante un método de linealización de Grann modificado.

#### **2.4.4.3 Desorción a temperatura programada de piridina**

La acidez superficial de los sólidos fue determinada por desorción a temperatura programada con piridina como molécula sonda (Py-TPD). La técnica consiste en saturar la superficie del catalizador con piridina y luego desorberla mediante calentamiento controlado, registrando la señal de piridina mediante GC-FID. Los resultados permiten determinar la fuerza y la cantidad de sitios ácidos. Cada muestra de material (0.05 g) fue colocado en un vial cerrado para saturarlo con piridina durante 12 h; luego se retira el sólido del vial y se elimina el exceso de piridina por evaporación a temperatura ambiente bajo campana de extracción. La muestra se cargó en un reactor de cuarzo, se colocó bajo flujo de nitrógeno de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  y se calentó hasta  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora para desorber la piridina fisisorbida. Finalmente, la temperatura del horno se elevó hasta  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  mientras la cantidad de piridina desorbida fue cuantificada en un GC con un detector FID.

#### **2.4.5 Hidrofobicidad/hidrofilicidad**

##### **2.4.5.1 Angulo de contacto**

El carácter hidrofóbico superficial de los sólidos preparados y su afinidad por líquidos polares o apolares se evaluó midiendo el ángulo de contacto estático (CA) al depositar una gota de agua sobre la superficie de una película de material. El ángulo formado entre la gota y el sólido refleja el grado de hidrofobicidad o hidrofilicidad. Para ello se colocó una fina película de catalizador sobre un sustrato de vidrio. Luego se colocaron gotas de agua destilada ( $10 \text{ } \mu\text{L}$ ) sobre la superficie de la película y se determinaron los ángulos de contacto utilizando el método LBADSA implementando el software ImageJ. El ángulo de contacto promedio fue calculado a partir de tres mediciones independientes.

## 2.5 Evaluación de la actividad catalítica

A continuación, se describen los equipos de reacción empleados para la evaluación de los catalizadores. En conjunto con la descripción del test catalítico estándar y los estudios preliminares realizados para definir intervalos de operación adecuados, que permitan llevar a cabo un análisis científicamente válido y factible.

### 2.5.1 Equipos de reacción

Para la evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores propuestos se utilizaron dos sistemas de reacción: Un reactor discontinuo agitado *batch* y un reactor tubular de lecho fijo que opera con flujo de alimentación continua.

#### 2.5.1.1 Evaluación catalítica en reactor *batch*

La primera selección de catalizadores se realizó mediante la utilización de un reactor tipo *Parr*, consistente en un recipiente cilíndrico con junta y tapa de cierre, de acero inoxidable 316L, con agitador central de velocidad regulable y sistema de presurización mediante un sistema de válvulas y sistema de calefacción mediante un horno eléctrico, regulado mediante un controlador de temperatura. El sistema permite medir en forma continua la temperatura, presión y velocidad de agitación del *batch*. El recipiente cilíndrico tiene 4 cm de diámetro interior y una altura de 10 cm. Esto permite trabajar con un volumen máximo de solución de 80 cm<sup>3</sup> y mínimo de 20 cm<sup>3</sup>. Debido al espesor de paredes y a su diseño puede trabajar a presiones máximas de 60 bar y agitación variable de 0 a 8000 rpm. La Figura 2.24 muestra el sistema de reacción discontinuo empleado en la evaluación catalítica.

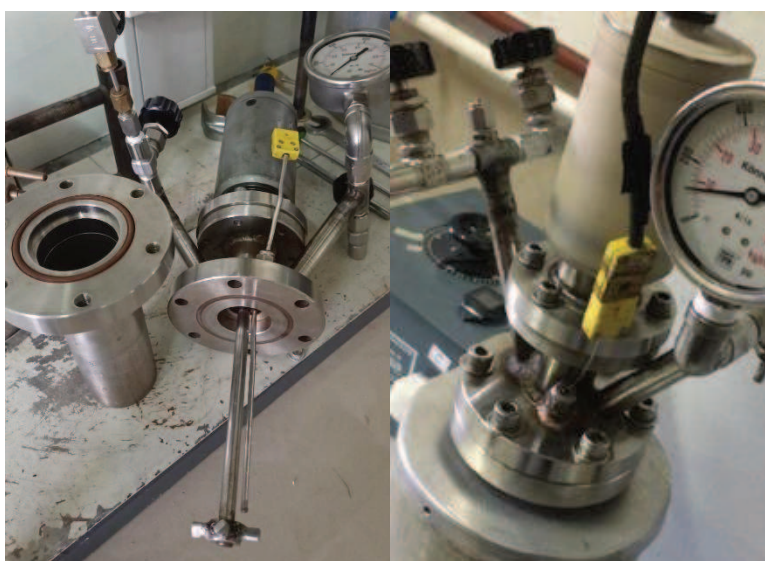


Figura 2.24 Sistema de reacción *Batch*

En un experimento estándar se carga el reactor con un volumen ( $V$ ) de solución en la que irá disuelto el reactivo y suspendida una masa ( $W$ ) del catalizador a evaluar. Se cierra y comprueba la estanqueidad del sistema, se presuriza a la presión ( $P$ ) con  $N_2$ , luego se inicia la agitación del sistema y comienza el calentamiento del horno hasta alcanzar la temperatura de reacción ( $T$ ). Alcanzada la temperatura de reacción se toma como tiempo cero de reacción y se comienza a contabilizar el tiempo. El sistema permanece isotérmico durante el tiempo de reacción previamente fijado para la reacción. Al finalizar el ensayo, se enfría el reactor con agua para detener la reacción, se despresurizó el reactor y se filtró el líquido para retirar el catalizador sólido y coleccionar la muestra del producto líquido

### 2.5.1.2 Evaluación catalítica en reactor tubular de lecho fijo en flujo continuo

Los ensayos catalíticos en el reactor de lecho fijo en régimen continuo se realizaron en un reactor tubular SS-316 de 8 mm de diámetro y 200 mm longitud. El catalizador fue molido y tamizado hasta alcanzar un tamaño de 35-80 *mesh* y se colocó en la zona isotérmica del reactor entre dos lechos de CSi (20-35 *mesh*). La masa de catalizador, el tamaño de partícula y los caudales del sustrato se seleccionaron para garantizar que las mediciones cinéticas están bajo control químico y no se ven afectadas por limitaciones de transferencia de calor y masa. El sistema de reacción y la configuración interna del reactor se muestran en la Figura 2.25.

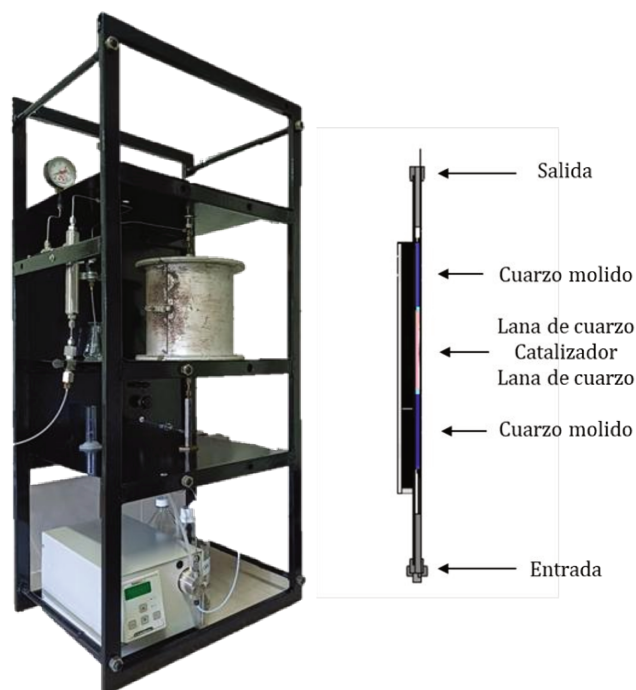


Figura 2.25 Sistema de reacción en continuo y configuración interna del reactor tubular

En un experimento típico, se cargó una masa ( $W$ ) de catalizador en el reactor en disposición vertical. Luego se inundó el lecho de catalizador con la solución que lleva disuelto el reactivo por ejemplo fructosa ( $45 \text{ g L}^{-1}$ ) en etanol/agua ( $9:1 \text{ v/v}$ ) a temperatura ambiente y presión atmosférica. El reactor se presurizó con  $\text{N}_2$  a 10 bar, manteniendo un flujo de arrastre de  $3 \text{ mL min}^{-1}$  manteniendo la presión usando una válvula de regulación a contrapresión. Una vez estabilizada la presión, la temperatura de reacción se ajustó al valor deseado mediante un horno eléctrico en donde el reactor es colocado y es comandado mediante un controlador de temperatura. Cuando la temperatura alcanzó el valor deseado, se ajustó el caudal de alimentación de la solución de los reactivos, ingresando hacia el reactor en flujo ascendente, utilizando una bomba de HPLC con una tasa de alimentación constante para cada experimento. El caudal de alimentación fue fijado para poder operar el reactor con una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de  $0.25$  a  $4.5 \text{ h}^{-1}$ . Y finalmente, el tiempo de acumulación de la muestra líquida se fijó en  $0.5 \text{ h}$ . En la Figura N° 2.26 se muestra el diagrama de flujo del sistema de reacción diseñado y construido en el laboratorio para la evaluación catalítica.

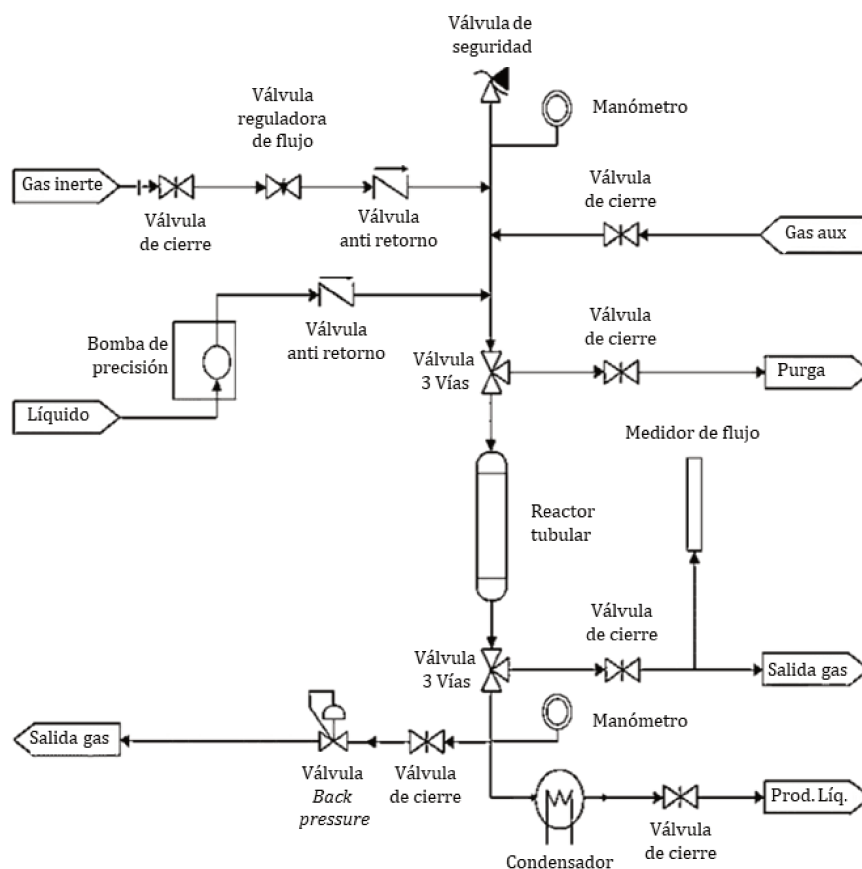


Figura 2.26 Esquema del sistema del sistema de reacción del reactor de lecho fijo.

Para adaptar los parámetros de reacción en flujo continuo, a la operación discontinua con el sistema *batch* y poder comparar los resultados se definió un tiempo de residencia en *batch* entre 0.5 y 4.5 h<sup>-1</sup>, calculado como:

$$W/V = \frac{V_{\text{solución}} (L) \times [\text{Sustrato}] (g L^{-1})}{m_{\text{cat}} (g) \times \text{tiempo} (h)} = [h^{-1}] \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Para la reacción objetivo en un reactor tubular continuo de lecho fijo (RFC) se cargó una masa *W* de catalizador y se alimentó la solución de reactivo disuelta en alcohol/agua, variando el caudal de la solución. La velocidad espacial *WHSV* para cada ensayo se define como:

$$WHSV = \frac{Q_{\text{Alimentación}} (L h^{-1}) \times [\text{Sustrato}] (g L^{-1})}{\text{Masa de catalizador} (g)} = [h^{-1}] \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Como primera evaluación y selección del *WHSV* con los mejores catalizadores, el tiempo de los experimentos (*TOS time on stream*) se fijó en 6.5 h, y luego para las pruebas de estabilidad a las mejores condiciones de *WHSV*, el *TOS* fue incrementado hasta 16 h. Una vez terminadas las pruebas, la secuencia de parada del equipo consistió en interrumpir el calentamiento del reactor, purgar la mezcla de reacción del reactor, despresurizar y barrer con N<sub>2</sub> hasta que alcanzar temperatura y presión atmosféricas. Finalmente, el catalizador usado y secado está listo para su descarga y caracterización posterior.

### 2.5.2 Ensayos en blanco

En el reactor *batch* se realizaron ensayos en ausencia de catalizador, con el fin de evaluar posibles contribuciones de reacción en fase homogénea asociadas a efectos térmicos. De manera complementaria, en el reactor continuo se efectuaron ensayos con un lecho de cuarzo inerte, sin catalizador, para verificar el comportamiento fluidodinámico del sistema bajo condiciones representativas. Esta verificación típica en estudios catalíticos, permite asegurar que los productos de reacción se forman efectivamente por catálisis heterogénea.

### 2.5.3 Estudios de transferencia de materia

Los estudios de reactividad de los catalizadores deben realizarse en condiciones en las cuales las limitaciones difusionales no existan o sean despreciables. En catálisis heterogénea los procesos de difusión, pueden controlar la velocidad de reacción, independientemente de cual sea la reactividad de los centros activos. Por ello es necesario determinar las condiciones experimentales adecuadas y verificar con criterios numéricos, si las condiciones operativas permiten garantizar la ausencia de control difusivo.

En este sentido para garantizar control químico, se deben evitar problemas de difusión de reactantes desde el medio de reacción a la superficie del sólido a través de la interfase líquido-sólido (difusión externa) y hacia los centros activos en el interior de los poros del catalizador y viceversa (difusión interna)

### 2.5.3.1 Difusión externa

Para asegurar ausencia de limitaciones difusionales externas se realizaron diferentes experimentos dependiendo del tipo de reactor utilizado. En el reactor *batch* discontinuo, se realizó una medida de reactividad utilizando un catalizador con tamaño de partícula ajustado a 35-80 *mesh*, observando la variación de la conversión para diferentes velocidades de agitación. Al aumentar la velocidad de agitación disminuye el espesor de la capa límite líquido/sólido y por lo tanto los problemas de difusión para alcanzar la boca de los poros. En el reactor tubular continuo, los experimentos se llevan a cabo manteniendo la velocidad espacial, variando la masa de catalizador o variando el caudal de alimentación de reactivos.

Los experimentos realizados en nuestro caso determinaron que una velocidad mínima de 800 rpm era suficiente para evitar problemas difusivos externas en el reactor agitado y no se observaron cambios de reactividad en el reactor tubular continuo con cargas de catalizador superiores a 0.25 g.

### 2.5.3.2 Difusión interna

El tamaño de partícula tanto en reactor *batch* como en reactor tubular continuo es crítico para limitar problemas de difusión interna en catalizadores sólidos. A su vez en un lecho empacado condiciona la pérdida de carga en el reactor y en un tanque agitado condiciona la suspensión del catalizador sólido en el medio de reacción. Partículas grandes de catalizador disminuyen la pérdida de carga en un lecho empacado, dificultan mantener en suspensión un lecho agitado y aumentan los riesgos de limitaciones de difusión interna ya que se incrementa el camino desde la boca de los poros hasta los centros activos. Por otro lado, partículas pequeñas no presentan riesgos de limitaciones difusionales internas, pero incrementan la pérdida de carga en lechos empacados y los problemas de filtración para separación del catalizador concluida la reacción. Normalmente se trabaja al límite, es decir, con el mayor tamaño de partícula posible para el cual no existan problemas de difusión interna en la misma.

Para determinar el tamaño de partícula apropiado se realizaron experimentos en condiciones de reacción previamente definidas, utilizando diferentes intervalos de tamaño de

partículas. La respuesta catalítica muestra resultados semejantes en los lotes más pequeños. Y cuando el fenómeno difusivo comienza a prevalecer, la conversión disminuye. En nuestro caso se determinó que un tamaño de partícula de 35-80 *mesh* era adecuado para todos los experimentos realizados.

### 2.5.3.3 Evaluación de efectos de transferencia de materia en reactor *batch*

Con el objetivo de evaluar la relevancia de las resistencias difusionales internas, Weisz y Prater propusieron un criterio adimensional que permite estimar, de manera consistente si la reacción ocurre bajo control químico o si está influenciada por limitaciones de difusión en el interior de la partícula catalítica. Por lo tanto, el criterio de Weisz-Prater ( $C_{WP}$ ) relaciona la velocidad de reacción observada con las propiedades geométricas de la partícula y la capacidad difusiva del sistema, y se expresa como:

$$C_{WP} = \frac{r_{obs} * r_p^2}{C_{A,S} * D_{ef}} = (adim) \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Donde  $r_{obs}$  es la velocidad de reacción observada por unidad de volumen de catalizador ( $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $r_p$  es el radio característico de partícula (cm),  $C_{A,S}$  es la concentración del reactivo en la superficie del catalizador ( $\text{mol L}^{-1}$ ) y  $D_{ef}$  es la difusividad efectiva del reactivo dentro de los poros ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

El número de Weisz-Prater permite una interpretación cualitativa del régimen de control del proceso. Valores de  $C_{WP} \ll 0.3$  indican que las resistencias difusionales internas son despreciables y que la reacción se encuentra bajo control químico. En cambio, valores cercanos a la unidad ( $C_{WP} \sim 1$ ) sugieren que la difusión interna comienza a ser relevante, mientras que valores mucho mayores que uno ( $C_{WP} \gg 1$ ) son indicativos de un régimen dominado por limitaciones difusionales internas. El uso del criterio es particularmente relevante en sistemas de reacción en fase líquida, donde la difusividad molecular suelen ser de varios ordenes de magnitud menores que en fase gaseosa, incrementando la probabilidad de limitaciones por difusión interna. En este contexto, la determinación de efectos de transferencia de materia constituye una etapa indispensable para validar la naturaleza intrínseca de la respuesta catalítica, los parámetros cinéticos obtenidos y asegurar la correcta comparación entre diferentes catalizadores en función de los resultados bajo estricto control químico.

La velocidad de reacción determinada experimentalmente corresponde a una velocidad observada o aparente ( $r_{obs}$ ) la cual resulta de la combinación de la cinética intrínseca y de los

fenómenos de transferencia de materia asociados al sistema. Para una reacción de primer orden respecto al reactivo A, (en este caso fructosa) la velocidad de reacción observada puede expresarse como.

$$r_{obs} = k_{i\ app} * C_{A,S} = (mol\ L^{-1}\ s^{-1}) \quad \text{Ec. (2.4)}$$

Donde  $k_{i\ app}$  es la constante cinética aparente asociada al consumo del fructosa y  $C_{A,S}$  describe la concentración de la fructosa en la superficie del catalizador. En este contexto la constante  $k_{i\ app}$ , se obtiene directamente de resultados experimentales, en este caso del modelo cinético propuesto, y describe la reacción de deshidratación de fructosa, siendo representativa de la etapa química limitante bajo control cinético. Dado que el criterio de Weisz-Prater requiere que la  $r_{obs}$  se exprese por unidad de volumen de catalizador, la velocidad observada debe normalizarse adecuadamente. En consecuencia, se expresa como:

$$r_{obs} = k_{i\ app} * C_{A,S} * \left(\frac{V_{sol}}{V_{cat}}\right) = (mol\ L_{cat}^{-1}\ s^{-1}) \quad \text{Ec. (2.5)}$$

Donde  $V_{sol}$  representa el volumen de mezcla reaccionante y  $V_{cat}$  representa el volumen de catalizador empleado determinado por la masa y la densidad aparente del sólido. Esta normalización permite comparar de manera consistente la actividad catalítica y evaluar la relevancia de las resistencias difusionales internas.

Con respecto a la determinación del  $C_{A,S}$ , para aplicar el criterio se considera que la película externa no ofrece resistencia a la difusión y se asume que la concentración del reactivo en la superficie del catalizador a tiempo ( $t = 0$ ), es igual a la concentración inicial en el seno del fluido, es decir:  $C_{A,S} = C_{A,S(t=0)} = C_{A,bulk}$ . En este escenario los efectos de limitación por difusión interna son críticos porque representa el máximo gradiente de concentración entre el *bulk* y el *film* catalítico. Esta hipótesis permite estimar un valor máximo del número de Weisz-Prater, asegurando que, si bajo estas condiciones no se detectan limitaciones difusionales internas, el sistema puede considerarse bajo control químico. En ese caso si  $C_{A,S} = C_{A,S(t=0)} = C_{A,Bulk}$ , entonces se simplifican los términos de  $C_{A,S}$  en la Ec. 2.3, y resulta una expresión tal que:

$$C_{WP} = \frac{r_{obs} * r_p^2}{C_{A,S} * D_{ef}} = \frac{k_{i\ app} * C_{A,S} * r_p^2}{C_{A,S} * D_{ef}} = \frac{k_{i\ app} * r_p^2}{D_{ef}} = (adim) \quad \text{Ec. (2.6)}$$

En catalizadores porosos, el transporte de reactivos desde la superficie externa de la partícula hacia el interior de los poros ocurre mediante difusión a través de una red porosa compleja. En este contexto la difusividad que gobierna el transporte interno no corresponde a la difusividad molecular en el seno del fluido, sino a la difusividad efectiva ( $D_{ef}$ ) que incorpora

los efectos estructurales propios del sólido. La difusividad efectiva representa una propiedad macroscópica del sólido poroso y depende tanto de las propiedades del fluido como de la geometría interna del material. En particular, considera la reducción del área disponible para la difusión, así como el aumento en la longitud efectiva del camino difusional debido a la tortuosidad de los poros. Para sistemas catalíticos mesoporosos en fase líquida, la difusividad efectiva puede expresarse mediante la relación:

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon}{\tau} * D_{AB} = (cm^2 s^{-1}) \quad \text{Ec. (2.7)}$$

Donde  $\varepsilon$  es la porosidad del sólido,  $\tau$  es la tortuosidad del sistema y  $D_{AB}$  es la difusividad molecular del soluto A (fructosa) en el líquido B (mezcla etanol/agua). Esta expresión asume que el transporte difusional ocurre predominantemente en régimen molecular y que los efectos de difusión *Knudsen* son despreciables, lo cual es consistente con el tamaño de poro característico de los materiales mesoporosos estudiados. En la Tabla 1.1 se reportan los parámetros característicos de los materiales mesoporosos utilizados.

Tabla 1.1 Parámetros característicos de los materiales mesoporosos utilizados

Material	( $\varepsilon$ ) Porosidad (adim)	( $\tau$ ) Tortuosidad (adim)	( $r_p$ ) Radio de partícula ( $\mu\text{m}$ )
SBA-15	0.55-0.65	2.0-3.0	4.0-10.0
FDU-12	0.60-0.66	2.0-2.5	1.8-4.2
KIT-6	0.60-0.70	5.0-10.0	1.0-5.0

Para integrar los parámetros de reacción con la geometría de los catalizadores, además se considera el radio de partícula ( $r_p$ ) como la longitud característica de difusión. Es importante destacar que los catalizadores fueron inicialmente tamizados a un tamaño de 35-80 *mesh*, pero tras la funcionalización con grupos sulfónicos no se realizó un nuevo control granulométrico, observándose sólidos con granulometría fina, en consecuencia, el tamaño de partícula efectivo durante reacción puede diferir del *mesh* inicial, por lo que se emplearon valores reportados en bibliografía para materiales análogos determinados por *scattering* de tamaño de partículas.

La difusividad molecular definida como  $D_{AB}$  describe el transporte del soluto A (fructosa) en el líquido B (etanol/agua). En sistemas líquidos esta propiedad depende fundamentalmente de la temperatura, la viscosidad del solvente y del tamaño molecular del soluto. La difusividad molecular de la fructosa en la mezcla etanol/agua se estimó utilizando la ecuación de Wilke-Chang, ampliamente empleada para la estimación de coeficientes de difusión de solutos no electrolitos en soluciones líquidas diluidas:

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} * \frac{(\phi * M_B)^{\frac{1}{2}} * T}{\eta * V_A^{0.6}} = (cm^2 s^{-1}) \quad \text{Ec. (2.8)}$$

Donde  $\phi$  es el factor de asociación del solvente,  $M_B$  es la masa molar del solvente ( $g \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura (K),  $\eta$  es la viscosidad dinámica del solvente (cP) y  $V_A$  es el volumen molar del soluto en su punto de ebullición ( $cm^3 \text{ mol}$ ). La ecuación de Wilke-Chang resulta particularmente adecuada para el sistema en fase líquida debido a su simplicidad y capacidad para describir la difusión de compuestos orgánicos polares, como la fructosa, en mezclas de alcohol y agua. El valor de  $D_{A,B}$  obtenido es la base para el cálculo de la difusividad efectiva en el interior del catalizador. La Tabla 1.2 muestra los valores utilizados para calcular la difusividad molecular ( $D_{AB}$ ) de la fructosa (A) en la solución etanol/agua (9:1 v/v) (B).

Tabla 1.2 Parámetros de difusividad del sistema: Fructosa disuelta etanol/agua

Factor de asociación $\phi$ (adim)	1.6
Masa molar del solvente $M_B$ ( $g \text{ mol}^{-1}$ )	43.2
Viscosidad del solvente $\eta$ (mPa S)	1.2
Volumen molar del soluto ( $cm^3 \text{ mol}$ )	177.6
Temperatura (K)	298

En la Tabla 1.3 se muestran los valores obtenidos para la difusividad molar  $D_{A,B}$  del sistema de reacción: fructosa en etanol/agua (9:1 v/v), así como los valores determinados de la difusividad efectiva que corrige la difusividad molar  $D_{A,B}$ , según las propiedades de cada sistema catalítico. Los valores de difusividad molecular de la fructosa en etanol/agua, estimados mediante la ecuación de Wilke-Chang, se encuentran en el orden de  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , lo cual es consistente con valores esperados y reportados en la literatura para azúcares y compuestos polares de alto peso molecular difundiendo en medios líquidos de viscosidad moderada. La magnitud relativamente baja de  $D_{AB}$  refleja principalmente el efecto del tamaño molecular de la fructosa sobre la difusividad y la naturaleza asociada del solvente.

Tabla 1.3 Difusividad molecular Fructosa/(etanol/agua) y difusividad efectiva para los catalizadores evaluados

Difusividad		( $cm^2 s^{-1}$ )
( $D_{A,B}$ ) Difusividad molecular	Fructosa en etanol/agua	6.97E-06
( $D_{ef}$ ) Difusividad efectiva	SBA-15	1.67E-06
	FDU-12	1.95E-06
	KIT-6	6.04E-07

Al incorporar los efectos estructurales de los catalizadores mesoporosos a través de la porosidad y la tortuosidad, los valores de difusividad efectiva resultan menores que los correspondientes valores de difusividad molecular. La reducción observada es atribuida a la

limitación geométrica impuesta por la red de poros y al incremento en la longitud efectiva del camino difusional dentro del sólido. Asimismo, las diferencias en la  $D_{ef}$  entre los distintos catalizadores reflejan las variaciones en sus propiedades texturales. En particular, materiales con mayor tortuosidad efectiva como la KIT-6 y la FDU-12 en comparación con la SBA-15 presentan valores de  $D_{ef}$  más bajos, aun cuando la porosidad global sea comparable, dejando en evidencia la importancia de la conectividad y geometría interna del sistema poroso en el transporte intrapartícula.

Finalmente, aplicando el criterio de Weisz-Prater (Ec. 2.3) para cada catalizador y condición evaluada, los números calculados de  $C_{WP}$  resultaron ser del orden de  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  (reportados en Tabla 6.4 del capítulo VI) y en consecuencia  $C_{WP} \ll 0.03$ . Esto indica que la velocidad de reacción observada no está limitada por difusión intrapartícula, confirmando que el régimen de operación corresponde a control químico, y que los resultados obtenidos reflejan adecuadamente la actividad catalítica de cada sólido bajo las condiciones evaluadas.

#### 2.5.3.4 Evaluación de efectos de transferencia de materia en reactor continuo

Para verificar la ausencia de limitaciones difusionales o térmicas que puedan enmascarar el control químico en el reactor de flujo continuo y garantizar la validez de los resultados. Como primera aproximación se aplicaron criterios geométricos prácticos para estimar la relevancia de fenómenos de transferencia externa de calor y masa en reactores de lecho empacado. Según propone Dehkordi, la relación entre las dimensiones del lecho y el tamaño de partícula permite establecer condiciones bajo las cuales las resistencias externas pueden considerarse despreciables, sean ( $d_l$ ) el diámetro del lecho, ( $d_p$ ) el diámetro de partícula y ( $a_l$ ) la altura del lecho, se plantean los siguientes criterios:

(i) Si el lecho es al menos 10 veces más ancho que las partículas, se considera que los efectos de transferencia de masa externa (gradientes de concentración por canalización) son despreciables. Esto implica que el flujo alrededor de las partículas es suficientemente uniforme.

$$\frac{d_l}{d_p} > 10 \Rightarrow \text{Transferencia de masa externa despreciable} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

(ii) Si el lecho es al menos 50 veces más largo que el tamaño de partícula, se considera que los efectos de transferencia de calor (gradientes de temperatura por dispersión axial) son despreciables. Esto asegura que el perfil de temperatura se estabiliza y que el lecho se comporta como un reactor ideal.

$$\frac{a_l}{d_p} > 50 \Rightarrow \text{Transferencia de calor externa despreciable} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

Cuando estas relaciones se cumplen, se puede asumir que los gradientes de concentración y temperatura en la interfase fluido-sólido son insignificantes, lo que permite centrar el análisis en las resistencias por difusión interna y gradientes térmicos dentro de las partículas. En la Tabla 1.4 se muestran los parámetros físicos y geométricos del lecho catalítico en función de la masa de catalizador que conforma el lecho empacado dentro del reactor tubular de 7 mm de diámetro interno.

Tabla 1.4 Parámetros físicos y geométricos del lecho catalítico

Catalizador	Dp (mm)	$\rho$ aparente (g mL <sup>-1</sup> )	m <sub>cat</sub> (g)	V <sub>lecho</sub> (mL)	a <sub>lecho</sub> (mm)
SBA-15	0.0070	0.3130	0.36	1.15	29.89
FDU-12	0.0036	0.2319	0.36	1.55	40.34
KIT-6	0.0030	0.3007	0.36	1.20	31.11

Para la determinación de las resistencias de transferencia internas, se plantea el uso del número de Weisz-Prater, en este caso la velocidad de reacción  $r_{obs}$  se determinó como el flujo molar de fructosa (A) convertida por unidad de volumen de catalizador según la expresión:

$$r_{obs} = \frac{F_{A0} * X_F}{V_{cat}} = (\text{mol s}^{-1} \text{L}^{-1}) \quad \text{Ec. (2.11)}$$

Aplicando el criterio de Weisz-Prater, para los catalizadores evaluados en el reactor tubular de flujo continuo se verifican las ausencias de limitaciones difusivas internas. En la Tabla 4.11 del capítulo IV, y en la Tabla 5.4 del capítulo V, se muestran los resultados de  $C_{WP}$  obtenidos para cada catalizador a cada condición evaluada. De manera general se determinó que todos los valores de  $C_{WP}$  resultaron del orden de  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$ , respecto a todos los ensayos realizados con los catalizadores SBA-15, FDU-12 y KIT-6, como  $C_{WP} \ll 0.03$ , se confirma que el comportamiento catalítico observado no está limitado por difusión intra partícula y el régimen de operación del reactor continuo corresponde a control químico.

Es importante destacar que al variar el caudal de alimentación para modificar el WHSV se observó que los valores del criterio de Weisz-Prater aumentan con el WHSV para todos los catalizadores empleados como era de esperarse, confirmando que al incrementar el caudal y reducir el tiempo de contacto, la reacción es más propensa a sufrir limitaciones por fenómenos de difusión interna; sin embargo, el efecto no es significativo y el régimen de operación se mantiene en control químico, validando la respuesta catalítica observada para cada catalizador.

### 2.5.4 Ensayos de reproducibilidad

Los ensayos de reproducibilidad se realizaron para determinar el grado de confianza de los resultados experimentales tanto en preparación de diferentes lotes como en pruebas de reactividad catalítica. Estos ensayos se llevan a cabo con el mismo catalizador o con diferentes lotes de un mismo catalizador, en idénticas condiciones de reacción. En todos los casos evaluados las diferencias de reactividad en cuanto a conversión y selectividad en reacción no difirieron en más de un 5% lo cual se considera aceptable y se toma como error experimental de la metodología empleada.

### 2.5.5 Estabilidad de catalizadores

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores con mejor desempeño catalítico, como primera aproximación en reactor *batch* se realizaron experimentos para determinar el número de ciclos que puede soportar un catalizador después de mantenerlo 3 h en reacción, solamente separándolo de los productos de reacción e incorporando una nueva carga de reactivos al reactor. Adicionalmente, los mejores catalizadores fueron evaluados en el reactor tubular de flujo continuo mediante ensayos de larga duración (16 h). Los resultados se muestran en los capítulos siguientes en este trabajo. Si bien el objetivo específico de esta tesis consiste en estudiar la estabilidad de los catalizadores, no se realizaron experimentos con etapas de desactivación acelerada.

## 2.6 Análisis de productos de reacción

### 2.6.1 Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución es una técnica analítica utilizada para la separación, identificación y cuantificación de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos en fase líquida. El principio fundamental de esta técnica está basado en la distribución diferencial de los analitos en una fase estacionaria contenida en una columna y una fase móvil que fluye a través de ella. Esta diferencia en la afinidad de cada compuesto por ambas fases determina su tiempo de retención, produciendo así el efecto de separación efectiva.

En este trabajo los productos líquidos se analizaron utilizando un HPLC de *YL Instruments*, modelo YL9100 (Figura 2.27), equipado con una columna Aminex HPX-87H y detector UV. Esta configuración es específica para la separación de compuestos polares como azúcares, ácidos orgánicos y derivados furánicos mediante un mecanismo de exclusión iónica, en donde la separación se basa en el grado de ionización, el tamaño molecular y la polaridad de los compuestos químicos presentes en la muestra a analizar.



Figura 2.27 Cromatógrafo líquido de alto desempeño HPLC (YL9100)

La fase estacionaria correspondiente a la columna Aminex HPX-87H está empacada con una resina sulfonada de poliestireno-divinilbenceno en forma protónica  $H^+$  altamente polar. En este tipo de columna, los analitos se separan principalmente por su tamaño molecular y grado de ionización, más que por interacciones hidrofóbicas. Como fase móvil se utilizó una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.005 M. que proporciona un medio ácido constante y favorece la protonación de los grupos funcionales de los analitos, mejorando la resolución de las especies involucradas en el análisis. El caudal de operación se mantuvo constante en  $0.65 \text{ mL min}^{-1}$  y la temperatura de la columna se fijó en  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas condiciones fueron optimizadas para favorecer la cinética de la separación y reducir la viscosidad del eluyente.

El sistema de detección UV se configuró con dos longitudes de onda: el canal I a 190 nm para la detección de compuestos altamente polares y no conjugados como fructosa, glucosa, ácido fórmico, etil formiato y ácido levulínico y el canal II a 284 nm para la detección de compuestos con estructuras aromáticas o conjugadas como el hidroximetilfurfural, etil levulinato, etoximetilfurfural y por último el isopropoximetilfurfural. Esta selección espectral se basa en los máximos de absorción característicos para cada grupo funcional permitiendo una cuantificación precisa y selectiva.

### 2.6.2 Cromatografía de gases (GC)

En un experimento estándar, la fase gaseosa generada durante la reacción se analizó mediante cromatografía gaseosa con un detector de conductividad térmica (GC-TCD).

Utilizando un equipo Shimadzu GC-8A equipado con una columna *Micropack ShinCarbon Restek*, esta columna está diseñada específicamente para separar gases y compuestos ligeros, permite una resolución eficiente de especies como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y otros productos orgánicos volátiles generados durante descomposición térmica o reacciones secundarias.

Para incrementar la sensibilidad de la medida en la detección de trazas de CO<sub>2</sub>, se utilizó adicionalmente un reactor metanador externo acoplado a un detector de ionización a la llama (FID). Este sistema convierte los óxidos de carbono en metano mediante reacción catalítica con H<sub>2</sub>, permitiendo su cuantificación indirecta con mayor sensibilidad a través del detector. Esta estrategia se utiliza cuando se necesita un ajuste fino en el balance de carbono.

Para el ajuste del balance de carbono, se consideró únicamente el carbono proveniente de la fructosa inicial utilizada como reactivo, excluyendo el aporte del etanol utilizado como reactivo y medio de reacción en la síntesis de EMF. Esta decisión permite evaluar con mayor precisión la eficiencia en la conversión de fructosa y la formación de subproductos gaseosos y sólidos. Adicionalmente, para el cálculo del balance de carbono, la acumulación de residuos carbonosos no volátiles, comúnmente denominados huminas, fue verificada mediante análisis termo gravimétrico TGA-DTG.

### 2.6.3 Identificación de compuestos mediante espectrometría de masas (GC-MS)

La cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS) es una técnica analítica de alta sensibilidad y resolución utilizada para identificar y cuantificar compuestos desconocidos considerados productos de reacción o trazas que no pueden ser detectados a través de los análisis de productos líquidos por HPLC. Su funcionamiento se basa en dos principios complementarios, la separación de analitos por cromatografía gaseosa y la identificación estructural de compuestos desconocidos en una muestra compleja mediante espectroscopia de masas.

En este trabajo, con el objetivo de identificar productos de reacción presentes en trazas observados durante los experimentos de evaluación catalítica, para analizar las muestras líquidas se empleó un sistema *Shimadzu GCMS-QP2020NX* (Figura 2.28), equipado con una columna capilar HP-5. Esta columna está recubierta con una fase estacionaria de polidimetilsiloxano (5% fenil), lo que la convierte en una columna de polaridad intermedia adecuada para la separación de compuestos orgánicos de distinta naturaleza, incluyendo derivados furánicos, ésteres, aldehídos y ácidos orgánicos volátiles.

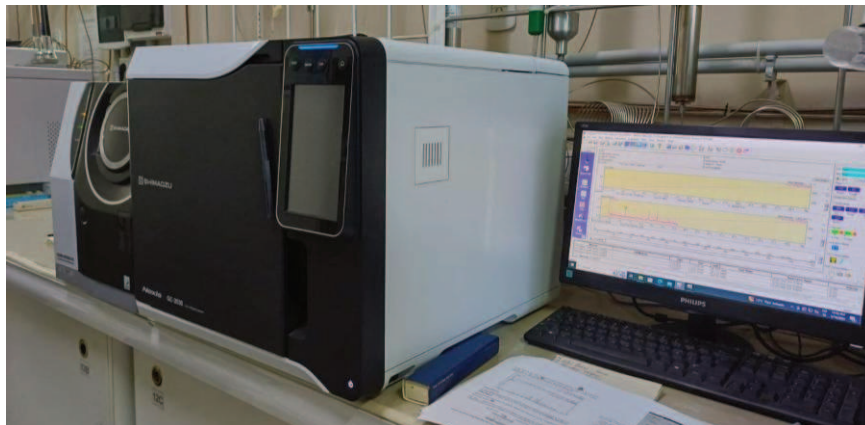


Figura 2.28 Cromatógrafo de gases Shimadzu GCMS-QP2020NX

Luego de la separación en la columna del GC, los analitos ingresan al espectrómetro de masas, donde son ionizados mediante impacto electrónico generando fragmentos cargados que son acelerados y separados según su relación masa/carga ( $m/z$ ) en un analizador de tipo cuadrupolo. El detector registra la intensidad de cada ion, generando un espectro de masas característico para cada compuesto. Este espectro puede compararse con una biblioteca para el análisis cualitativo que permite la identificación de los compuestos presentes.

#### 2.6.4 Cálculos típicos

Los parámetros que se tomaron en cuenta para determinar el desempeño catalítico fueron: La conversión de fructosa ( $X_F$ ), los rendimientos de productos líquidos ( $Y_i$ ), las selectividades ( $S_i$ ), la tasa de producción en reactor discontinuo ( $P_i$ ), la tasa de producción específica en reactor de flujo continuo ( $R_i$ ) y el balance de carbono (CB), cada uno de estos parámetros se calcularon empleando las siguientes ecuaciones:

La conversión indica que cantidad de sustrato inicial ha reaccionado durante el proceso, se calcula como la diferencia entre la masa inicial del sustrato alimentada y su masa remanente en los productos de reacción medida al finalizar cada ensayo. Este parámetro permite evaluar la eficiencia global del sistema catalítico en términos de consumo de reactivos.

$$X_S(\%) = \frac{(masa_{Sustrato}^{inicial} - masa_{Sustrato}^{final})}{masa_{Sustrato}^{inicial}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.12)}$$

El rendimiento a productos líquidos es un parámetro que cuantifica la fracción de sustrato que se transforma en un producto específico “i” identificado y medido en fase líquida,

es un parámetro clave ya que está relacionado con la efectividad de la transformación química del sustrato (reactivo) hacia cada especie determinada.

$$Y_i (\%) = \frac{masa_i^{final}}{masa_{Sustrato}^{inicial}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.13)}$$

La selectividad indica la proporción de sustrato convertido que se dirige hacia un producto específico. Se calcula como el cociente entre el rendimiento del producto "i" y la conversión total del sustrato. Este parámetro es clave para evaluar la preferencia del sistema catalítico hacia rutas deseadas frente a reacciones secundarias.

$$S_i (\%) = \frac{Y_i}{X_{Sustrato}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.14)}$$

La tasa de producción específica en reactor discontinuo ( $P_i$ ) y en reactor de flujo continuo ( $R_i$ ) expresa la cantidad de producto "i" generado por unidad de sustrato alimentado por unidad de tiempo. Es específicamente útil para comparar condiciones operativas entre reactores discontinuos y continuos, ya que permite determinar la capacidad de producción en función del tiempo en cada régimen de operación.

$$P_i (\%) = \frac{masa\ producto_i^{final}}{masa_{Sustrato}^{inicial} \times Tiempo} \times 100 \quad \text{Ec. (2.15)}$$

$$R_i (\%) = \frac{flujo\ masico\ producto_i^{final}}{flujo\ masico\ alim_{Sustrato}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.16)}$$

El balance de carbono permite verificar la conservación de masa en el sistema, comparando la suma de las masas de productos compuestos por átomos de carbono obtenidos al finalizar la reacción con la masa inicial de sustrato alimentado. Un balance de carbono cercano a 100% indica que el carbono del sustrato ha sido recuperado mayormente en los productos cuantificados, mientras que desviaciones de ese valor, indicarían formación de subproductos no detectados (gases, polímeros, residuos insolubles).

$$CB (\%) = \frac{\sum masa^{final}}{masa_{Sustrato}^{inicial}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.17)}$$

Estas ecuaciones se aplican sobre los datos experimentales obtenidos mediante técnicas analíticas como la cromatografía (HPLC-UV, GC, GC-MS). La correcta interpretación de estos parámetros permite optimizar condiciones de reacción, evaluar la actividad y

selectividad de catalizadores y establecer comparaciones entre distintas rutas de conversión de sustratos, específicamente en este trabajo para estudiar procesos de transformación de carbohidratos provenientes de hidrólisis de biomasa lignocelulósica. En cada ecuación presentada cada sustrato “*i*” puede ser fructosa o 5-hidroximetilfurfural (HMF). Además cada producto “*i*” puede ser (HMF), 5-etoximetilfurfural (EMF), 5-isopropoximetilfurfural (IpMF), ácido fórmico (FA), etil formiato (EF), ácido levulínico (LA) o etil levulinato (EL).

- [1] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, G. Mendow, G.L. Pestana, N.S. Veizaga, J.M. Grau, Etherification of hydroxymethylfurfural with ethanol on mesoporous silica catalysts of regulated acidity to obtain ethoxymethylfurfural, a bio-additive for diésel. *Microp. and Mesop. Mat.* 343 (2022) 112145. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112145>
- [2] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, Furanic diesel additives via fructose alcoholysis in one-pot reactor using sulfonic/hydrophobic functionalized three-dimensional ordered mesoporous silica catalysts. *Microp. and Mesop. Mat.* 397 (2025) 113747. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113747>
- [3] N.S. Veizaga, G.L.M. Pestana Cartaya, M.F. Azcoaga Chort, J.M. Grau, V.I. Rodríguez, One-pot conversion of fructose to levulinic acid over hydrothermally treated carbon from rice husk: adjustment of operating parameters. *Research on Chemical Intermediates.* 51 (2025) 6739-6792. <https://doi.org/10.1007/s11164-025-05758-3>
- [4] G.W. Bodamer, R. Kunin, Behavior of Ion Exchange Resins in Solvents Other Than Water: Swelling and Exchange Characteristics. Rohm & Haas Co PA. *Industrial & Engineering Chemistry.* (1953) 44(9) 2002-2008. <https://doi.org/10.1021/IE50527A057>
- [5] E. Ramírez, R. Bringué, C. Fité, M. Iborra, J. Tejero, F. Cunill, Role of ion-exchange resins as catalyst in the reaction-network of transformation of biomass into biofuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 93(12) (2017) 3602-3613. <https://doi.org/10.1002/jctb.5352>
- [6] DuPont Water Solutions. Tech Fact: Ion Exchange Resins - Fundamentals of Ion Exchange. Form No. 45-D01462-en.
- [7] M. Hart, G. Fuller, D.R. Brown, J.A. Dale, S. Plant, Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins: acidities and catalytic activities in aqueous reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 182-183 (2002) 439-445. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00471-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00471-X)
- [8] P. Cyganowski, I. Polowczyk, D.V. Morales, F.B Urbano, L.B Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Synthetic strong base anion exchange resins: synthesis and sorption of Mo(VI) and V(V). *Polymer Bulletin.* 75 (2018) 729-746. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2065-4>
- [9] M.F. Ahmer, M.K. Uddin, Structure properties and industrial applications of anion exchange resins for the removal of electroactive nitrate ions from contaminated wáter. *RSC Advances.* 14 (2024) 33629-33648. <https://doi.org/10.1039/D4RA03871A>
- [10] V. Sánchez Escribano, G. Garbarino, E. Finocchio, G. Busca,  $\gamma$ -Alumina and Amorphous Silica-Alumina: Structural Features, Acid Sites and the Role of Adsorbed Water. *Topics in Catalysis.* 60 (2017) 1554-1564. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0838-5>
- [11] N.M Stuart, K. Sohlberg, The Microstructure of  $\gamma$ -Alumina. *Energies.* 14(20) (2021) 6472. <https://doi.org/10.3390/en14206472>
- [12] D. Kubička, O. Kikhtyanin, Opportunities for zeolites in biomass upgrading-Lessons from the refining and petrochemical industry. *Catalysis Today.* 243 (2015) 10-22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.043>

- [13] L. Hong, J. Zang, B. Li, G. Liu, Y. Wang, L. Wu, Research Progress on the Synthesis of Nanosized and Hierarchical Beta Zeolites. *Inorganics*. 11 (2023) 214. <https://doi.org/10.3390/inorganics11050214>
- [14] IZA Database of Zeolite Structures. BEA – Beta Framework Type. <https://www.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA>.
- [15] IZA Database of Zeolite Structures. MOR – Mordenite Framework Type. <https://www.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MOR>.
- [16] IZA Database of Zeolite Structures. FAU – Faujasite Framework Type. <https://www.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>.
- [17] IZA Database of Zeolite Structures. LTL – Linde Type L Framework Type. <https://www.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTL>.
- [18] F. Lugo-Del Ángel, R. Silva-Rodrigo, E. Espinosa-Sosa, E. Pulido-Barragán, Modelo estructural propuesto para el catalizador  $ZrO_2-SO_4-BaO$ . *Revista de Energía Química y Física*.3(7) (2016) 46–53.
- [19] M. Hino, M. Kurashige, H. Matsushige, K. Arata, The surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis. *Thermochimica. Acta*. 441 (2006) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.042>
- [20] F. Can, X. Courtois, D. Duprez, Tungsten-Based Catalysts for Environmental Applications. *Catalysts*. 11(6) (2021) 703. <https://doi.org/10.3390/catal11060703>
- [21] M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, D.I. Kir'yanov, A.S. Belyi, Active surface formation of tungstated zirconia catalysts for n-heptane isomerization. *Catalysis Today*. 329 (2019) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.036>
- [22] V. Chaudhary, S. Sharma, An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. *J. Porous Mater.* 24 (2016) 741–749. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0311-z>
- [23] N. Ganji, O. Pourshiani, W.R. Thiel, Periodic mesoporous organosilicas (PMOs): From synthesis strategies to applications. *Progress in Materials Science*. 125 (2022) 100896. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100896>
- [24] R.Ojeda-López, I. Pérez-Hermosillo, J.M. Esparza-Schulz, A. Cervantes-Urbe, A. Domínguez-Ortiz, SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. *Adsorption*. 21 (2015) 659–669. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9716-2>
- [25] A.J. Schwanke, C. Favero, R. Balzer, K. Bernardo-Gusmão, S.B.C. Pergher, SBA-15 as a Support for Nickel-Based Catalysts for Polymerization Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* 29 (2) (2018) 328–333. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170144>
- [26] C.S. Ha, S.S Park, General Synthesis and Physico-chemical Properties of Mesoporous Materials, Periodic Mesoporous Organosilicas. Springer Series in Materials Science, Springer. 281 (2019). [https://doi.org/10.1007/978-981-13-2959-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-13-2959-3_2)

- [27] Z. Wang, R. Sun, P. Wang, W. Wang, Unit-cell wide SBA-15 type mesoporous silica nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*. 328 (2021) 111491. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111491>
- [28] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* 12(2) (2000) 275–279. <https://doi.org/10.1021/cm9911363>
- [29] A.J. Schwanke, R. Balzer, S.B.C. Pergher, *Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources*, Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham. (2017) 3379–3399. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6\\_43](https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_43)
- [30] F.E. da Silva, E. Rigoti, M.I. Soares de Mello, S.B.C. Pergher, Tuning Textural Properties by Changing the Morphology of SBA-15 Mesoporous Materials. *Materials*. 17 (2024) 2827. <https://doi.org/10.3390/ma17122827>
- [31] E.V. Vyshegorodtseva, Yu.V. Larichev, The influence of CTAB/Si ratio on the textural properties of MCM-41 prepared from sodium silicate. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2019) <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05034-y>
- [32] S.K. Behera, M.E. Mohanty, M. Mohapatra, A Fluorescence Study of the Interaction of Anticancer Drug Molecule Doxorubicin Hydrochloride in Pluronic P123 and F127 Micelles. *J. Fluoresc.* 31 (2021) 17–27. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02630-y>
- [33] A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. *Catal. Today*. (2022) 397–399 526–539. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.019>
- [34] A.M. Basso, B.P. Nicola, K. Bernardo-Gusmão, S.B.C. Pergher, Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials. *Appl. Sci.* 10 (2020) 970. <https://doi.org/10.3390/app10030970>
- [35] H. Al-shaikh, J. Lasri, J.G. Knight, Bimetallic Ru:Co Mesoporous Nanoparticles Stabilized by PEG and Imidazolium Ionic Liquid Based [KIT-6] as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Suzuki–Miyaura Cross-Couplings in H<sub>2</sub>O:EtOH Solution. *Catal. Lett.* 152 (2022) 3761–3771. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03951-2>
- [36] V. Chaudhary, S. Sharma, Ethylbenzene oxidation over KIT-6 mesoporous silica-based hybrid supported catalysts. *J. Polym. Res.* 28 (2021) 464. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02825-2>
- [37] Jyoti Vyas, Deep Bhalani, Rukhsar Ansari, Debes Ray, Vinod K. Aswal, Sadafara A. Pillai, Comparative Evaluation of Pluronic® P123 and F127 Micelles: The Role of Hydrophobicity and Glucose in Drug Encapsulation. *Journal of the Indian Chemical Society*. 102(9) (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jics.2025.101991>
- [38] S. Kerkhofs, T. Willhammar, H. Van Den Noortgate, C.E.A. Kirschhock, E. Breynaert, G. Van Tendeloo, S. Bals, J. A. Martens, Self-Assembly of Pluronic F127-Silica Spherical Core–Shell Nanoparticles in Cubic Close-Packed Structures. *Chem. Mater.* 27 (2015) 5161–5169. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01772>

- [39] F. Lin, X. Meng, K. Tang, L. Wu, R. Yuan, L. Liao, Structure modulation of periodic mesoporous organosilicas with organic salts. *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 13590–13603. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06191-8>
- [40] G. Lawrence, A. V. Baskar, M. H. El-Newehy, W. S. Cha, S. S. Al-Deyab, A. Vinu, Quick high-temperature hydrothermal synthesis of mesoporous materials with 3D cubic structure for the adsorption of lysozyme. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16(2) (2015) 024806. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/024806>
- [41] S. Sühnhholz F.-D. Kopinke B. Weiner, Hydrothermal treatment for regeneration of activated carbon loaded with organic micropollutants. *Science of The Total Environment* 644 (2018) 854–861. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.395>
- [42] A. Ould-Idriss, M. Stitou, E.M. Cuerda-Correa, C. Fernández-González, A. Macías-García, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Fuel Processing Technology.* 92 (2011) 261–265. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.011>
- [43] A.M. Puziy O.I. Poddubnaya A.M. Ziatdinov, On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbón. *Applied Surface Science.* 252 (2006) 8036–8038. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.044>
- [44] A. Ayame, G. Sawada, H. Sato, G. Zhang, T. Ohta, T. Izumizawa, Characterization of chlorine-treated alumina surfaces. *Appl. Catal.* 48 (1989) 25–35. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80263-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80263-8)
- [45] S. Ahoulou, E. Perret, J.M. Nedelec, Functionalization and Characterization of Silicon Nanowires for Sensing Applications: A Review. *Nanomaterials.* 11 999 (2021) <https://doi.org/10.3390/nano11040999>
- [46] G. Morales, L.F. Bautista, J.A. Melero, J. Iglesias, R. Sanchez-Vázquez, Low-grade oils and fats: effect of several impurities on biodiesel production over sulfonic acid heterogeneous catalysts. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9571–9578. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.082>
- [47] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, A. Badiei, Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H) as solid acid catalyst in organic reactions. *J. Mol. Catal. Chem.* 397 (2015) 166–191, <https://doi.org/10.1016/j>
- [48] W.D. Bossaert, D.E. de Vos, W.M. van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides. *J. Catal.* 182 (1999) 156–164. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2353>
- [49] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, Cubic Ia<sub>3d</sub> large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem. Commun.* 3 (2003) 2136–2137. <https://doi.org/10.1039/b306504a>
- [50] L. Huang, M. Kruk, Versatile surfactant/swelling-agent template for synthesis of large-pore ordered mesoporous silicas and related hollow nanoparticles. *Chem. Mater.* 27 (2015) 679–689. <https://doi.org/10.1021/cm5028749>

- [51] W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions. *Chem. Commun.* (1998) 317–318. <https://doi.org/10.1039/a707462j>
- [52] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs. Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides. <http://www.idealibrary.comon> (1999).
- [53] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448–2459. <https://doi.org/10.1021/cm0010304>
- [54] F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Activated carbons prepared through H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-assisted hydrothermal carbonisation from biomass wastes: porous texture and electrochemical performance. *ChemPlusChem.* 81 (2016) 1349–1359 (2016). <https://doi.org/10.1002/cplu.201600412>



---

# CAPÍTULO III

ESTUDIOS PRELIMINARES.

SELECCIÓN DEL SOLVENTE, CATALIZADORES Y  
PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA DE REACCIÓN DE FLUJO CONTINUO.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

3.1 Consideraciones generales.....	113
3.2 Selección del medio de reacción, estudio preliminar con resinas .....	116
3.2.1 Caracterización de las propiedades de las resinas .....	116
3.2.2 Evaluación catalítica utilizando alcoholes como medio de reacción .....	119
3.2.3 Efecto del alcohol como solvente sobre el comportamiento de las resinas .....	122
3.2.4 Influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento a HMF .....	123
3.2.5 Conclusiones parciales, elección del solvente .....	124
3.3 Selección de catalizadores, estudio de diferentes soportes en reactor <i>batch</i> .....	125
3.3.1 Caracterización de catalizadores .....	125
3.3.1.1 Zeolitas protónicas .....	125
3.3.1.2 Óxidos metálicos.....	128
3.3.1.3 Sílices mesoporosas ordenadas (SMO) .....	130
3.3.2 Evaluación catalítica de los materiales seleccionados en la reacción de deshidratación/eterificación de fructosa .....	131
3.3.2.1 Condiciones experimentales para el estudio de las reacciones de deshidratación y eterificación de fructosa con diferentes catalizadores sólidos .....	131
3.3.2.2 Respuesta catalítica de diferentes catalizadores sólidos ácidos en la reacción de deshidratación/eterificación de fructosa en isopropanol .....	132
3.3.2.3 Respuesta catalítica de diferentes catalizadores sólidos en la reacción de deshidratación/ eterificación de fructosa en n-butanol.....	134
3.3.3 Conclusiones parciales, selección de catalizadores.....	136
3.4 Optimización de variables de operación en reactor de flujo continuo con resinas de intercambio iónico para la deshidratación/eterificación de fructosa .....	137
3.4.1 Optimización del tiempo de contacto, estudio de variación de la WHSV .....	137
3.4.1.1 Condiciones experimentales para el estudio del tiempo de contacto .....	137
3.4.1.2 Respuesta catalítica, estudio de la variación del tiempo de contacto .....	138
3.4.2 Producción de HMF empleando resinas de intercambio iónico.....	140
3.4.2.1 Replanteo de las condiciones experimentales .....	140
3.4.2.1 Evaluación catalítica, comparación de la actividad de las resinas.....	141
3.4.3 Conclusiones parciales, optimización de variables de operación en reactor de flujo continuo y producción de HMF con resinas de intercambio .....	144

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 3.1 Proceso de transformación de biomasa para la producción de HMF.....	113
Figura 3.2 Perfil de titulación potenciométrica de las resinas de intercambio activadas.....	116
Figura 3.3 Perfiles FTIR de las resinas (RII/M)-H <sup>+</sup> y (RII/G)-H <sup>+</sup> .....	118
Figura 3.4 Cromatogramas de los productos detectados por HPLC-UV a 284 nm.....	120
Figura 3.5 Conversión de fructosa, y selectividad a HMF.....	120
Figura 3.6 Rendimiento a productos líquidos y huminas.....	121
Figura 3.7 Conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo.....	123
Figura 3.8 Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas.....	127
Figura 3.9 Patrones de difracción de rayos X de los óxidos de zirconio SZ y WZ .....	129
Figura 3.10 Conversión de fructosa y rendimiento hacia HMF e IpMF.....	132
Figura 3.11 Diámetro crítico de reactivos, productos y solidos ácidos. ....	134
Figura 3.12 Conversión de fructosa y rendimiento hacia HMF y ButMF.....	135
Figura 3.13 Conversión en función de la velocidad espacial.....	138
Figura 3.14 Rendimiento hacia HMF en función de la velocidad espacial.....	139
Figura 3.15 Cromatogramas de los productos detectados por HPLC-UV a 284 nm .....	141
Figura 3.16 Conversión de fructosa y selectividad a HMF en función del tiempo.....	142
Figura 3.17 Rendimiento a HMF en función del tiempo para ambas resinas.....	143
Figura 3.18 Concentración de productos en fase líquida en función del tiempo.....	143

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 3.1 Propiedades de las resinas y caracterización de acidez.....	117
Tabla 3.2 Propiedades texturales de las zeolitas y caracterización de acidez .....	126
Tabla 3.3 Propiedades de los óxidos metálicos y caracterización de acidez. ....	128
Tabla 3.4 Propiedades de las sílices mesoporosas y caracterización de acidez.....	130

En este capítulo se presentan resultados de experimentos preliminares, orientados a la selección del medio de reacción empleando resinas poliméricas, siguiendo con la evaluación catalítica de los materiales seleccionados con diferentes propiedades texturales, estructurales y ácidas para la transformación de fructosa en 5-hidroximetilfurfural (HMF) y éteres furánicos; además, se presenta el análisis de la respuesta de las resinas de intercambio iónico en un sistema de producción continuo diseñado en el laboratorio. Para el análisis se estudiaron mezclas de fructosa disuelta en alcohol/agua (9:1 v/v) utilizando diferentes alcoholes, analizando su efecto sobre la estabilidad del HMF y su conversión hacia alcoximetilfuranos (AMF), evaluando el desempeño del alcohol como solvente y como agente de eterificación. Luego de la selección del alcohol, se evaluaron y compararon los materiales agrupados por familias, correlacionando sus propiedades con el desempeño catalítico. Adicionalmente, se realizó el diseño y puesta a punto de un sistema de reacción continuo para la producción de HMF y AMF empleando resinas de intercambio y finalmente se resumen las conclusiones más relevantes del estudio.

### 3.1 Consideraciones generales

El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante procesos fisicoquímicos permite soluciones de celulosa. Luego, por lixiviado, la celulosa se depolimeriza para extraer los carbohidratos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, Uno de los productos mayoritarios obtenidos en estas soluciones de azúcares es la glucosa [1]. Según antecedentes publicados, para la transformación de glucosa se necesita disponer de catalizadores de estructura y porosidad adecuada con sitios activos ácidos Brønsted/Lewis, en calidad y en densidad apropiada, para favorecer el acceso de los reactivos hacia los centros ácidos y promover las reacciones consecutivas de isomerización de glucosa y deshidratación de fructosa para producir 5-hidroximetilfurfural (HMF) [2,3,4,5]. En la Figura 3.1 se muestra un resumen del proceso de transformación de biomasa lignocelulósica para la obtención de HMF.

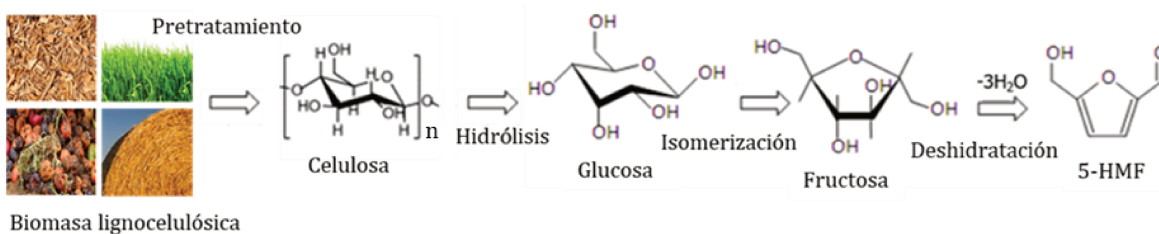


Figura 3.1 Proceso de transformación de biomasa para la producción de HMF

Se ha reportado que el conjunto de reacciones involucradas, dificulta el diseño de un catalizador eficiente para llevar a cabo el proceso en una sola etapa considerando la complejidad de la alimentación, además, los centros ácidos también promueven reacciones secundarias de craqueo, condensación y polimerización de carbohidratos causando la formación de huminas [6] por lo tanto, se debe encontrar un balance entre la relación de sitios ácidos Brønsted/Lewis y la fuerza ácida adecuada para favorecer las reacciones deseadas [6-8], una estrategia útil para diseñar catalizadores consiste en partir de sustratos más simples y preparar materiales con propiedades específicas para evitar la progresión de las reacciones indeseables.

Si bien uno de los objetivos de esta investigación consiste en el desarrollo y evaluación de sistemas catalíticos para la producción de aditivos biocombustibles a partir de carbohidratos derivados de biomasa real ricos en glucosa, la complejidad de las reacciones involucradas, motivaron la selección de la fructosa como molécula modelo para simplificar la complejidad del sistema y orientar la investigación en el desarrollo de materiales y su evaluación catalítica. La selección de la fructosa como molécula modelo se fundamenta en que la fructosa posee un tamaño equivalente a la glucosa, además, es el carbohidrato a partir del cual se forma el HMF, ya que posee una mayor reactividad frente a la deshidratación en comparación con la glucosa [2-5]; esto permite estudiar con mayor claridad las vías de formación del HMF como producto intermedio y su transformación posterior hacia derivados furánicos con fines energéticos. A pesar de esta simplificación, el uso de fructosa aun representa un desafío relevante para el desarrollo y selección de catalizadores heterogéneos.

Desde el punto de vista estructural el diámetro crítico molecular (DCM) es una medida representativa y aproximada del tamaño efectivo de una molécula definido como el mayor diámetro “mínimo” de una circunferencia que permite considerar si una molécula puede ingresar o no hacia un poro o espacio restringido. En la práctica este parámetro resume la dimensión espacial de la molécula en su conformación más extendida considerándola como una esfera de diámetro coincidente con el eje longitudinal de mayor tamaño de la molécula [9,10]. Según los valores reportados en bases de datos de propiedades fisicoquímicas como la NIST, la glucosa es una molécula voluminosa y tiene un DCM de 0.86 [11]. nm, en este contexto se considera que la fructosa es una molécula representativa porque su DCM está alrededor de los 0.99-0.84 nm [12,13].

El procesamiento de fructosa para producir HMF requiere catalizadores con poros accesibles y sitios activos bien distribuidos, ya que posee una estructura cíclica con varios grupos hidroxilo (-OH) que pueden competir por sitios de adsorción. En este contexto la fructosa es una molécula útil para evaluar el desempeño catalítico de materiales en condiciones de reacción más exigentes en comparación con otras moléculas más simples como el furfural o el HMF [1,3,5,7,8]. Y su uso como molécula modelo permite establecer una base experimental sólida para el desarrollo y evaluación de sistemas catalíticos aplicables a sustratos más complejos en instancias futuras de investigación como mezclas de carbohidratos o hidrolizados de biomasa lignocelulósica.

La selección del medio de reacción se realizó partiendo de que la deshidratación de fructosa para producir HMF ha sido estudiada ampliamente en medio acuoso; la disolución de la fructosa en agua se ve favorecida por su estructura hidroxilada, ya que cuenta con capacidad de formar puentes de hidrógeno. Se ha reportado que la fructosa en agua a (25 °C) presenta alta solubilidad ( $> 3 \text{ g mL}^{-1}$ ) [14-17]. Sin embargo, estos sistemas presentan complicaciones importantes que limitan el rendimiento a HMF, en fase acuosa la formación del HMF suele estar acompañada de reacciones secundarias como lo es la hidratación a ácidos fórmico y levulínico, así como la condensación que conduce a la formación de huminas. Por esa razón se ha reportado el uso de solventes orgánicos polares apróticos como dimetilsulfoxido (DMSO) o tetrahidrofurano (THF) para estabilizar el HMF mediante interacciones dipolares que favorecen su extracción desde la fase acuosa hacia la fase orgánica, reduciendo su degradación [1,4,6,18,19].

A pesar de los avances reportados en la literatura, estos solventes presentan problemas de toxicidad, recuperación y compatibilidad con procesos posteriores, es por esa razón que en este trabajo se utilizaron alcoholes como medio de reacción, si bien a temperatura ambiente la solubilidad de la fructosa en etanol disminuye hasta valores de  $0.1\text{-}0.2 \text{ g mL}^{-1}$  [15,17], el sistema alcohol/agua (9:1 v/v) presenta varias ventajas; los alcoholes pueden estabilizar el HMF al modificar la polaridad del medio y reducir la reactividad del HMF en fase acuosa. Además, Los alcoholes (R-OH) también pueden participar activamente en la reacción, actuando como nucleófilo permitiendo la formación de especies R-MF por eterificación del HMF. También el uso de alcoholes es compatible con procesos de escalado, se considera que su aplicación es más

viable en procesos de flujo continuo ya que son más fáciles de separar y recuperar en comparación con los solventes orgánicos utilizados comúnmente [19-22].

### 3.2 Selección del medio de reacción, estudio preliminar con resinas

Como primera instancia de exploración se procede a evaluar el uso de alcoholes como solvente/medio de reacción. Para este estudio, de acuerdo a trabajos referenciados en la literatura el uso de resinas de intercambio iónico no implica ningún impedimento difusional de reactivos o productos según su tamaño de poros. Por esa razón se seleccionaron como catalizadores ácidos las resinas comerciales de intercambio tipo catiónicas (IONAC) CFP110 mesoporosa (RII/M)-H<sup>+</sup> y la resina C267 base gel (RII/G)-H<sup>+</sup>. Previo a su evaluación catalítica, se presentan los datos de caracterización de las propiedades de estas resinas.

#### 3.2.1 Caracterización de las propiedades de las resinas

Los perfiles potenciométricos obtenidos mediante la titulación con butilamina se muestran en la Figura 3.2, ambos gráficos muestran la variación del potencial y su derivada en función del volumen de butilamina agregado para neutralizar los sitios ácidos durante la titulación. La curva del potencial eléctrico permite evaluar la fuerza de los sitios ácidos a partir del potencial inicial (EI<sup>0</sup>), mientras que la curva dE/dt es indicativa de la cinética de neutralización y permite inferir la distribución y accesibilidad de los sitios ácidos. Por lo tanto, a partir del punto de inflexión de la curva dE/dt, se puede determinar la acidez total.

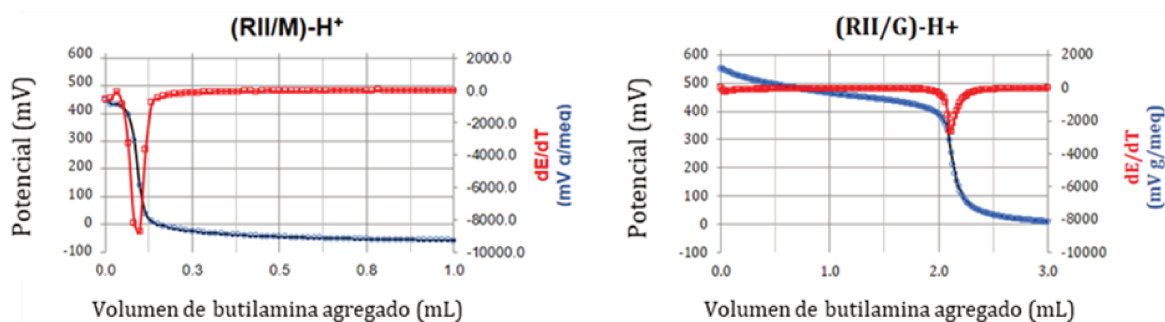


Figura 3.2 Perfil de titulación potenciométrica de las resinas de intercambio activadas

Según los resultados obtenidos, para la resina (RII/M)-H<sup>+</sup> se observa que el perfil potenciométrico cae bruscamente al inicio de la titulación, produciendo un punto de inflexión agudo en la curva dE/dt, esta transición brusca sugiere una neutralización inmediata de los sitios ácidos accesibles probablemente localizados a nivel superficial. Las resinas macroporosas poseen una red de poros físicos permanente, lo que facilita la difusión de la

butilamina y favorece una cinética neutralización más rápida. En cambio, para la resina (RII/G)-H<sup>+</sup> el perfil potenciométrico muestra una respuesta más extensa, gradual y controlada, indicando una neutralización progresiva de los sitios ácidos, el punto de inflexión de la curva dE/dt sugiere una distribución uniforme de sitios ácidos accesibles, este comportamiento puede atribuirse a la naturaleza de la matriz de gel polimérica que al hidratarse se hincha y forma poros entre las cadenas poliméricas, limitando la difusión de la butilamina hacia los sitios ácidos internos.

Según el valor obtenido de EI<sup>0</sup> se pueden clasificar ambas resinas como catalizadores ácidos fuertes ya que el potencial inicial EI<sup>0</sup> es mayor a 100 mV [23]. Se observa que la resina (RII/G)-H<sup>+</sup> tiene mayor concentración de sitios ácidos totales (0,6 mmol H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>) y mayor fuerza ácida (EI<sup>0</sup> 550 mV) que (RII/M)-H<sup>+</sup> (EI<sup>0</sup> 500 mV). Estos resultados se corroboran mediante titulación ácido base. Otras propiedades de las resinas, (Sg, %DVB) provistas por el fabricante se muestran en la Tabla 3.1, en la que se puede destacar que el %DVB es mayor para la (RII/M)-H<sup>+</sup>, este valor está directamente relacionado con el grado de entrecruzamiento de los polímeros que conforman la resina, a mayor %DVB, entonces más enlaces entrecruzados habrá en la estructura polimérica, esto es característico de una matriz rígida y compacta con poros permanentes que no se hincha fácilmente al entrar en contacto con el solvente, en consecuencia; a menor % DVB mayor capacidad para el hinchamiento al entrar en contacto con el solvente.

Tabla 3.1 Propiedades de las resinas y caracterización de acidez

Resina	Área específica *Sg (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	(%) DVB	EI <sup>0</sup> (mV)	Acidez (a) (mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	Acidez (b) (mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )
(RII/M)-H <sup>+</sup>	35.0	20	500	0.1	0.09
(RII/G)-H <sup>+</sup>	1.0	8	550	0.6	0.52

\*Área específica medida en base seca

Concentración de sitios ácidos por a) titulación potenciométrica b) Titulación ácido base

Los espectros FTIR registrados para las resinas en estado seco (RII/M)-H<sup>+</sup> y (RII/G)-H<sup>+</sup> por reflectancia difusa y expresados mediante la función de Kubelka-Munk [24], permiten identificar de forma cualitativa los grupos funcionales presentes en cada sólido. Además, permiten comparar la intensidad relativa de absorción de las señales obtenidas de las bandas características entre ambas muestras, proporcionando información sobre la accesibilidad de los sitios ácidos y la distribución estructural de los enlaces relevantes para el estudio. En la

Figura 3.3, se muestran los espectros FTIR y se observa que ambas resinas muestran bandas significativas alrededor de 1126, 1217 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ , estas señales se atribuyen a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo O=S=O propias de los grupos sulfonatos (base conjugada del ácido sulfónico). También se identifican bandas alrededor de 2830-3010  $\text{cm}^{-1}$  que están asociadas con enlaces C-H alifáticos correspondientes a la matriz polimérica de DVB y finalmente en 3450  $\text{cm}^{-1}$  se observa la vibración de estiramiento del enlace O-H del grupo sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) [23,24]. La resina macroporosa (RII/M)- $\text{H}^+$  exhibe señales más intensas en todas las bandas descritas anteriormente en comparación con la resina (RII/G)- $\text{H}^+$ , esta mayor intensidad espectral se puede interpretar como resultado de una mayor accesibilidad óptica de los grupos funcionales, facilitada por la estructura porosa permanente de la resina macroporosa. La atenuación de las bandas presentes en la resina tipo gel se atribuye a una menor exposición espectroscópica de los grupos funcionales de la resina en seco debido a su matriz mucho más compacta.

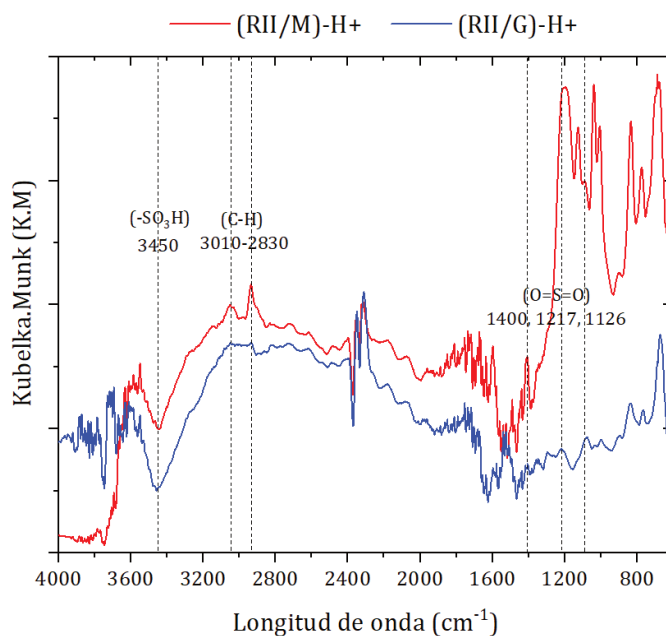


Figura 3.3 Perfiles FTIR de las resinas (RII/M)- $\text{H}^+$  y (RII/G)- $\text{H}^+$

Las propiedades ácidas y los perfiles FTIR de las resinas está relacionado con el grado de entrecruzamiento, determinado por el % DVB. Los mayores valores de acidez determinados por titulación potenciométrica y titulación ácido-base para la (RII/G)- $\text{H}^+$  podrían atribuirse al proceso de hinchamiento al que es sometido la resina en gel por absorción de solvente [19]. Al expandirse la resina, tendrá un menor grado de entrecruzamiento de los polímeros divinil

benceno [25,26], mejorando la accesibilidad de la butilamina a los sitios ácidos, en comparación con los sitios ubicados en la estructura rígida de la resina mesoporosa, que no sufre cambios significativos al entrar en contacto con el solvente. Los espectros de FTIR fueron determinados en base seca y la atenuación de la señal observada para la resina gel, no indica menor grado de funcionalización, sino menor accesibilidad espectroscópica, por lo tanto, la capacidad de hinchamiento es una propiedad determinante que modifica la accesibilidad de los sitios ácidos disponibles en el material.

En conjunto, la caracterización de acidez y el análisis FTIR, se complementan evidenciando como la estructura polimérica y la accesibilidad causada por el hinchamiento puede modular las propiedades de ambas resinas. Análogamente esta capacidad de hinchamiento podría mejorar la accesibilidad de moléculas como la fructosa y el HMF a la superficie interna de la resina aumentando su reactividad. Además, se puede asociar el efecto del solvente en la accesibilidad de los sitios ácidos ya que según se ha reportado, el hinchamiento aumenta con la polaridad del solvente [6,19,25].

### 3.2.2 Evaluación catalítica utilizando alcoholes como medio de reacción

El comportamiento catalítico de las resinas fue evaluado utilizando etanol, isopropanol, n-butanol e i-butanol en mezclas alcohol/agua (9:1 v/v) para seleccionar el solvente adecuado. Estos experimentos *preliminares* fueron realizados en el sistema de reacción *batch* discontinuo en atmósfera inerte de nitrógeno. Se cargó al reactor 25 mL de solución alcohol/agua con una concentración de 90 g L<sup>-1</sup> de fructosa y 1 g de resina. Las condiciones de reacción son de baja severidad considerando las temperaturas de descomposición de las resinas, se trabajó con una rampa de calentamiento de 4 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar la temperatura de reacción de 120 °C durante 3 h, con agitación a 1500 rpm. La cantidad de fructosa fue establecida en exceso según la solubilidad en los alcoholes reportada.

En la Figura 3.4, se muestran los cromatogramas de los productos de reacción en fase líquida para ambas resinas. Se observa, en forma cualitativa, que en presencia de etanol e isopropanol las resinas promueven la reacción de deshidratación de fructosa y eterificación del HMF, produciendo la formación de 5-hidroximetilfurfural (HMF, tr:27 min), 5-etoximetilfurfural (EMF, tr:52 min) y el 5-isopropoximetilfurfural (iPMF, tr:56 min), mientras que al utilizar el n-butanol y el i-butanol la reacción conduce solo a la producción de HMF. Los

espectros obtenidos mediante HPLC-UV, evidencian la influencia del solvente sobre la selectividad a HMF y a los productos de eterificación.

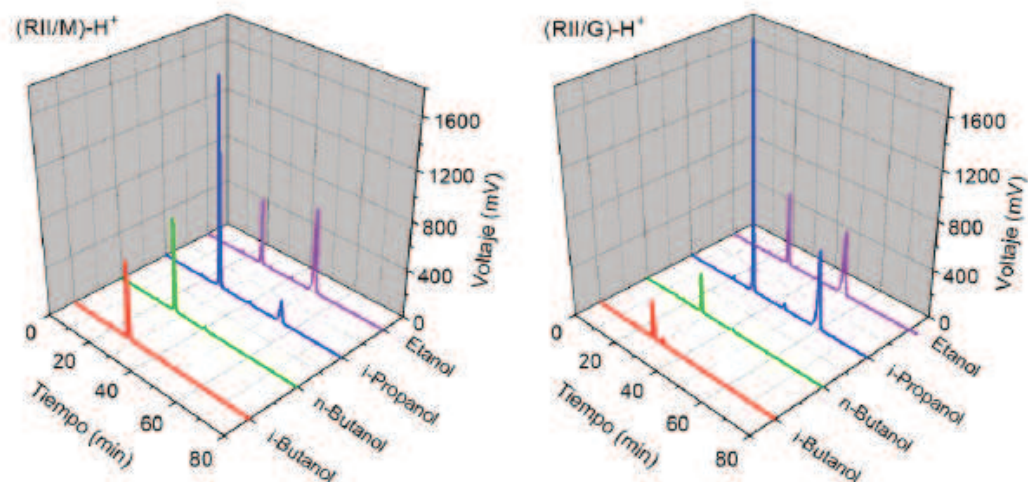


Figura 3.4 Cromatogramas de los productos detectados por HPLC-UV a 284 nm

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los valores de conversión de fructosa, rendimientos y selectividad en el sistema *batch*, empleando distintos solventes y evaluados a partir de los productos líquidos. En todos los casos estudiados, la conversión de fructosa es mayor a 94%. Estos resultados confirman que las resinas ácidas son una buena opción para llevar a cabo la deshidratación de fructosa a HMF, se consideran catalizadores económicos y versátiles a ser empleados en una propuesta de escalamiento [8,27-30]. Ambas resinas presentan buena conversión, pero diferente rendimiento en función del efecto del solvente.

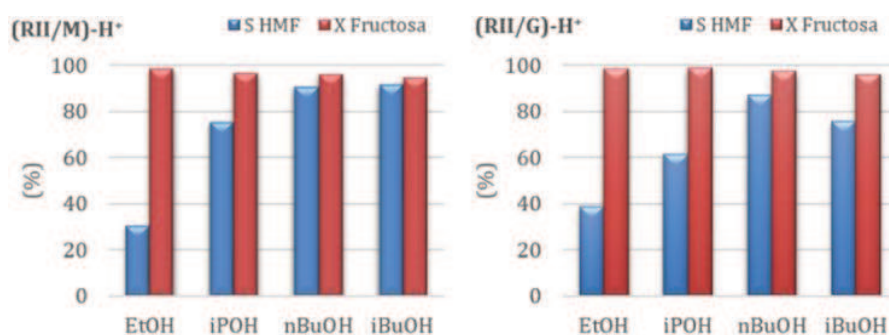


Figura 3.5 Conversión de fructosa, y selectividad a HMF.

Los rendimientos y selectividades en fase líquida hacia HMF ( $Y_{\text{HMF}}$ , %), EMF e iPMF ( $Y_{\text{R-MF}}$ , %) y hacia productos disueltos no identificados ( $Y_{\text{Otros}}$ , %) se muestran en la Figura 3.6. El rendimiento ( $Y_{\text{Otros}}$ , %) se cuantifica como la diferencia entre la conversión de fructosa y la suma

de rendimientos a productos detectados en fase líquida. Luego, el balance de carbono se ha cerrado estimando el rendimiento a productos inmiscibles en alcohol identificados como huminas ( $Y_{\text{hum}}$ , %). Se observa que la mayor selectividad hacia HMF se obtiene con butanol e isopropanol, mientras que en etanol se produce mayor cantidad de EMF con ambas resinas. Sin embargo, utilizando isopropanol hay mayor producción de HMF sobre el iPMF, por lo tanto, existe un compromiso en la elección del solvente y el tiempo de contacto en función del producto de interés [18]. Comparando ambas resinas se observa que en isopropanol la resina (RII/G)-H<sup>+</sup> tiene mayor rendimiento a HMF, pero mayor selectividad hacia iPMF. También se puede destacar que empleando ambos alcoholes de C<sub>4</sub> con la resina (RII/M)-H<sup>+</sup> se observa mayor producción de HMF en comparación con la resina (RII/G)-H<sup>+</sup> y aunque para ambas resinas en butanol no se observa formación de los éteres, durante la descarga del reactor se observa presencia de una fase oleosa inmisible que se asocia a la producción de huminas, lo que podría justificar la pérdida en el rendimiento a HMF [7].

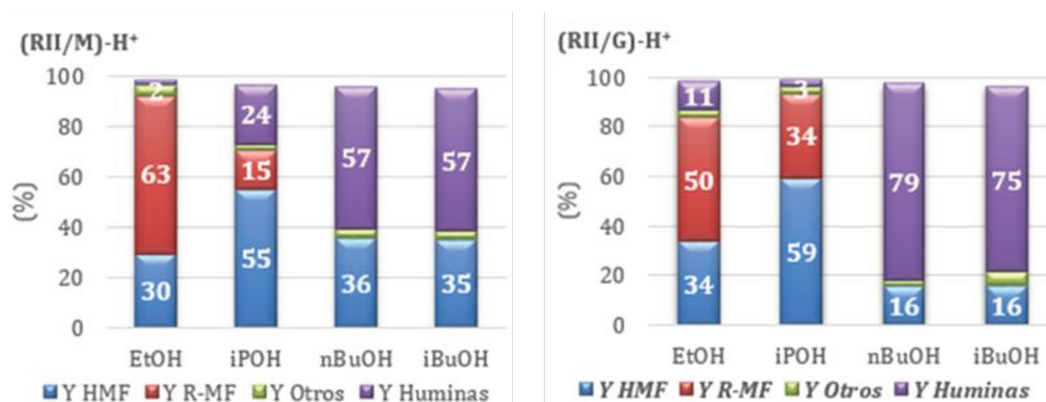


Figura 3.6 Rendimiento a productos líquidos y huminas.

Respecto al balance de carbono, mientras se ajusta por encima del 80% con etanol e isopropanol, con alcoholes C<sub>4</sub> los valores son más bajos e incrementan el rendimiento estimado hacia huminas. La (RII/G)-H<sup>+</sup> tiene mayor capacidad de formación de huminas en comparación con la (RII/M)-H, esto podría atribuirse a su mayor concentración de sitios ácidos [27] o a su mayor accesibilidad a los sitios [31]. Si bien ambas resinas exhiben un buen desempeño en deshidratación de fructosa, la selectividad hacia los productos de interés depende de la selección del medio de reacción. Se infiere que la (RII/M)-H<sup>+</sup> en etanol es un sistema adecuado para la producción de EMF mientras que con (RII/G)-H<sup>+</sup> en isopropanol y etanol se obtienen resultados interesantes que serán base para futuros estudios de esta línea de investigación, ya que al optimizar las condiciones de reacción se puede modular la selectividad a HMF o IpMF.

### 3.2.3 Efecto del alcohol como solvente sobre el comportamiento de las resinas

Un factor clave sobre la deshidratación de fructosa a HMF es la polaridad del solvente. Los alcoholes evaluados en este trabajo se pueden ordenar crecientemente según su polaridad de la siguiente manera: nBuOH > iBuOH > IpOH > EtOH. Se han reportado resultados que confirman que existe un aumento del rendimiento a HMF al aumentar la polaridad del medio de reacción [32]. Esto se puede atribuir a que los alcoholes, mediante la formación de puentes de hidrógeno, solubilizan la fructosa, estabilizan intermediarios y productos de reacción [33]. En general, para alcoholes normales existe un aumento de selectividad a HMF al aumentar la longitud de la cadena alifática, mientras que, para alcoholes ramificados además de la polaridad, influye en mayor grado el efecto de impedimento estérico debido a su estructura [18]. De los alcoholes normales evaluados, el etanol tiene mayor actividad eterificante ( $Y_{EMF}$ : 62.9%). Al generarse el HMF, producto primario, el alcohol reacciona mediante un ataque nucleofílico y produce el EMF [33]. Los alcoholes de cadena alifática corta y mayor polaridad ofrecen mayor tendencia a formar enlaces tipo puentes de hidrógeno con la fructosa [19], se puede inferir que este efecto posiblemente permite deshidratar fácilmente la fructosa y luego atacar al HMF ya que el etanol se comporta como reactivo donador de protones [7]. Entre los alcoholes ramificados evaluados, el isopropanol proporciona mejor rendimiento hacia HMF, aunque también transforma el HMF en su respectivo éter, el iPMF. Este comportamiento se atribuye a que su polaridad puede conferirle la capacidad de ceder su protón por la cual el isopropanol también es propenso a reaccionar, sin embargo, por efecto estérico se ve impedido el ataque nucleofílico. Así el isopropanol protegería al HMF por solvatación [32], maximizando el rendimiento a HMF (59.3%) y disminuyendo así el rendimiento hacia el iPMF (34.0%).

Algunos estudios afirman que el efecto de solvatación de alcoholes ramificados favorece la formación de intermediarios claves para la transformación y estabilización del HMF [13], por ello alcoholes  $C_{3+}$  se utilizan como compuestos extractores en sistemas bifásicos con solventes orgánicos [22]. Los resultados muestran que el isopropanol presenta mejor rendimiento a HMF (59.3%) que el etanol (33.7%), el n-butanol (35.8%) y el i-butanol (35.1%). A pesar de que el isopropanol y el i-butanol tienen estructuras similares, el isopropanol es más polar que el n-butanol, por lo tanto, conduce a productos de eterificación, mientras que el i-butanol, por ser un alcohol primario, tiene más capacidad de formar puentes de hidrógeno e impedir la eterificación del HMF [19], aunque, no es capaz de impedir la formación de huminas. La formación de estos compuestos carbonosos podría estar favorecida por las condiciones de

reacción (tiempo, temperatura) o a la acidez de la resina. Se ha reportado el desarrollo de catalizadores con propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas que mejoran la conversión de fructosa y aumentan la selectividad hacia HMF, favoreciendo la solubilidad de la fructosa con la parte hidrofílica y estabilizando los productos con la parte hidrofóbica [34]. En nuestro sistema el efecto del alcohol sobre los centros activos de la resina y la fructosa puede ser semejante ya que los alcoholes poseen una cadena alifática R- (hidrofóbica) y un centro -OH (hidrofílico). Existe una sinergia entre la interacción del alcohol, el centro activo y la fructosa que puede asegurar una producción de HMF eficiente. Dependiendo de la polaridad y el tamaño o estructura de la cadena alifática, pueden mejorar la selectividad y rendimiento a HMF o al producto de eterificación [7].

### 3.2.4 Influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento a HMF

Con la intención de estabilizar el HMF y obtener una corriente concentrada para utilizarla como materia prima para continuar con el estudio de la etapa consecutiva de eterificación o su derivación para otros procesos tales como hidrogenación para síntesis de 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) [35], se seleccionó la resina de intercambio tipo gel (RII/G)-H<sup>+</sup> y se utilizó isopropanol como solvente para evaluar la evolución de la reacción en el tiempo. En este caso se utilizaron las condiciones experimentales detalladas en la sección 3.2.2.1 pero acotando el tiempo de reacción a 30, 60 y 180 min, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.7.

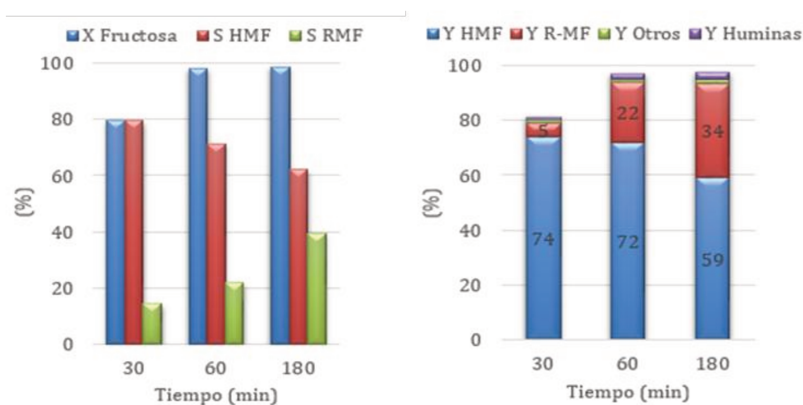


Figura 3.7 Conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo.

Como se puede apreciar en la Figura 3.7, la conversión de fructosa alcanza un máximo a partir de la primera hora de reacción y se mantiene constante al alcanzar las 3 horas, mientras tanto la selectividad al alcoximetilfurfural (AMF) va aumentando a medida que la selectividad hacia el HMF va disminuyendo mientras transcurre el tiempo de reacción.

Lógicamente este comportamiento indica que a medida que evoluciona la reacción en el tiempo, la fructosa que consume produce HMF y este se esterifica con el isopropanol para producir el isopropoximetilfurfural (IpMF). En la misma Figura se representa el rendimiento de los productos identificados en función del tiempo, y se puede observar un rendimiento de 34 y 60% a IpMF y HMF, respectivamente. Se sugiere que la poca capacidad eterificante de la resina se debe a la baja temperatura, sin embargo, como estudio preliminar podemos concluir que los sistemas de una sola etapa (conocidos como *one pot*) son eficientes para llevar a cabo la deshidratación de fructosa y la posterior eterificación del HMF para formar el éter correspondiente al alcohol que se utiliza como medio de reacción, por lo tanto en las condiciones evaluadas con las resinas de intercambio, se observa que la reacción de deshidratación de fructosa es relativamente rápida en comparación con la reacción de eterificación y a tiempos de residencia cortos podemos obtener una corriente rica en HMF para su posterior eterificación.

### 3.2.5 Conclusiones parciales, elección del solvente

Para los sistemas evaluados se obtuvo una elevada conversión de fructosa con una alta concentración de sustrato. A pesar de que la solubilidad de la fructosa es limitada en alcohol, trabajar con 10% de agua permite solubilizar un exceso de fructosa y obtener buenos resultados hacia la obtención de HMF. Se ha verificado que la acidez de ambas resinas de intercambio iónico es apropiada para catalizar la reacción de deshidratación de fructosa. La resina (RII/M)-H<sup>+</sup> proporciona mayor estabilidad y selectividad a HMF en comparación con la resina (RII/G)-H<sup>+</sup>. Esto puede atribuirse a su menor acidez, la cual disminuye la formación de huminas. En general la selectividad hacia los productos de eterificación disminuye con el aumento del peso molecular del alcohol. El mayor rendimiento a HMF se obtiene con isopropanol, mientras que el mayor rendimiento a EMF se obtiene con etanol, este comportamiento confirma que la polaridad del solvente influye directamente sobre la reacción de eterificación y en la formación de los éteres derivados del HMF. Esto podría explicar la mayor selectividad hacia el HMF para los solventes de menor polaridad debido al tamaño de su cadena alifática. Es posible que el isopropanol no cumpla esta tendencia debido a su estructura más corta y simétrica en comparación con el n-butanol y el i-butanol.

### 3.3 Selección de catalizadores, estudio de diferentes soportes en reactor *batch*

La producción de HMF, mediante el uso de catalizadores ácidos se ha estudiado ampliamente optimizando la conversión de moléculas modelo, o sustratos provenientes de biomasa real, mejorando el rendimiento y la selectividad a HMF. Sin embargo, los resultados más relevantes reportados en la literatura, generalmente utilizan un gran volumen de solventes orgánicos tóxicos, complicando el sistema de reacción para su escalado.

Si bien la actividad y la selectividad depende del catalizador empleado, las condiciones de reacción influyen directamente sobre la conversión, el rendimiento y la selectividad a HMF. Las resinas de intercambio fueron utilizadas para el estudio del efecto del solvente como medio de reacción, pero su inestabilidad térmica las imposibilita para trabajar en condiciones más severas requeridas para la eterificación [26], por esa razón se evaluó el comportamiento catalítico de varios soportes (alúmina, zeolitas ácidas, óxido de zirconio promovido con oxoaniones y por último sílices mesoporosas funcionalizadas) con la idea de estudiar su desempeño utilizando los alcoholes como solvente o reactivo para producir HMF o éteres furánicos, respectivamente.

#### 3.3.1 Caracterización de catalizadores

A continuación, se presenta la caracterización estructural, textural y acidez de los materiales utilizados para estudiar la reacción de deshidratación de fructosa y producir 5-isopropoximetilfurfural (ipMF) empleando isopropanol como agente eterificante y HMF empleando butanol como solvente.

##### 3.3.1.1 Zeolitas protónicas

Las zeolitas protónicas estudiadas fueron H-BEA, H-MOR, H-Y y H-L. A partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X (SAXS), sortometría de N<sub>2</sub> y análisis de acidez por TPD de piridina. En la Tabla 3.2 se resumen las propiedades más relevantes relacionadas con la textura, superficie, porosidad, cristalinidad, relación Si/Al y acidez de los materiales. Se observa una diferencia notable en el área específica, la distribución de micro-meso poros, el volumen de poros, la cristalinidad y la acidez de los materiales seleccionados. La zeolita H-BEA presenta la mayor área específica y mayor volumen de poros entre las zeolitas estudiadas, tiene una proporción mayor al 64% de mesoporos respecto a su volumen de poros total, esta estructura favorece la difusión de moléculas voluminosas y se considera un sólido útil para la transformación de biomasa [36]. A pesar de que la zeolita H-MOR tiene menor área específica

que la H-BEA, su volumen de mesoporos  $0.194 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  es considerablemente significativo para este tipo de sólidos y compensa las limitaciones difusionales en reacciones con moléculas medianas [37]. Las zeolitas H-Y y H-L presentan estructuras con menor área específica y volumen de poros, sin embargo, su porosidad está constituida mayormente por mesoporos con tamaños alrededor de  $0.186$  y  $0.094 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , estas zeolitas ofrecen un buen desempeño catalítico en comparación con zeolitas netamente microporosas que limitan la difusión molecular, restringiendo el acceso de moléculas voluminosas [38,39].

Tabla 3.2 Propiedades texturales de las zeolitas y caracterización de acidez

Zeolitas	Área específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )		Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )			Cristalinidad (%)	Si/Al (mol/mol)	Acidez (mmol piridina $\text{g}^{-1}$ )
	$S_{\text{BET}}$	Externa	Micro	Meso	Total			
H-BEA	624	162	0.184	0.335	0.519	99.1	12.5	1.12
H-MOR	293	34	0.164	0.194	0.358	98.0	7.0	2.29
H-Y	174	59	0.041	0.186	0.227	96.1	2.4	1.96
H-L	98	33	0.043	0.094	0.137	95.4	3.0	1.75

Con respecto a la acidez total determinada por TPD de piridina, como la relación Si/Al de la zeolita H-BEA es moderada considerando el rango que suele tener esta zeolita, se observa una acidez media adecuada para procesos donde se requiere un equilibrio entre actividad y selectividad. La zeolita H-MOR exhibe una acidez significativamente mayor, la cual puede atribuirse a su baja relación Si/Al en comparación con la zeolita H-BEA, su alta acidez favorece reacciones de craqueo o isomerización lo cual puede ser desfavorable para las reacciones objetivo de esta investigación [39]. Las zeolitas H-MOR, H-Y y H-L por su elevada acidez pueden demostrar mayor actividad hacia la reacción de deshidratación, pero menor selectividad a HMF y/o alcoximetilfuranos (AMF) por la formación de subproductos, se ha reportado que las zeolitas jerarquizadas de acidez moderadas como la zeolita H-BEA permiten alcanzar un compromiso entre actividad/selectividad, sin embargo, se requiere el uso de solventes orgánicos o funciones hidrofóbicas que desplazan el agua para minimizar las reacciones de descomposición del HMF [40,41]. Esta comparación permite establecer relaciones entre las propiedades de los materiales y estimar su influencia sobre el desempeño catalítico.

La cristalinidad del sólido nos da información sobre la estabilidad estructural en condiciones de reacción y sobre el posible efecto de la selectividad de forma conferido por la regularidad de cada estructura [42]. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las zeolitas protonadas se representan en la Figura 3.8. Las principales reflexiones de la zeolita H-BEA se

identifican en 7.5, 21.8, 24.0, 26.5, y 29.5, 30.5, 32.0° correspondiente a los planos (100), (301), (320), (311) y (330), (510), (600) [43]. Los patrones de la H-MOR se identifican en 9.64, 13.45, 25.63 y 27.67°, correspondientes a los planos (2 0 0), (1 1 1), (2 0 2) y (5 1 1), respectivamente [44]. La zeolita H-L muestra picos de difracción en 5.55, 11.77, 15.2, 19.26, 22.66, 28.0 y 30.7°, asociados a los planos (1 0 0), (0 0 1), (1 1 1), (2 2 0), (2 2 1) y (2 1 2) [45]. Finalmente, los principales picos de difracción asociados a la zeolita H-Y se confirman por la presencia de los picos en 6.3, 10.32, 12.1, 15.92, 23.54, 26.92 y 31.29° correspondientes a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (3 3 1), (5 3 3), (6 4 2) y (5 5 5) [46,47].

Como se puede observar en la Figura 3.8, todas las zeolitas muestran picos de difracción bien definidos, lo que confirma la alta cristalinidad de las mismas. A pesar de esto, se encontraron ciertas diferencias entre las zeolitas intercambiadas y las no intercambiadas (no mostradas en la Figura). Las zeolitas con intercambio de amonio, H-L y H-Y, muestran una menor cristalinidad y un ligero desplazamiento de los picos de difracción en relación con las zeolitas sin intercambio, K-L y Na-Y.

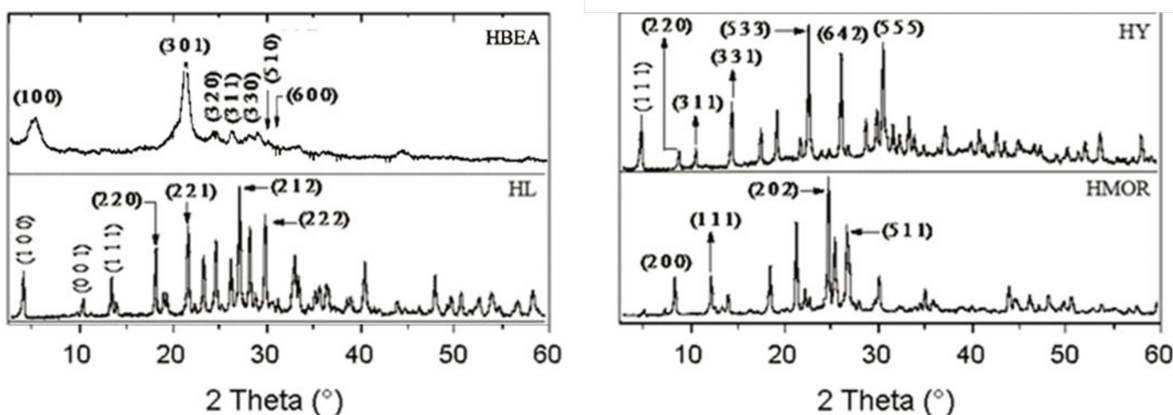


Figura 3.8 Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas

La elevada cristalinidad de la zeolita H-BEA indica una mayor resistencia estructural, mientras que las zeolitas tipo H-Y y H-L son potencialmente vulnerables a la pérdida de la estructura por desaluminización al exponerse bajo condiciones acuosas o temperaturas elevadas. Sin embargo, la desactivación de las zeolitas bajo condiciones de reacción está relacionada a la pérdida de la acidez por la lixiviación de especies ácidas al medio de reacción y a la deposición de coque sobre la superficie, obstruyendo poros y limitando la accesibilidad a los sitios ácidos internos del catalizador [48,49].

### 3.3.1.2 Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos estudiados fueron alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ ), y óxidos de zirconio (SZ y WZ) de acidez regulada. Estos óxidos representan un rango funcional de materiales relevantes en catálisis y son muy utilizados a nivel industrial debido a su estabilidad, por lo tanto, la caracterización textural y ácida muestra diferencias notables entre sus propiedades que condicionan su desempeño catalítico. En la Tabla 3.3 se muestran las propiedades obtenidas por sortometría de  $\text{N}_2$  y TPD de piridina para cada material.

Tabla 3.3 Propiedades de los óxidos metálicos y caracterización de acidez.

Óxidos metálicos	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	VP ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	DTP (nm)	Cl <sup>-</sup> (%)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (%)	WO <sub>x</sub> (%)	Acidez (mmol Piridina g <sup>-1</sup> )			
							Débil <250 °C	Media 250-400 °C	Alta >400 °C	Total
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$	210.0	0.50	5.0	1.0	-	-	0.63	0.13	0.02	0.79
SZ	103.13	0.160	6.0	-	7.6	-	1.7	22.9	91.2	115.8
WZ	38.74	0.077	9.0	-	-	16.0	23.4	5.8	15.8	45.0

Con respecto al análisis textural, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$  muestra una elevada área específica y una porosidad en el orden de los mesoporos, con un diámetro de poro medio alrededor de 5 nm. Esa combinación de parámetros texturales favorece el uso de este tipo de materiales como soporte estructural para dispersar fases activas, proporcionando buena accesibilidad superficial con excelente resistencia térmica y mecánica [50-51]. Los óxidos de zirconia funcionalizados son materiales con menor área específica debido a la incorporación de los oxoaniones sulfato y tungstato; el óxido de zirconia sulfatado (SZ) tiene un área específica de 103  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  y posee una distribución de diámetro de poros bien definida con mesoporos medianos (alrededor de 6 nm), mientras que el óxido de zirconia promovido con tungsteno (WZ) tiene un área de 39  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , con un diámetro promedio de poros más amplio (alrededor de 9 nm), ambos sólidos tienen una estructura favorable y un sistema mesoporoso adecuado para el acceso de moléculas voluminosas para reacciones en fase líquida [52,53].

Generalmente según sus propiedades ácidas, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es un material útil como soporte o referencia de acidez neutra; es un sólido que posee baja acidez Lewis, limitando su uso directo en reacciones donde se requiera una funcionalidad ácida. La incorporación y estabilización de iones Cl<sup>-</sup> incrementa su actividad ácida [51]. Los óxidos de zirconio promovidos con oxoaniones como sulfato y tungstato son considerados materiales superácidos altamente funcionalizados; El sólido SZ proporciona acidez Brønsted muy fuerte por anclaje de especies SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> que

promueven fácilmente reacciones de deshidratación de hexosas, incluso al ser considerado un material superácido presenta mayor riesgo de promover reacciones secundarias de formación de huminas [52,53], mientras que el sólido WZ es un material que mediante la incorporación de las especies  $WO_x$  genera sitios Lewis y Brønsted de fuerza moderada efectivos para promover las reacciones de isomerización y deshidratación de carbohidratos [54,55].

Para estudiar la cristalinidad los sólidos, en la Figura 3.9 se muestran los difractogramas de los sólidos SZ y WZ, en la Figura se observan reflexiones bien definidas que corresponden a las fases monoclinica y tetragonal de  $ZrO_2$ , la presencia simultánea de los picos alrededor de  $28-31^\circ$  y  $34-35^\circ$ , indica que existe una mezcla de fases, ya que la fase tetragonal se localiza en  $29.8^\circ$  (principal),  $34.8$ ,  $49.4$ ,  $50.1$  y  $59.4^\circ$  correspondientes a los planos (1 0 1), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0) y (1 1 2), mientras que la fase monoclinica se encuentra en  $28.2$  y  $31.5^\circ$  (-1 1 1) y (1 1 1) [55,56]. La aparición de los picos de la fase cúbica identificados en  $30.5$  (principal),  $35.2$ ,  $50.6$  y  $60.3^\circ$  acompañado de la atenuación o desaparición de las reflexiones correspondientes a la fase monoclinica podrían indicar la existencia y estabilización de la fase cúbica, sin embargo existe solapamiento de las reflexiones correspondientes a los picos principales de las fases cúbica y tetragonal, por lo tanto no puede hacerse una clara identificación entre estas fases porque son muy similares entre sí y es difícil identificar los patrones de difracción por el solapamiento que ocurre en muestras de baja cristalinidad [56].

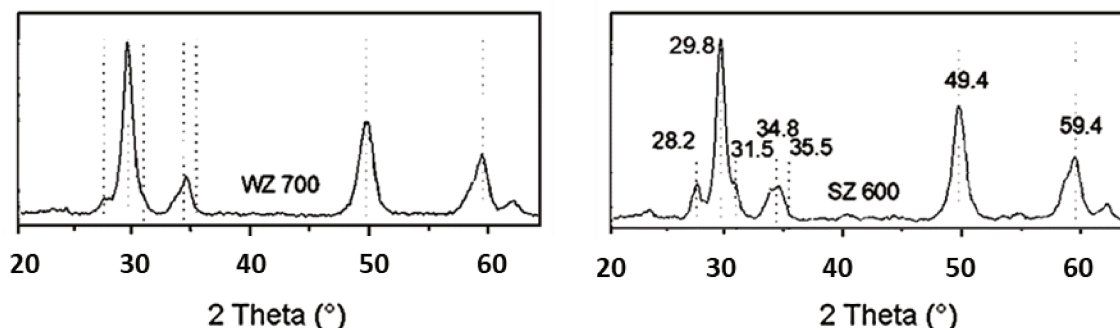


Figura 3.9 Patrones de difracción de rayos X de los óxidos de zirconio SZ y WZ

Se puede concluir que la presencia de oxoaniones en la calcinación del  $Zr(OH)_4$  favorece la estabilización de la estructura tetragonal del  $ZrO_2$ , que según se ha demostrado, es la estructura catalíticamente activa y responsable de la formación de sitios superácidos de alta actividad. Las diferencias observadas en cuanto a la intensidad relativa de las fases SZ y WZ sugieren variaciones en una fracción de la fase cristalina, y del tamaño de dominio cristalino,

mientras que los desplazamientos angulares y la atenuación/ensanchamiento de los picos pueden atribuirse a tensiones en la red inducidas por las especies  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{WO}_x$  dispersas,

### 3.3.1.3 Sílices mesoporosas ordenadas (SMO)

Los sólidos tipo MCM-41 y SBA-15 son sílices mesoporosas ordenadas con geometría y propiedades texturales bien definidas. En la Tabla 3.4 se puede observar que estos sólidos se diferencian notablemente por su área específica, volumen y tamaño de poros, lo que condiciona la difusividad de reactivos y su accesibilidad a los sitios activos. El área específica de la MCM-41 es significativamente mayor que el área de la SBA-15, indicando una extensión de superficie interna muy desarrollada derivada de su estructura hexagonal de canales uniformes, el menor volumen y diámetro de poros del material MCM-41 característico para este tipo de materiales sugiere un sistema poroso más estrecho y un empaquetamiento denso de canales [57,58]. En contraste, la estructura de canales hexagonales uniformes de la SBA-15 al mostrar canales más gruesos proporciona menos área específica, pero ofrece mayor espacio interno y mejores condiciones de accesibilidad con menor resistencia a la difusión de sustratos voluminosos.

Tabla 3.4 Propiedades de las sílices mesoporosas y caracterización de acidez

Material	Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	DTP (nm)	% S/Si (mol/mol)	Acidez TP but ( $\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$ )
MCM-41	1278	0.63	2.5	10	0.66
SBA-15	632	1.15	9.5	10	0.88

Respecto a la acidez, ambos materiales fueron funcionalizados con grupos sulfónicos bajo la misma relación S/Si = 10% mol, generando acidez Brønsted. Sin embargo, la SBA-15 presenta un valor de acidez ligeramente mayor que la MCM-41, este comportamiento se puede atribuir a que en la SBA-15 puede existir una menor densidad de sitios ácidos por unidad de área, sin embargo, estos sitios ácidos resultan más accesibles y efectivos por masa de catalizador debido al mayor diámetro de poro. Mientras que en la MCM-41, la misma carga de sitios ácidos se distribuye sobre una superficie más extensa, reduciendo la acidez por unidad de masa de catalizador favoreciendo una alta densidad de sitios ácidos, implicando una menor accesibilidad de sitios ácidos disponibles ya que se encuentran en el interior de canales más estrechos.

Según se ha reportado en la bibliografía, materiales como la MCM-41 y la SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos ofrecen propiedades ácidas y texturales complementarias [57-60]. La MCM-41 destaca por su elevada área específica y alta densidad

superficial de sitios ácidos, mientras que la SBA-15 proporciona mayor volumen y diámetro de poros favoreciendo la accesibilidad, resultando en mayor acidez efectiva y ofreciendo un mejor desempeño catalítico para la producción de derivados furánicos.

### **3.3.2 Evaluación catalítica de los materiales seleccionados en la reacción de deshidratación/eterificación de fructosa**

Según los resultados obtenidos con las resinas de intercambio descritos anteriormente en la sección 3.2, el empleo de isopropanol como solvente conduce al mayor rendimiento a HMF, mientras que el uso de n-butanol favorece una mayor selectividad hacia este compuesto. Este comportamiento puede atribuirse no solo a la polaridad del alcohol, sino también al efecto del tamaño de la cadena alifática del alcohol, que influye en la capacidad de solvatación y en la estabilización del HMF durante la reacción.

Sin embargo, estos resultados también se pueden atribuir a las condiciones de reacción, ya que a bajas temperaturas se favorece la deshidratación de fructosa evitando que el HMF se consuma en reacciones secundarias. Mientras que, para promover la reacción de eterificación del HMF con el alcohol se debe trabajar a mayores temperaturas (140-160°C) [61-63]. En consecuencia; durante el estudio empleando las resinas de intercambio a una temperatura de reacción de 120°C no se observa avance notable en la reacción eterificación, exceptuando cuando se emplea el etanol como solvente, debido a que el etanol es mucho más reactivo debido a su alta polaridad, así mismo, este efecto se observa con el isopropanol cuando se disminuye el tiempo de contacto [28,33,61]. Adicionalmente, en el estudio se observó que las resinas tipo gel eran más propensas a promover las reacciones de eterificación en comparación con la resina macroporosa, por lo tanto, se observa un efecto catalítico capaz de modificar la selectividad hacia las reacciones de deshidratación/eterificación [32,62,64].

#### **3.3.2.1 Condiciones experimentales para el estudio de las reacciones de deshidratación y eterificación de fructosa con diferentes catalizadores sólidos**

La selección de catalizadores se realizó con la evaluación de varios sólidos ácidos tipo zeolitas, sílices mesoporosas, alúmina, óxidos de zirconio y resinas de intercambio iónico en la reacción de deshidratación de fructosa en reactor *batch* discontinuo, con soluciones de fructosa disueltas en alcohol/agua (9:1 v/v) a una concentración de 45 g L<sup>-1</sup>, empleando isopropanol o butanol como medio de reacción y solvente estabilizador, respectivamente. Para cada ensayo

se utilizó 0.25 g de catalizador, y se trabajó a una temperatura de 120 °C y presión de 10 bar de N<sub>2</sub> con agitación continua en 1500 rpm durante 3 h.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos durante la evaluación de distintos catalizadores ácidos propuestos con el objetivo de seleccionar el mejor catalizador para producir HMF o productos de eterificación.

### 3.3.2.2 Respuesta catalítica de diferentes catalizadores sólidos ácidos en la reacción de deshidratación/eterificación de fructosa en isopropanol

Los resultados obtenidos en la evaluación de catalizadores empleando isopropanol como solvente se muestran en la Figura 3.10. De manera general se evaluó la conversión de fructosa y los rendimientos al HMF y al AMF asociado a la reacción de eterificación del HMF con isopropanol, que en este caso sería el isopropoximetilfurfural (IpMF). Las zeolitas muestran una baja conversión de fructosa (<60%) y poco rendimiento de HMF (18-34%), siendo entre todas las zeolitas, la H-Y y la H-L las que mayor rendimiento a HMF produjeron con 31 y 34%, respectivamente. Además, entre las zeolitas evaluadas, la zeolita H-BEA, muestra la mayor conversión de fructosa (60%) el mayor rendimiento al producto de eterificación (12%), se puede destacar que esta zeolita posee el mayor volumen de mesoporos y la menor acidez.

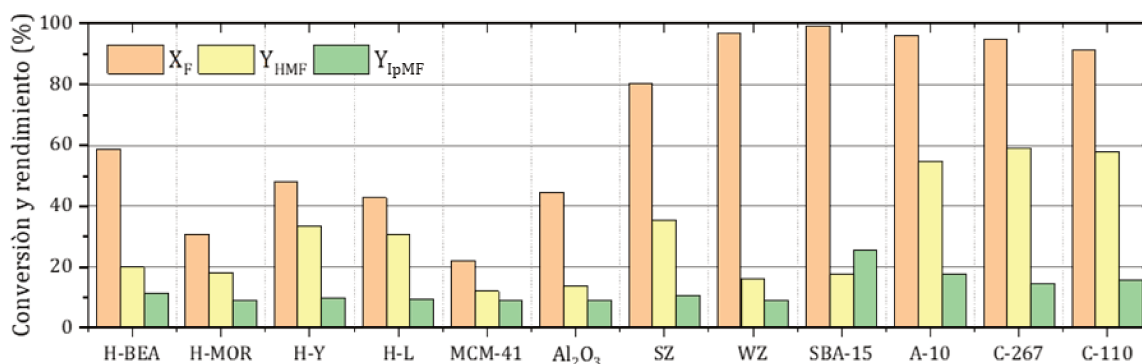


Figura 3.10 Conversión de fructosa y rendimiento hacia HMF e IpMF

En el caso de los óxidos metálicos a pesar de ofrecer mayor accesibilidad a los reactivos, se evidencia muy poca conversión de fructosa con la alúmina (45%), esto puede estar asociado a su limitada acidez, incapaz de promover la reacción de deshidratación que requiere de acidez del tipo Brønsted. Mientras que, empleando los catalizadores de zirconio promovidos con sulfato o tungsteno se observa elevada conversión de fructosa (80-97%), siendo el catalizador SZ el que presenta el mayor rendimiento a HMF (35%). El material SZ muestra mejor

desempeño catalítico hacia la reacción de deshidratación de fructosa en comparación con el material WZ sugiriendo que los resultados están influenciados directamente por la acidez de los sólidos, ya que según el análisis de TPD de piridina, el catalizador SZ presenta mayor cantidad de sitios ácidos fuertes en comparación con el material WZ.

Con respecto a las sílices mesoporosas ordenadas, se observa una marcada influencia en la accesibilidad de la fructosa en los sistemas de canales porosos de cada catalizador, si bien ambos catalizadores poseen la misma estructura y la misma carga de grupos sulfónicos. La diferencia en el diámetro de poros parece tener una mayor influencia sobre el desempeño catalítico. La SBA-15 muestra una conversión de fructosa de 99% y rendimientos hacia HMF e IpMF de 18 y 25%, respectivamente, mientras que la MCM-41 solo exhibe una conversión de 22% y rendimientos a HMF e IpMF de 12 y 9%, respectivamente. Con estos resultados se puede inferir que la jerarquización por tamaño de poros y la distribución de sitios ácidos es un parámetro relevante que se debe considerar durante el estudio para optimizar el rendimiento hacia los productos deseados [43,62].

Las resinas de intercambio iónico presentaron conversiones elevadas 91-96% y rendimientos moderados a HMF alrededor de 40-44% y rendimientos pobres a IpMF alrededor de 10-13%. Siendo los materiales que ofrecen mayor rendimiento a HMF. De manera general las resinas poseen acidez similar, pero comparando las resinas tipo gel A-10 y C-267 se observa que el efecto de hinchamiento de la matriz mejora ligeramente la conversión de fructosa y el rendimiento a los productos de eterificación igualando a la resina macro reticular C-110 en términos de rendimiento a HMF.

Comparando el tamaño de las moléculas según su diámetro crítico molecular (DCM) con el diámetro de los poros de los catalizadores evaluados, se puede observar en la Figura 3.11 una representación gráfica en la que se muestran las moléculas involucradas en el camino de reacción ordenadas según su DCM [11,12,66-70], y los catalizadores evaluados ordenados según el diámetro promedio de poros de menor a mayor. Según los resultados obtenidos se observa que a medida que aumenta el diámetro de poros del material hay un incremento en la conversión y el rendimiento a HMF. EL DCM es un parámetro útil para evaluar la accesibilidad de las moléculas a sitios ácidos en el interior de sistemas de poros mesoporosos, permitiendo determinar si la geometría de los catalizadores es adecuada para favorecer la difusión y posterior conversión de moléculas voluminosas como la fructosa.

Para el caso de las zeolitas considerando el DCM, no se permite el ingreso de la fructosa al interior de las cavidades de los microporos explicando la baja conversión y el rendimiento a HMF obtenido [43], sin embargo, según se ha reportado en la bibliografía, las zeolitas son excelentes materiales que podrían emplearse como soporte para soportar metales con capacidad hidrogenante y promover reacciones de hidrogenación del HMF para producir 2,5-dimetilfurano, un aditivo biocombustible elevador de octanos para nafta [33].

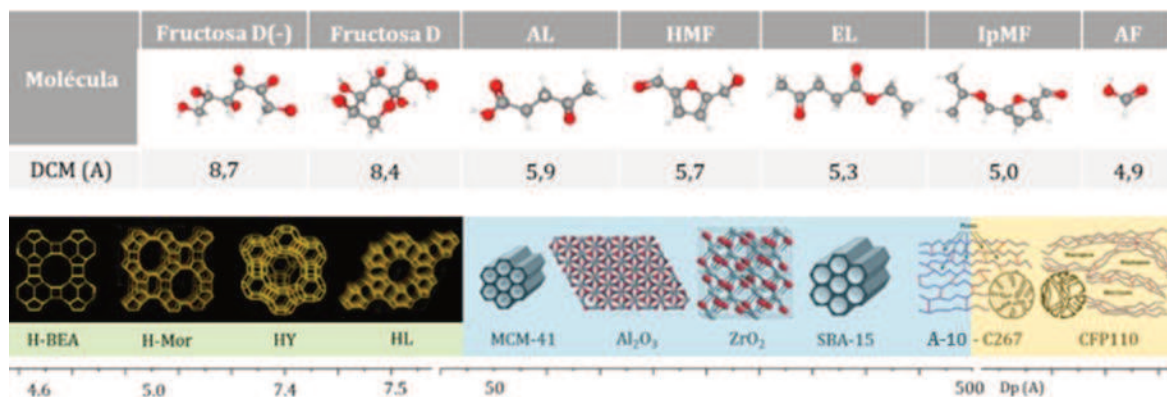


Figura 3.11 Diámetro crítico de reactivos, productos y sólidos ácidos.

Las sílices mesoporosas ordenadas mostraron un comportamiento particular en relación a sus propiedades texturales, en especial con el diámetro de poros. La MCM-41 mostró una baja conversión y una muy pobre capacidad de eterificación, mientras que la SBA-15 muestra una excelente conversión y la mayor capacidad de eterificación entre todos los sólidos evaluados, siendo este catalizador un material promisorio para estudiar la eterificación del HMF [72]. Luego, entre los sólidos en base a óxidos metálicos también se evidencia un efecto del tamaño de poros ya que el catalizador SZ presenta mayor diámetro de poros que el catalizador WZ y que la alúmina. Mientras que para sólidos ácidos en el rango de macroporos como las resinas de intercambio a pesar de que se observan ambos productos de reacción HMF e IpMF, existe una mayor capacidad de formación de HMF. Estos resultados permiten relacionar directamente la accesibilidad hacia el interior de la estructura porosa del catalizador con la acidez del mismo.

### 3.3.2.3 Respuesta catalítica de diferentes catalizadores sólidos en la reacción de deshidratación/ eterificación de fructosa en n-butanol

Los catalizadores fueron evaluados también utilizando butanol como solvente bajo las mismas condiciones de reacción, para eliminar o atenuar la capacidad de eterificación de los

materiales y estudiar exclusivamente el rendimiento a HMF. Los resultados obtenidos corroboran las conclusiones previas planteadas en la sección 3.2.5 (sección de selección del solvente), en donde se identifica la polaridad del solvente como parámetro clave para promover la reacción de eterificación del HMF o promover la estabilización del HMF por efecto de solvatación de reactivos o sitios ácidos. El butanol al ser un solvente con menor polaridad que el isopropanol suele estabilizar más eficientemente el HMF [1,6,4].

Según los resultados obtenidos que se muestran en la Figura 3.12, empleando butanol como solvente, se observa la misma tendencia general en cuanto a conversión de fructosa. A medida que se incrementa el diámetro de poros de los catalizadores evaluados, se observa mayor conversión de fructosa. El catalizador WZ muestra la mayor conversión de fructosa en conjunto con la SBA-15 y las resinas de intercambio iónico, mientras que el catalizador MCM-41 y las zeolitas muestran nuevamente conversiones bajas indistintamente del solvente empleado. Además, para los catalizadores que ofrecen baja conversión de fructosa se mantiene la misma tendencia observada en las experiencias con isopropanol como solvente, tal que, el rendimiento a HMF fue mayor para las zeolitas H-Y y H-L con 42 y 55%, seguido por el óxido de zirconio sulfatado (SZ) con 47% y luego se encuentra la resina de intercambio iónico C-110 macroporosa con un 58%.

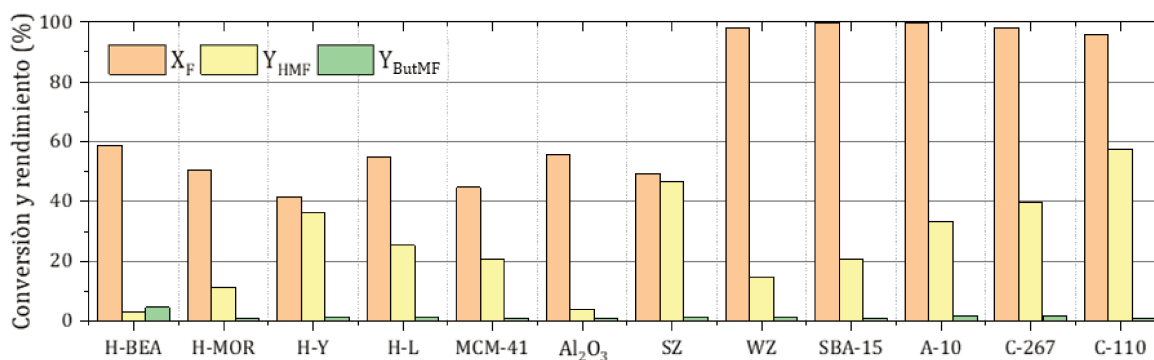


Figura 3.12 Conversión de fructosa y rendimiento hacia HMF y ButMF

Estos resultados corroboran que para la producción de HMF se requieren catalizadores con acidez moderada y sistemas de canales mesoporosos que permitan la accesibilidad de las moléculas involucradas hacia los sitios activos, condiciones de reacción poco severas y empleando un solvente poco polar capaz de estabilizar el HMF por solvatación. En contraste, si el objetivo es producir éteres furánicos (alcoximetilfuranos) de manera eficiente, se debe optimizar el sistema con materiales de acidez regulada y accesibilidad adecuada, condiciones de reacción más severas (mayor temperatura) y utilizar como medio de reacción

preferiblemente alcoholes alifáticos de cadena corta y elevada polaridad como por ejemplo el etanol [20,21].

### 3.3.3 Conclusiones parciales, selección de catalizadores

Los resultados observados en esta sección, correspondiente a la selección del catalizador, muestran variaciones en función del alcohol utilizado como solvente o medio de reacción. Estas diferencias pueden interpretarse a partir de las propiedades fisicoquímicas de los materiales evaluados, ya que el desempeño catalítico se relaciona con las propiedades ácidas (tipo, y fuerza de sitios ácidos), así como con las propiedades texturales ( $S_{\text{BET}}$ , DTP, Vp) las cuales influyen sobre la accesibilidad de los reactivos al interior del catalizador.

Las zeolitas presentan elevada densidad de sitios ácidos fuertes, pero micro porosidad restrictiva, el confinamiento favorece reacciones rápidas de deshidratación local pero también la formación de productos secundarios no identificados, limitando el rendimiento hacia HMF o IpMF. El mayor rendimiento a HMF sugiere que la eterificación está impedida por limitaciones difusionales en canales microporosos. Los sitios ácidos en los óxidos de zirconia promovidos con oxoaniones, favorecen la reacción de deshidratación de fructosa provocando conversiones elevadas, sin embargo, a mayor fuerza ácida se favorecen reacciones secundarias reduciendo el rendimiento hacia el HMF e IpMF favoreciendo su degradación por vías de hidratación, El catalizador SZ tiene una mayor densidad de sitios ácidos Brønsted y accesibilidad limitada, mientras que el catalizador WZ posee un balance entre sitios Lewis y Brønsted y mayor accesibilidad aparente promoviendo reacciones secundarias indeseables. Esta comparación parece indicar la importancia del balance entre acidez y accesibilidad. La restricción asociada al menor tamaño de poro de la sílice MCM-41 puede limitar la accesibilidad de las moléculas. No obstante, estos resultados pueden estar influenciados por el método de síntesis, particularmente la incorporación de los precursores de azufre y la eficiencia de la oxidación a grupos sulfónicos. En contraste, la mayor conversión de fructosa y la capacidad de eterificación observadas para la SBA-15 pueden relacionarse con su mayor tamaño y volumen de poros. Sin embargo, la capacidad para dirigir selectivamente los productos hacia HMF o EMF puede estar relacionada con las condiciones de reacción. Por último, las resinas de intercambio presentan sitios ácidos Brønsted fuertes accesibles que favorecen el rendimiento a HMF, según los resultados obtenidos es posible que la distribución homogénea de sitios ácidos promueva la reacción de deshidratación de fructosa preferentemente sobre la reacción de eterificación.

### 3.4 Optimización de variables de operación en reactor de flujo continuo con resinas de intercambio iónico para la deshidratación/eterificación de fructosa

En la sección 3.2 de este capítulo, se estudió el efecto del solvente en la estabilización del HMF empleando dos resinas de intercambio iónico ácidas, se determinó que la reacción de deshidratación de fructosa es una reacción relativamente rápida y por lo tanto si se desea producir una corriente rica en HMF se debe trabajar con un solvente que tenga poca reactividad para evitar reacciones de eterificación [72]. En otro escenario, para alcanzar el mismo objetivo con cualquier alcohol, se puede disminuir el tiempo de contacto entre el catalizador y los reactivos para evitar las reacciones indeseadas que consumen el HMF. Una manera eficiente de controlar el tiempo de reacción, es cambiando la modalidad de operación a un sistema de reacción de flujo continuo, en el cual mediante el ajuste de la concentración de reactivos, el caudal de alimentación o la masa de catalizador se puede controlar el tiempo de contacto [73,74]. Por lo tanto, en esta sección se muestran los resultados obtenidos para la experiencia de diseño, construcción y puesta a punto del reactor de lecho fijo en operación continua con la finalidad de determinar las condiciones que permitan producir una corriente rica en HMF. Para alcanzar este objetivo se utilizó como medio de reacción una solución de fructosa disuelta en isopropanol/agua (9:1 v/v) como solvente y resinas de intercambio iónico como catalizadores.

#### 3.4.1 Optimización del tiempo de contacto, estudio de variación de la WHSV

La transición de los experimentos del reactor *batch* hacia el reactor de lecho fijo operando en régimen continuo se llevó a cabo considerando trabajar a la misma presión, temperatura y mantener los parámetros operativos clave del reactor *batch* tales como la relación masa de fructosa/masa de catalizador y tiempo de residencia. En un reactor de flujo continuo el parámetro que relaciona estas variables se conoce como velocidad espacial horaria en peso o WHSV, (*weight hourly space velocity*). Este parámetro es equivalente al tiempo de residencia del reactor y se define como el flujo másico de alimentación de reactivos que puede ser procesado por unidad de masa de catalizador por unidad de tiempo.

##### 3.4.1.1 Condiciones experimentales para el estudio del tiempo de contacto

La primera estimación del WHSV se realizó considerando las condiciones de operación del reactor *batch*, para 90 g L<sup>-1</sup> de fructosa en 0.025 L de solución, empleando una masa de catalizador de 1 g durante un tiempo de reacción de 0.5 h. Aplicando la ecuación 2.1 detallada en el capítulo II sección 2.5.3. El valor equivalente al tiempo de residencia en el reactor de flujo

continuo (WHSV) sería  $4.5 \text{ h}^{-1}$ . Luego, manteniendo la concentración de la solución de fructosa en  $90 \text{ g L}^{-1}$ , fijando el caudal de alimentación en  $0.4 \text{ mL min}^{-1}$  y con el WHSV estimado, se varió la masa de catalizador en tres niveles 1.4, 0.75 y  $0.35 \text{ g}$  para determinar los valores de WHSV aplicando la ecuación 2.2, resultando en 1.5, 3.1 y  $6.2 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente, por último con estos tres niveles de WHSV se evaluó el efecto de la velocidad espacial sobre la conversión de fructosa, la selectividad y el rendimiento a HMF en régimen continuo. El experimento se llevó a cabo a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 bar de  $\text{N}_2$ , durante 4 h de reacción, tomando muestras de los productos de salida del reactor cada 0.5 h.

### 3.4.1.2 Respuesta catalítica, estudio de la variación del tiempo de contacto

La conversión de fructosa en función del tiempo para cada WHSV se muestra en la Figura 3.13. La curva para WHSV  $1.5 \text{ h}^{-1}$  mantiene la conversión más alta y estable a lo largo del tiempo con valores sostenidos alrededor de 95-99%. La curva para WHSV  $3.1 \text{ h}^{-1}$  alcanza un máximo de conversión a tiempos cortos, pero después de alcanzar las 2 h la conversión cae desde 95 % hasta 85% y luego se mantiene estable alrededor de 85% al alcanzar 150 min. Mientras que para la curva de WHSV  $6.2 \text{ h}^{-1}$  se observa la conversión más baja y con tendencia decreciente a lo largo del experimento desde las 2.5 h con conversión alrededor de 75% hasta los 4 h con conversión de 40%.

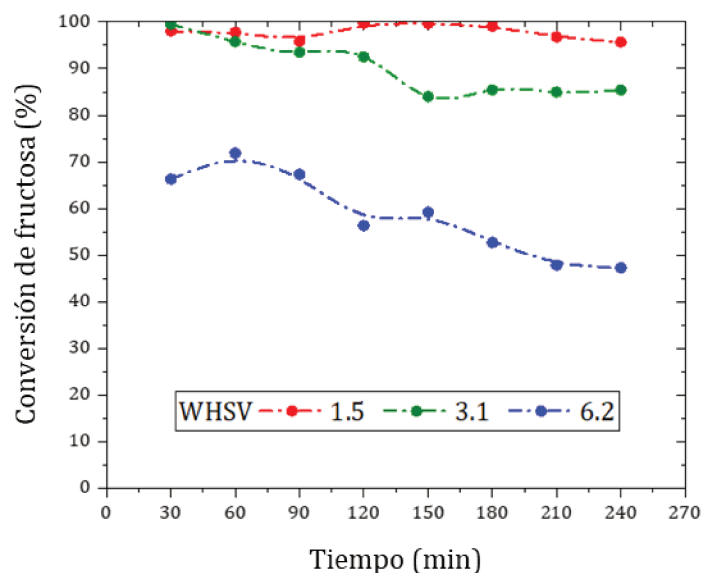


Figura 3.13 Conversión en función de la velocidad espacial.

El rendimiento y la selectividad hacia HMF se muestran en la Figura 3.14 para cada WHSV en función del tiempo de reacción. La curva para la WHSV  $3.1 \text{ h}^{-1}$  muestra claramente el

mayor valor de rendimiento a HMF con un comportamiento constante alrededor de 45-50% durante todo el experimento, exhibiendo un pico en 55% a las 1.5 h, mientras que las curvas que representan la evolución de la WHSV de 1.5 y 3.2 h<sup>-1</sup> presentan rendimientos bajos y estables alrededor de 30%. Con respecto a la selectividad para la WHSV de 6.2 h<sup>-1</sup> se observa un incremento desde las 0.5 h hasta las 4 h que va desde 45 hasta 70% mientras que para la WHSV de 3.1 y 1.5 h<sup>-1</sup> se observan comportamientos estables a partir de 1 h alrededor de 50 y 30% respectivamente. La mejor combinación de parámetros la ofrece la WHSV de 3.1 h<sup>-1</sup> ya que en promedio muestra una conversión de fructosa alrededor de 87%, rendimiento y selectividad hacia HMF de 48 y 55%, respectivamente, en un tiempo de contacto intermedio según los niveles definidos.

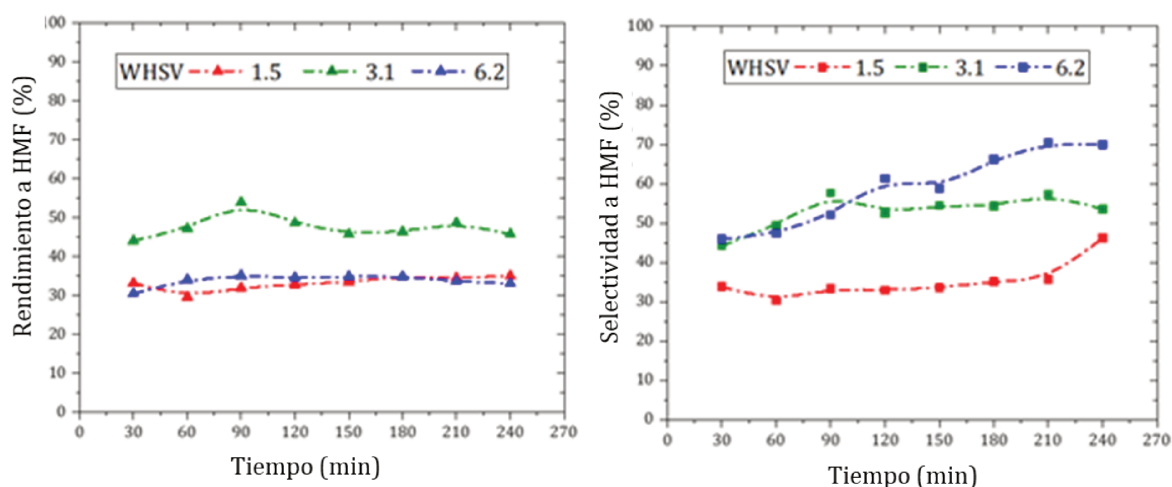


Figura 3.14 Rendimiento hacia HMF en función de la velocidad espacial.

La velocidad espacial definida en el nivel bajo (1.5 h<sup>-1</sup>) implica un mayor tiempo de contacto, que favorece conversiones iniciales rápidas y elevadas que se mantienen durante el ensayo catalítico produciendo un rendimiento bajo pero constante, este comportamiento puede estar asociado a reacciones secundarias que promueven la apertura del anillo furánico del HMF generando productos secundarios no deseados [75,76]. La WHSV intermedia 3.1 h<sup>-1</sup> proporciona un balance óptimo entre tiempo de residencia y procesamiento de alimentación constante, en donde se observa un mayor rendimiento y selectividad hacia el HMF, pero muestra una caída en la conversión que puede estar relacionada con problemas de estabilidad en el ensayo que tengan relación con el tiempo de inducción que demora el sistema en alcanzar el estado estacionario. Finalmente, para WHSV alto 6.2 h<sup>-1</sup> se disminuye el tiempo de contacto, y en consecuencia se limita la conversión de fructosa y se observan rendimientos bajos a HMF,

sin embargo, el incremento de la selectividad puede estar relacionado con la disminución de las reacciones de descomposición de los carbohidratos y el HMF como precursores de huminas.

A partir de estos primeros ensayos orientados a la puesta a punto del equipo, se realizan una serie de modificaciones al sistema para optimizar la metodología de toma de muestra en operación y así evitar perturbaciones de flujo en el sistema durante el experimento, con esto se mejora estabilidad del sistema y se mejora la dispersión de resultados que se pueden asociar a problemas operacionales, tales como caídas de presión, arrastre de flujo al extraer la muestra. La dispersión de resultados, también puede deberse a la deposición progresiva de huminas que en consecuencia son signos de desactivación de las resinas debido a las condiciones de exposición prolongada a reactivos en el régimen continuo de operación.

Para minimizar las perturbaciones en los resultados observados por posibles causas de desactivación se decidió disminuir la concentración de fructosa desde 90 hasta 45 g L<sup>-1</sup>, y se disminuye la cantidad de catalizador para mantener la WHSV en 3.1 h<sup>-1</sup>, con la finalidad de evitar o disminuir los efectos de una posible desactivación del catalizador por alimentación de una solución con concentraciones elevadas de sustrato.

### **3.4.2 Producción de HMF empleando resinas de intercambio iónico**

Con las mejores condiciones experimentales definidas anteriormente (WHSV = 3.1 h<sup>-1</sup>), y la optimización del montaje de reacción. La siguiente sección consiste en mostrar los resultados de la evaluación catalítica de las dos resinas de intercambio iónico tipo catiónicas (IONAC), la CFP-110 mesoporosa (RII/M)-H<sup>+</sup> y la C-267 base gel (RII/G)-H<sup>+</sup>, con la finalidad de comparar su comportamiento para determinar el potencial de cada una de ellas en la producción de HMF en un reactor de flujo continuo utilizando isopropanol como solvente.

#### **3.4.2.1 Replanteo de las condiciones experimentales**

La evaluación catalítica se llevó a cabo en el reactor tubular continuo operando de forma isotérmica, presurizado con atmósfera inerte de 10 bar de N<sub>2</sub>. Se cargó 0.35 g de resina formando un lecho empacado soportado por dos lechos inertes de CSi y se alimentó la solución de fructosa (45 g L<sup>-1</sup>) disuelta en una solución isopropanol/agua (9:1 v/v) mediante una bomba de HPLC a un caudal de 0,4 mL min<sup>-1</sup>. Se trabajó con una rampa de calentamiento de 4 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar la temperatura de reacción 120 °C que se mantuvo durante 4 h. Se calculó la conversión de fructosa, el rendimiento hacia los productos de interés y la selectividad hacia el HMF en función del tiempo analizando muestras tomadas cada 0.5 h.

### 3.4.2.1 Evaluación catalítica, comparación de la actividad de las resinas

La distribución de productos obtenidos en fase líquida con ambas resinas en función del tiempo de reacción se muestra en la Figura 3.15. Se observa que ambas resinas dan como producto primario (HMF tr: 29,6 min) por deshidratación de fructosa, este HMF puede reaccionar con el alcohol produciendo Isopropoxi-metilfurfural (IpMF, tr: 59,4 min). Además, aparecen trazas de propil levulinato (PL, tr: 44,2 min) como un producto terciario de hidrólisis de IpMF no deseado. La resina (RII/M)-H<sup>+</sup> favorece la deshidratación de fructosa y la estabilización del HMF, mientras que la (RII/G)-H<sup>+</sup> muestra mayor actividad eterificante con producción irregular de HMF. Al desactivarse la resina con el tiempo de reacción disminuyen IpMF y PL probablemente por disminución de la acidez del catalizador en reacción [77].

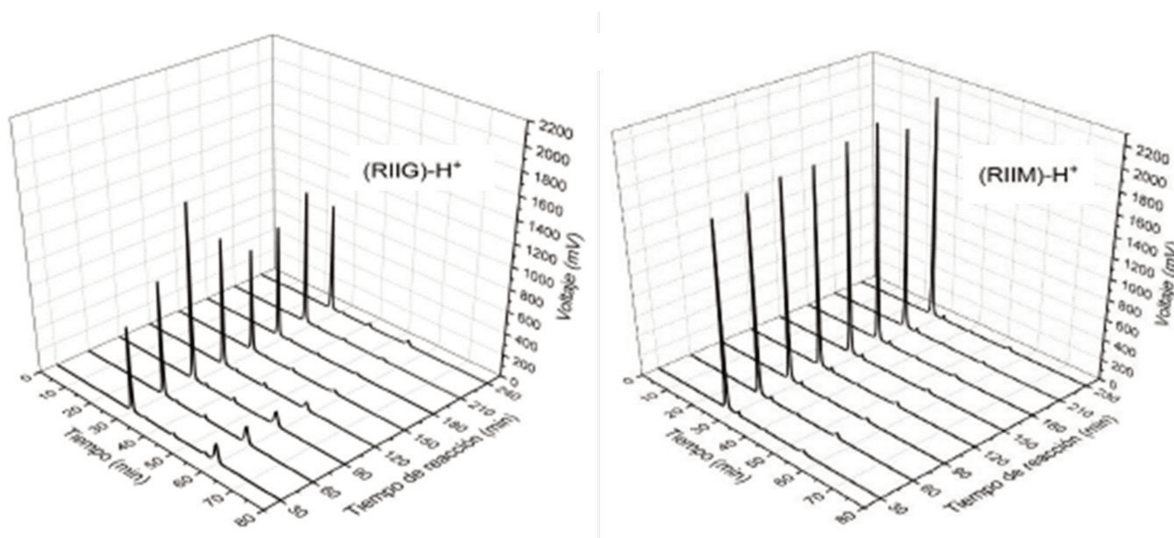


Figura 3.15 Cromatogramas de los productos detectados por HPLC-UV a 284 nm.

La Figura 3.16 muestra valores de conversión de fructosa y selectividad a HMF en el sistema continuo. Se observa que la resina (RII/G)-H<sup>+</sup> alcanza una conversión de 99.5% en los primeros 0.5 h y luego cae en función del tiempo llegando a una conversión de 85.4% a las 4 h de reacción. La conversión de la resina (RII/M)-H<sup>+</sup> se mantuvo en 99.7% durante 1 h y luego cayó a 96.1% lo que implica que fue más estable durante la evaluación catalítica en comparación con la (RII/G)-H<sup>+</sup>. Esto puede atribuirse a su menor acidez, lo cual la hace menos propensa a producir reacciones secundarias de descomposición del HMF [78,79]. En ambos experimentos se observa que el sistema de reacción de lecho fijo operando en régimen continuo que fue diseñado y construido en el laboratorio, tiene un comportamiento estable durante la evaluación catalítica, ofreciendo resultados confiables sin mayores desviaciones.

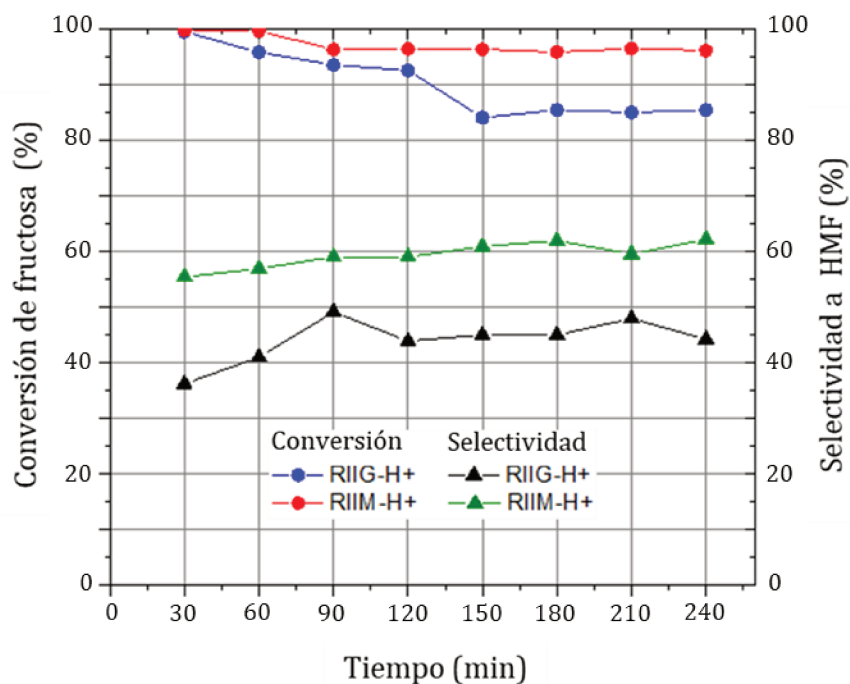


Figura 3.16 Conversión de fructosa y selectividad a HMF en función del tiempo

Con respecto a la selectividad hacia HMF se observa en la Figura 3.16 que la resina (RII/G)-H<sup>+</sup> muestra una tendencia creciente desde 36.2% a las 0.5 h, llegando a alcanzar un valor máximo de 49.1% a 1.5 h de reacción. Por otro lado, la resina (RII/M)-H<sup>+</sup> presentó una mayor selectividad a HMF durante el ensayo, alrededor de 62.2%. En la Figura 3.17, se muestra el rendimiento a HMF de ambas resinas durante el tiempo de evaluación. La inestabilidad de (RIIG)-H<sup>+</sup> es debida a la mayor formación de productos secundarios tales como alcoхidos o éteres furánicos [28,74] y productos de esterificación, como levulinatos y productos de descomposición como huminas [23,75].

Las huminas son compuestos carbonosos sólidos insolubles que provienen de la descomposición de los carbohidratos, el HMF y demás productos secundarios, por efecto de la temperatura y el tiempo de contacto [75,77] y están presentes en el producto obtenido con ambas resinas. La resina (RIIG)-H<sup>+</sup> presenta menor producción de HMF y en promedio se obtiene un rendimiento a HMF de 39.6%. Sin embargo, con la resina (RIIM)-H<sup>+</sup> se produce mayor cantidad de HMF y en promedio se obtiene un rendimiento de 57.6%. La menor producción de HMF observada por la resina (RIIG)-H<sup>+</sup> se puede atribuir a la posible desactivación por deposición de material carbonoso producido en las reacciones de descomposición del HMF debido a la mayor acidez de la resina [30,76].

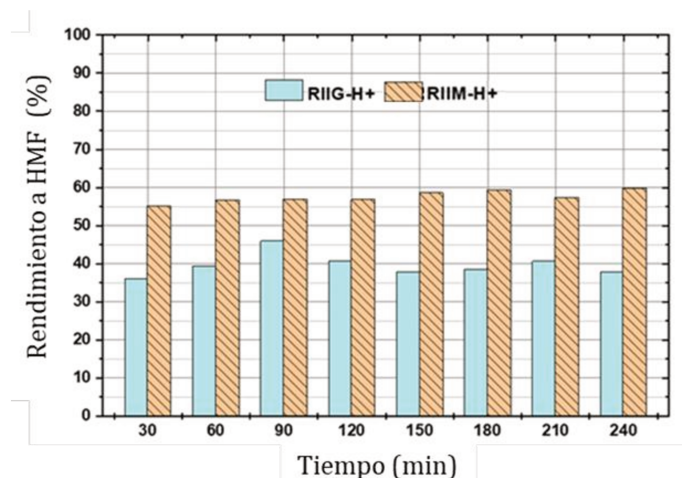


Figura 3.17 Rendimiento a HMF en función del tiempo para ambas resinas.

La concentración de productos determinadas en fase líquida durante la reacción, se muestran en la Figura 3.18. Para ambas resinas se puede observar un comportamiento distinto, los resultados muestran que la resina macroporosa alcanza el estado estacionario aproximadamente a partir del instante inicial de reacción, mientras que para la resina en base gel se observa que la concentración de HMF aumenta la primera hora y luego cae progresivamente desde las 1.5 h hasta alcanzar el estado estacionario a partir de las 2.5 h, este comportamiento puede estar atribuido a la desactivación de la resina evidenciado por la disminución en la concentración de HMF y el aumento de la concentración de fructosa en la salida del reactor.

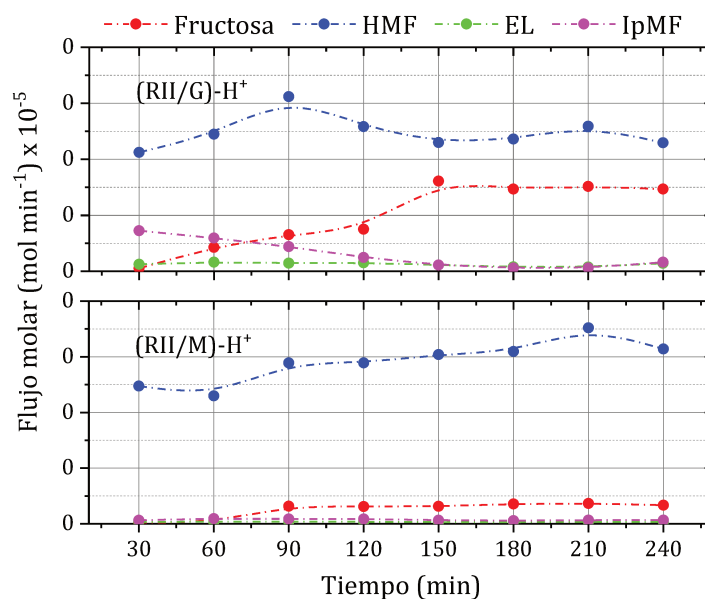


Figura 3.18 Concentración de productos en fase líquida en función del tiempo.

A partir del comportamiento observado en los ensayos realizados con ambas resinas, se puede inferir que el comportamiento del sistema de reacción en flujo continuo se mantiene estable durante toda la evaluación catalítica y es adecuado para realizar los ensayos pertinentes para llevar a cabo esta investigación [80], si bien es un sistema construido *ad-hoc* en el laboratorio, es un sistema robusto que permite obtener datos experimentales confiables.

### **3.4.3 Conclusiones parciales, optimización de variables de operación en reactor de flujo continuo y producción de HMF con resinas de intercambio**

A partir de la evaluación catalítica de las resinas de intercambio, en el reactor de tubular de lecho empacado operando en régimen continuo, se determinó que la resina (RIIM)-H<sup>+</sup> exhibe el mayor rendimiento a HMF y una mayor estabilidad temporal. Además, alcanza el estado estacionario en menor tiempo, estabilizando la formación del producto deseado y el sistema se mantiene estable durante el tiempo de reacción evaluado.

La producción de huminas aumenta durante las primeras 0.5 h de reacción y posteriormente se mantiene prácticamente constante durante toda la evaluación. En consecuencia, este material se considera promisorio para futuros estudios de optimización de variables con la intención de realizar un escalamiento del proceso.

No obstante, la acumulación de huminas parece estar asociada a la acidez de la resina, este efecto debe minimizarse debido a que reduce el rendimiento hacia HMF y modifica la selectividad final hacia el producto deseado. En este sentido, para mitigar esta limitación, se propone incorporar zeolitas de porosidad media o sólidos mesoporosos ácidos, que promuevan la reacción de deshidratación de fructosa y a su vez impidan la degradación de compuestos furánicos y así aumentar el rendimiento a HMF.

- [1] H.B. Zhao, J.E. Holladay, H. Brown, Z.C. Zhang, Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*. 316 (2007) 1597–1600. <https://doi.org/10.1126/science.1141199>
- [2] K.I. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. *Catal. Commun.* 10 (2009) 1849–1853, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.012>
- [3] H. P. Yan, Y. Yang, D. M. Tong, X. Xiang, C. W. Hu, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid acid catalysts. *Catal. Commun.* 10 (2009) 1558–1563. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.04.020>
- [4] L. Lai, Y. Zhang, The production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose in isopropyl alcohol: a green and efficient system. *ChemSusChem*. 4 (2011) 1745–1748. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100489>
- [5] G. Morales, L. Bautista, J. Melero, J. Iglesias, R. S-Vázquez, Valorization of real lignocellulosic feedstocks in heterogeneous catalytic processes. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9571–9578. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.066>
- [6] N. Shi, Q. Liu, H. Cen, R. Ju, X. He, L. Ma, Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 10 (2020) 277–287. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00414-4>
- [7] B. Cornelius, W. Ta Yeong, A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 17 (2021) 110–172. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110172>
- [8] E. Cunill, J. Ramírez, C. Bringué, M. Fité, J. Iborra, J. Tejero, Role of ion-exchange resins as catalyst in the reaction-network of transformation of biomass into biofuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 92(11) (2017) 2775–2786. <https://doi.org/10.1002/jctb.5352>
- [9] A. Bondi; Van der Waals volumes and radii. *The Journal of Physical Chemistry*. 68 (1964) 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
- [10] M.L. Connolly, Analytical molecular surface calculation. *Journal of Applied Crystallography*. 16 (1983) 548–558. <https://doi.org/10.1107/S0021889883010985>.
- [11] PubChem. Glucose, CID 5793, PubChem Compound - Glucose; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5793>.
- [12] PubChem. D-Fructose, PubChem Compound - Fructose; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fructose>.
- [13] PubChem. D-pyranose, PubChem Compound - Fructose; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fructose>.
- [14] K. Klinchongkon, B. Intim, N. Milasing, P. Khuwijitjaru, Effect of ethanol concentration and temperature on solubility of fructose. *Food Science and Technology Research*. 28(1) (2022) 105–109. <https://doi.org/10.3136/fstr.FSTR-D-21-00191>
- [15] S. Tahere Alavi, G. Pazuki, A. Raisi, Solubility of fructose in water–ethanol and water–methanol mixtures by using H-bonding models. *arXiv preprint* (2020) PDF: <https://arxiv.org/pdf/2008.06795.pdf>

- [16] F. Montañés, A. Olano, E. Ibáñez, T. Fornari, Modeling solubilities of sugars in alcohols based on original experimental data. *AIChE Journal*. 53(9) (2007) 2411–2418. <https://doi.org/10.1002/aic.11258>
- [17] X. Gong, S. Wang, H. Qu, Solid-liquid equilibria of D-glucose, D-fructose and sucrose in mixtures of ethanol and water from 273.2 K to 293.2 K. *Thermodynamics and Chemical Engineering Data*. 19 (2011) 217–222. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60157-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60157-2)
- [18] M. László, E. Cséfalvay, Á. Németh, Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability (review). *Chemical Reviews*. 118 (2) (2018) 505–613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- [19] L. Chun-Zhu, X. Hu, R. J. M. Westerhof, D. Dehua, L. Wu, Acid-catalyzed conversion of xylose in 20 solvents: insight into interactions of the solvents with xylose, furfural, and the acid catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2 (2014). <https://doi.org/10.1021/sc5004659>
- [20] H. B. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*. 316 (2007) 1597–1600. <https://doi.org/10.1126/science.1141199>
- [21] Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic, Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. *Topics Catal*. 52 (2009) 297–303. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9166-0>
- [22] D. Izaskun, L. Jalel, Biphasic reaction systems for lignocellulosic biomass revalorisation, *Green and Sustainable Chemistry*. 1 (2021) 435. <http://doi:10.1016/j.cogsc.2020.100435>
- [23] A. Sosa, M. Gorsd, M. Blanco, L. Pizzio, Synthesis and characterization of tungstophosphoric-acid modified mesoporous silica nanoparticles with tuneable diameter and pore size distribution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 83 (2017) 355–364. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4428-6>
- [24] R. Alcaraz de la Osa, I. Iparragirre, D. Ortiz, J. M. Saiz, The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy. *ChemTexts*. 6 (2020) 2. <https://doi.org/10.1007/s40828-019-0097-0>
- [25] G. V. Samsonov, V. A. Pasechnik, Ion exchange and the swelling of ion-exchange resins. *Russian Chemical Reviews*. 38(7) (1969) 547–565. <https://doi.org/10.1070/RC1969v038n07ABEH001761>
- [26] Fundamentals of Ion Exchange Resins, Tech Fact Dupont, Form 45-D01462-en (2019) <https://www.dupont.com/content/dam/water/amer/us/en/water/public/documents/en/IER-Fundamentals-TechFact-45-D01462-en.pdf>.
- [27] P. Supakrit, K. Amaraporn, R. Supacharee, J. Attasak, 5-HMF production from glucose using ion exchange resin and alumina as a dual catalyst in a biphasic system. *RSC Advances*. 10 (2020) 9492–9498. <https://doi.org/10.1039/C9RA09997B>
- [28] B. Torres-Olea, I. Fuñez-Núñez, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Production of Biofuels by 5-Hydroxymethylfurfural Etherification Using Ion-Exchange Resins as Solid Acid Catalysts. *Chemistry Proceedings*. 2(1) (2021) 34. <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-07587>
- [29] K.V. Otopkova, A.L. Esipovich, E.A. Kanakov, T.A. Charykova, V.E. Baydachenko, T.A.

- Ryabova, A Comparative Study of the Catalytic Activity of Sulfonic Acid Cation-Exchange Resins with a Macroporous and Gel Structure in Fatty Acid Esterification. *Kinet. Catal.* 63 (2022) 666–675. <https://doi.org/10.1134/S002315842206009X>
- [30] S. Pumrod, A. Kaewchada, S. Roddecha, A. Jaree, Catalytic conversion of fructose to 5-ethoxymethylfurfural using sulfonated cation-exchange resins in ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59(3) (2020) 1125–1133, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05784>.
- [31] N. Özbay, N. Oktar, T.N. Alper, Esterification of free fatty acids in waste cooking oils: role of ion-exchange resins. *Fuel.* 87 (2008) 1789–1798. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.010>
- [32] J. Zhang, Y. Xiao, Y. Zhong, N. Du, X. Huang, Alcohol Effect and the Related Mechanism on Fructose Dehydration into 5-Hydroxymethylfurfural in the Deep Eutectic Solvent of [Emim]Cl/Alcohol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 3995–4002. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00882>
- [33] Madhesan, E. Sacia. A.T. Bell, Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential biodiesel candidates. *Green Chemistry.* 14 (2012) 1626–1634. <https://doi.org/10.1039/C2GC35102A>.
- [34] Z. Hongwei, S. Zhong, Y. Xiaohu, W. Shengtian, L. Jianxin, W. Xiaohong, J. Zijiang, A water-tolerant C16H3PW11CrO39 catalyst for efficient conversion of monosaccharides into 5-HMF in a micellar system. *RSC Advances.* 3 (2013) 23051–23059. <https://doi.org/10.1039/C3RA43408G>
- [35] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature.* 447 (2007) 982–985. <https://doi.org/10.1038/nature05923>
- [36] X. Xing, W. Liu, S. Xu, J. Hao, H-Beta Zeolite as Catalyst for the Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural: The Role of Calcination Temperature. *Catalysts.* 14(4) (2024) 248. <https://doi.org/10.3390/catal14040248>
- [37] S. Li, R.C.J. van de Poll, N.A. Kosinov, E.J.M. Hensen, Facile synthesis of nanosized mordenite and beta zeolites with improved catalytic performance: non-surfactant diquatery ammonium compounds as structure-directing agents. *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 3200–3216. <https://doi.org/10.1039/D2QI00696K>
- [38] Y. Chen, X. Liang, K. Aliya, Z. Zheng, C. He, Y. Jiao, H. Tao, C. Chang, G. Xu, Ethanolysis of glucose into biofuel 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-modified USY zeolite. *BioResources.* 18(2) (2023) 2707–2725. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/ethanolysis-of-glucose-into-biofuel-5-ethoxymethyl-furfural-catalyzed-by-nh4h2po4-modified-usy-zeolite/>
- [39] M.U. Nurcahyani, S. Sumari, A. Santoso, G.S. Putra, E.W.N. A'issyah, A.F. Hidayatulloh, Kinetics study of sonotransesterification of low grade crude palm oil using heterogeneous Na<sub>2</sub>O/activated natural mordenite catalyst. *Sci. Rep.* (2025), PDF: <https://www.nature.com/articles/s41598-025-22562-6.pdf>
- [40] Z. Zheng, C. Wang, Y. Chen, S. Wang, Q. Guo, C. Chang, H. Tao, G. Xu, One-pot efficient conversion of glucose into biofuel 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by zeolite solid catalyst. *Biomass Conv. Bioref.* 13 (2023) 8927–8938. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01660-1>

- [41] H. Zhang, I. Samsudin, S. Jaenicke, G.K. Chuah, Zeolites in catalysis: sustainable synthesis and its impact on properties and applications. *Catal. Sci. Technol.* 12 (2022) 6024–6039. <https://doi.org/10.1039/D2CY01325H>
- [42] L.G. Tonutti, M.A. Maquirriain, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, Partial Incorporation of La<sup>3+</sup> in Beta Zeolite for Isobutane/1-Butene Alkylation. *Top. Catal.* 65 (2022) 1301–1316. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01665-8>
- [43] L.B. McCusker, D.H. Olson, C. Baerlocher. *Atlas of Zeolite Framework Types*, (2007). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X>
- [44] B. Velaga, R.P. Parde, J. Soni, N.R. Peela, Synthesized Hierarchical Mordenite Zeolites for the Biomass Conversion to Levulinic Acid and the Mechanistic Insights into Humins Formation. *Microporous Mesoporous Mater.* 287 (2019) 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.049>
- [45] N.P. Tangale, P.S. Niphadkar, P.N. Joshi, P.L. Dhepe, Hierarchical K/LTL Zeolite as Solid Base for Aqueous Phase Hydrogenation of Xylose to Xylitol. *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2018) 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.017>
- [46] K. Sato, Y. Nishimura, H. Shimada, Preparation and Activity Evaluation of Y Zeolites with or without Mesoporosity. *Catal. Letters.* 60(1–2) (1999) 83–87. <https://doi.org/10.1023/A:1019013830885>
- [47] K. Sato, Y. Nishimura, N. Matsubayashi, M. Imamura, H. Shimada, Structural Changes of Y Zeolites during Ion Exchange Treatment: Effects of Si/Al Ratio of the Starting NaY. *Microporous Mesoporous Mater.* (2003). [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00305-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00305-6)
- [48] H.A. Pearce, *Zeolite Molecular Sieves-Structure Chemistry and Use*. *J. Chromatogr. A* (1975). [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)93871-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)93871-8)
- [49] G. Xu, S. Zhang, Z. Zheng, Direct conversion of fructose to 5-ethoxymethyl-furfural catalyzed by ultra-stable Y zeolite. *BioResources.* 15 (2020) 3621–3635. <https://doi.org/10.15376/biores.15.2.3621-3635>
- [50] C. Solis Maldonado, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, J.S. Valente, M.J. Castaldi, Synthesis and characterization of functionalized alumina catalysts with thiol and sulfonic groups and their performance in producing 5-hydroxymethylfurfural from fructose. *Fuel.* 198 (2016) 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.004>
- [51] M. Lopes, K. Dussan, J.J. Leahy, V.T. da Silva, Conversion of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-promoted sulphated tin oxide as catalyst. *Catalysis Today.* 278 (2016) 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.030>
- [52] X. Li, Y. Wang, Z. Zhang, H. Chen, K. Zhao, Sulfated zirconia as solid acid catalyst for EMF production from fructose in ethanol. *Renewable Energy.* 187 (2022) 1103–1112. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.029>
- [53] P.B. Shukla, Sulfated Zirconia: A Review of Synthesis Methods and Applications. *International Journal of Research and Analytical Reviews (IJRAR)* (2023), PDF: <https://ijrar.org/papers/IJRAR23D3090.pdf>
- [54] A.M. Demeku, D.M. Kabtamu, G.C. Chen, Y.T. Ou, Z.J. Huang, T.C. Chiang, H.C. Huang, C.H. Wang, Surface Electroactive Sites of Tungstated Zirconia. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 16 (2024) 7047–7056. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c14633>

- [55] P. Krishna Kumari, B. Srinivasa Rao, D. Padmakar, Nayeem Pasha, N. Lingaiah, Lewis acidity induced heteropoly tungstate catalysts for the synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from fructose and 5-hydroxymethylfurfural. *Molecular Catalysis*. 448 (2018) 108-115. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.034>
- [56] M. Busto, K. Shimizu, C.R. Vera, J.M. Grau, C.L. Pieck, M.A. D'Amato, M.T.B. Causa, M. Tovar, Influence of hydrothermal aging on the catalytic activity of sulfated zirconia. *App. Cat. A. General*. 348 (2008) 173-182. <https://doi.org/10.1246/bcsj.69.1191>
- [57] G. Morales, M. Paniagua. J.A. Melero. J. Iglesias, Efficient production of 5-ethoxymethylfurfural from fructose by sulfonic mesostructured silica using DMSO as co-solvent. *Catalysis Today*. 279(1) (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.016>
- [58] Yutong Zhu, Ke Song, Xiaofei Xu, Jian He, Jie Guo, Effective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose over a Highly Active Sulfonic Acid Functionalized SBA-15 Catalyst. *Catalysts*. 12(9) (2022) 984. <https://doi.org/10.3390/catal12090984>
- [59] A. Liu, Z. Zhang, Z. Fang, B. Liu, K. Huang, Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose in ethanol catalyzed by MCM-41 supported phosphotungstic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(4) (2014) 1977-1984. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.020>
- [60] Q. Xu, Z. Zhu, Y. Tian, J. Deng, J. Shi, Y. Fu, Sn-MCM-41 as efficient catalyst for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids. *BioResources* 9 (2014) 303-315. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/sn-mcm-41-as-efficient-catalyst-for-the-conversion-of-glucose-into-5-hydroxymethylfurfural-in-ionic-liquids/>
- [61] B. Xiang, Y. Wang, T. Qi, H.Q. Yang, C.W. Hu, Promotion catalytic role of ethanol on Brønsted acid for the sequential dehydration etherification of fructose to 5 ethoxymethylfurfural. *J. Catal.* 352 (2017) 586-598. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.031>
- [62] P. Lanzafame, D. Temi, G. Centi, A. Macario, A. Aloise, G. Giordano, Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts. *Catal. Today*. 175 (2011) 435-441. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.008>
- [63] C. Antonetti, D. Licursi, A. Raspolli Galletti, Direct alcoholysis of carbohydrate precursors and real cellulosic biomasses to alkyl levulinates: a critical review. *Catalysts*. 10(10) (2020) 1221. <https://doi.org/10.3390/catal10101221>
- [64] S. Yuchao, Y. Shao, Y. Ding, J. Dai, Y. Long, Z.T. Hu, Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of biomass-derived glucose and fructose using supported metal catalysts. *Green Synthesis and Catalysis*. 2 (2021) 187-197. <https://doi.org/10.1016/j.gresc.2021.01.006>
- [65] J.Y.G. Chan, Y.G. Zhang, Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by tungsten salts at low temperatures. *ChemSusChem*. 2 (2009) 731-734. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900117>
- [66] PubChem, Ácido levulínico (Levulinic acid), PubChem Compound - Levulinic-acid, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Levulinic-acid>.
- [67] PubChem, (5-Hydroxymethylfurfural), PubChem Compound -

- 5-Hydroxymethylfurfural,  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5hydroxymethylfurfural>.
- [68] PubChem, (Ethyl levulinate); PubChem Compound - Ethyl-levulinate,  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethyl-levulinate>.
- [69] PubChem, (5-Isopropoxymethylfuran-2-carbaldehyde), PubChem Compound -  
 5-Isopropoxymethylfuran-2-carbaldehyde,  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5-Isopropoxymethylfuran-2-carbaldehyde>.
- [70] PubChem, (Formic acid), PubChem Compound - Formic-acid,  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formic-acid>.
- [71] G.M. Ziarani, N. Lashgari, A. Badiei, Sulfonic acid functionalized nanoporous silicas and their catalytic applications: a review. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 397 (2015) 166–191.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.008>
- [72] P. Imhof, A.S. Dias, E. de Jong, G.J. Gruter, Furanics: Versatile molecules for biofuels and bulk chemicals applications. 21th NAM, San Francisco, US, (2009), OA02, (congreso/resumen técnico; disponible en actas Avantium / NAM proceedings).
- [73] A. Liu, Z. Zhang, Z. Fang, B. Liu, K. Huang, Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to platform chemicals and Fuels. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1977–1984. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.003>
- [74] S.H. Pyo, M. Sayed, R. Hatti-Kaul, Batch and continuous flow production of 5-HMF from a high concentration of fructose using an acidic ion-exchange catalyst. *Org. Process Res. Dev.* 23 (2019) 952–960. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00044>
- [75] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemelä, Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem.* 4 (2011) 1002–1016. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000375>
- [76] F. Richter, K. Pupovac, R. Palkovits, F. Schüth, Set of acidic resin catalysts to correlate structure and reactivity in fructose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. *ACS Catal.* 3 (2013) 123–127. <https://doi.org/10.1021/cs3007439>
- [77] C. Tempelman, U. Jacobs, T. Hut, E.P. de Pina, M. van Munster, N. Cherkasov, V. Degirmenci, Sn-exchanged acidic ion-exchange resin for stable and continuous production of 5-HMF from glucose at low temperatura. *Appl. Catal. A. Gen.* 588 (2019) 117267. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117267>
- [78] C. Rosenfeld, J. Konnerth, W. Sailer-Kronlachner, P. Solt, T. Rosenau, H.W.G. van Herwijnen, Current situation of the challenging scale-up development of hydroxymethylfurfural production. *ChemSusChem.* 13 (2020) 3544–3564. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000581>
- [79] J. Pérez-Maqueda, I. Arenas-Lago, Ó. López, J.G. Fernández-Bolaños, Eco-friendly preparation of 5-hydroxymethylfurfural from sucrose using ion-exchange resins. *Chem. Eng. Sci.* 109 (2014) 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.01.037>
- [80] A.M. Dehkordi, I. Safari, M.M. Karima, Experimental and modeling study of catalytic reaction of glucose isomerization: Kinetics and packed-bed dynamic modeling. *AIChE J.* 54 (2008) 1333–1343. <https://doi.org/10.1002/aic.11460>

---

# CAPÍTULO IV

PRODUCCIÓN DE EMF - EMPLEANDO SÍLICES MESOPOROSAS  
BIDIMENSIONALES (2D) SBA-15 Y MCM-41.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

4.1 Caracterización superficial y estabilidad térmica de los catalizadores.....	155
4.1.1 Caracterización estructura mesoporosa.....	155
4.1.2 Propiedades texturales, superficie específica y volumen de poros.....	156
4.1.3 Contenido de grupos sulfónicos y acidez superficial.....	159
4.1.4 Estabilidad térmica de la estructura mesoporosa y los grupos funcionales.....	160
4.2 Evaluación catalítica de los catalizadores funcionalizados MCM-41 y SBA-15.....	161
4.2.1 Eterificación de HMF con etanol en reactor <i>batch</i> .....	161
4.2.1.1 Efecto de la acidez superficial sobre el desempeño catalítico.....	162
4.2.1.2 Efecto del tiempo de reacción sobre la selectividad y desactivación.....	167
4.2.1.3 Estudio de reutilización del catalizador S10-SBA-15.....	170
4.2.1.4 Estudio de variables de operación, efecto de la concentración de HMF.....	171
4.2.1.5 Efecto de la relación masa de catalizador/volumen de la solución de HMF.....	172
4.2.1.6 Comparación del catalizador S10-SBA-15 con otros sistemas catalíticos.....	173
4.2.2 Conclusiones parciales, eterificación de HMF en reactor <i>batch</i> .....	174
4.3 Producción de EMF en reactor de flujo continuo empleando el catalizador SBA-15.....	176
4.3.1 Eterificación de HMF: Efecto del tiempo de contacto.....	176
4.3.2 Tasa de producción de EMF a partir de HMF.....	180
4.3.3 Eterificación de HMF desde fructosa: Efecto del tiempo de contacto.....	181
4.3.4 Tasa de producción de EMF a partir de fructosa.....	183
4.3.5 Conclusiones parciales, eterificación de HMF en régimen continuo.....	185

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 4.1 Patrones de SAXS, catalizadores SBA-15 y S10-SBA.15 [1].....	155
Figura 4.2 Imágenes TEM, catalizadores SBA-15 (A,B) S0-SBA-15 (C,D) S10-SBA-15 [1].....	156
Figura 4.3 Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> y DTP, SBA-15 y MCM-41 [1].....	158
Figura 4.4 Perfiles de stripping para los catalizadores (A) MCM-41 y (B) SBA-15 [1].....	161
Figura 4.5 Análisis de productos de reacción, catalizadores (A) MCM-41 y (B) SBA-15 [1]..	162
Figura 4.6 Conversión de HMF, rendimiento a productos líquidos y balance de carbono en función de la relación molar S/Si para cada serie de catalizadores [1].....	163
Figura 4.7 Selectividad a EMF en función de la relación S/Si (A) y acidez total (B)[1].....	165
Figura 4.8 Rendimiento en función de la densidad de sitios ácidos, MCM-41 y SBA15 [1].....	166
Figura 4.9 Perfiles termogravimétricos (TGA y DTG) para S10-SBA-15 usado [1] .....	168
Figura 4.10 Conversión de HMF en función del tiempo y WHSV.....	177
Figura 4.11 Rendimiento a EMF en función del tiempo y WHSV.....	178
Figura 4.12 Selectividad a EMF en función del tiempo y WHSV .....	178
Figura 4.13 Conversión, rendimiento y selectividad a EMF en función de la WHSV.....	179
Figura 4.14 Curvas de producción en función del tiempo en el reactor de flujo continuo .....	180
Figura 4.15 Conversión de fructosa, rendimientos a HMF y EMF en función del tiempo y valores promedio en el estado estacionario a diferentes WHSV .....	182
Figura 4.16 Curvas de producción en función del tiempo en el reactor de flujo continuo .....	184

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 4.1 Propiedades texturales, catalizadores tipo SBA-15 y MCM-41 [1] .....	157
Tabla 4.2 Propiedades ácidas de los catalizadores tipo SBA-15 y MCM-41[1].....	159
Tabla 4.3 Evaluación catalítica, comparación de MCM-41 y SBA-15 funcionalizados [1].....	163
Tabla 4.4 Evaluación catalítica, variación del tiempo de reacción con S10-SBA-15 [1] .....	168
Tabla 4.5 Desempeño catalítico en ciclos consecutivos de reacción con S10-SBA-15 [1] .....	170
Tabla 4.6 Efecto de la concentración de HMF con el catalizador S10-SBA-15 [1].....	171
Tabla 4.7 Efecto del tiempo de reacción con el catalizador S10-SBA-15 [1] .....	172
Tabla 4.8 Comparación de resultados con otros trabajos relacionados [1].....	173
Tabla 4.9 Evaluación del criterio de Weisz-Prater (Difusión interna en reactor continuo) ...	177
Tabla 4.10 Alimentación de HMF, producción de EMF y pureza en estado estacionario.....	181
Tabla 4.11 Alimentación de fructosa, producción de EMF y pureza en estado estacionario..	184

En este capítulo se agrupan los resultados obtenidos durante la evaluación de las sílices mesoporosas ordenadas de geometría bidimensional (2D), MCM-41 y SBA-15, sintetizadas y funcionalizadas por co-condensación y oxidación simultáneas. A continuación, se presenta la caracterización de los materiales y los resultados de su evaluación catalítica en reactor *batch* para la producción de EMF, partiendo inicialmente desde HMF y luego desde fructosa como reactivos. Se ajustaron las variables de operación (concentración de reactivo, relación másica reactivo/catalizador, tiempo de reacción, estabilidad de muestras en ciclos de operación sucesivos). Finalmente, se analizaron y ajustaron las condiciones de reacción para operar los catalizadores en un reactor tubular continuo alimentado con soluciones de HMF o fructosa ambas en mezclas etanol/agua para evaluar su desempeño durante la producción en continuo considerando la estabilidad del sistema, el rendimiento, selectividad y productividad a EMF.

#### 4.1 Caracterización superficial y estabilidad térmica de los catalizadores

##### 4.1.1 Caracterización estructura mesoporosa

La meso estructura hexagonal 2D de los materiales fue corroborada por SAXS y TEM. La Figura 4.1 muestra los patrones SAXS de los catalizadores SBA-15 sin funcionalizar y SBA-15 funcionalizado con S/Si = 10% representando la carga de azufre. Las reflexiones en (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) y (3 0 0) aparecen en posiciones coincidentes entre la muestra inicial y el material funcionalizado [1], lo que indica que el espacio interplanar y el parámetro de celda permanecen prácticamente constante alrededor de 11.8 y 12.6 nm para la serie de catalizadores SBA-15 y entre 3.1 y 4.8 nm para los catalizadores MCM-41 [2,3], (no mostrado en la Figura).

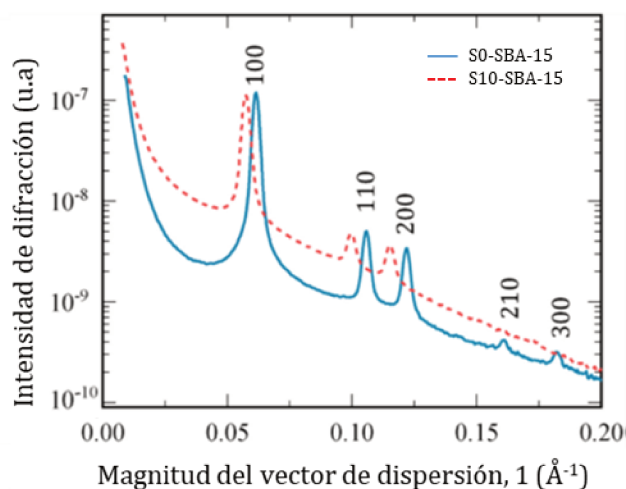


Figura 4.1 Patrones de SAXS, catalizadores SBA-15 y S10-SBA.15 [1]

En las micrografías TEM se observa que tras la funcionalización con grupos sulfónicos, se mantiene la estructura mesoporosa característica de los materiales tipo SBA-15, pero se evidencian cambios sutiles relacionados con el aumento del fondo de contraste, la pérdida parcial de nitidez en el contorno de los poros y un leve ensanchamiento de canales, estos cambios sugieren un recubrimiento parcial de las paredes silíceas por los grupos sulfónicos e indican de manera general una leve modificación de la estructura interna del material.

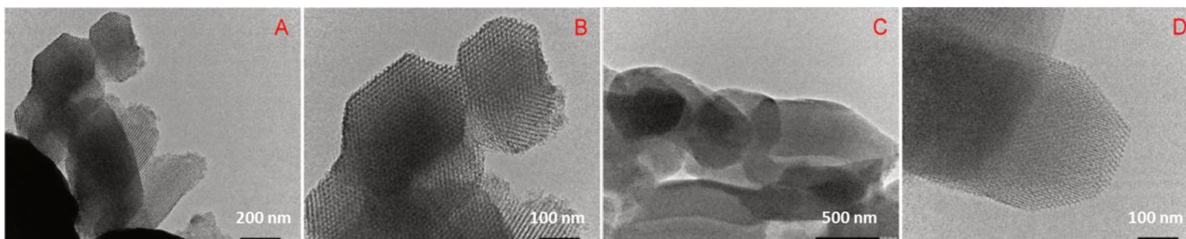


Figura 4.2 Imágenes TEM, catalizadores SBA-15 (A,B) SO-SBA-15 (C,D) S10-SBA-15 [1]

#### 4.1.2 Propiedades texturales, superficie específica y volumen de poros

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Los parámetros más representativos, como el área específica, el volumen y diámetro de poros promedio se resumen en la Tabla 4.1, en donde se comparan los resultados obtenidos para cada material. Los valores de  $S_{BET}$ ,  $V_p$  y  $D_p$  obtenidos son consistentes con los valores típicos para la arquitectura mesoporosa de ambas sílices, sin embargo, se observa que la funcionalización de los materiales mediante co-condensación y oxidación simultánea produce comportamientos texturales diferentes, SBA-15 muestra un comportamiento más complejo y versátil, mientras que MCM-41 responde de manera más frágil y uniforme a la incorporación de grupos sulfónicos.

En la sílice SBA-15 se observó una disminución del área superficial con el incremento de la carga de azufre, acompañada de variaciones no lineales en volumen y diámetro de poro: el volumen disminuyó para 5 y 10% de azufre, pero aumentó a 15%, mientras que el diámetro de poro se incrementó en todos los casos. Mientras que para la sílice MCM-41, el área superficial aumentó con la concentración de azufre, mientras que el volumen y el diámetro de poro disminuyeron progresivamente. Estos resultados reflejan que la incorporación de grupos mercapto con oxidación simultánea durante la formación del gel, no actúa ejerciendo un simple bloqueo de poros, sino que interviene directamente en el auto ensamblaje de la sílice y en la organización mesoporosa.

La robustez de las paredes de la SBA-15 permite reorganizaciones locales que generan efectos de contracción o expansión según el contenido de azufre, explicando las tendencias no lineales. En MCM-41, por el contrario, la menor estabilidad estructural de sus canales conduce a una reducción uniforme del volumen y diámetro de poro, mientras que el aumento de área puede asociarse a la generación de microporos secundarios o a un desorden parcial de la red. En conjunto, la comparación evidencia que la respuesta textural a la funcionalización depende fuertemente de la arquitectura mesoporosa.

Tabla 4.1 Propiedades texturales, catalizadores tipo SBA-15 y MCM-41 [1]

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
SBA-15	660	1.10	8.8
S5-SBA-15	489	1.06	10.5
S10-SBA-15	632	1.15	9.5
S15-SBA-15	654	0.78	10.4
MCM-41	1040	0.74	3.2
S5-MCM-41	1073	0.67	3.0
S10-MCM-41	1278	0.63	2.5
S15-MCM-41	1146	0.54	2.4

Los resultados de los análisis de las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ , para los catalizadores tipo SBA-15 y MCM-41 se muestran en la Figura 4.3, en donde se puede observar que las isotermas de los materiales SBA-15 son de tipo IV, este tipo de isotermas está asociado típicamente para materiales mesoporosos. Además, los catalizadores presentan ciclos de histéresis tipo H1 con ramas verticales prácticamente paralelas que suelen ser características de mesoporos grandes y uniformes [5].

La distribución de tamaño de poros que deriva de estas isotermas se muestra en la Figura 4.3, los materiales exhiben picos agudos bien definidos alrededor de 10 nm, con excepción de la S15-SBA-15 cuya distribución de tamaño de poros muestra mayor dispersión. Los catalizadores MCM-41 presentaron isotermas sin ciclos de histéresis debido al menor tamaño de sus mesoporos, en los cuales el llenado capilar se ve reflejado por una pendiente pronunciada alrededor del valor  $P/P_0$  de 0.25. La forma bien definida de este paso refleja que el llenado de poros ocurre de forma rápida y uniforme, lo que sugiere una distribución estrecha y uniforme de poros [6]. La distribución de tamaño de poros obtenida corrobora este comportamiento, ya que se evidencia un pico máximo para las sílices S0-MCM-41 y S5-MCM-41 alrededor de 3.5 nm, mientras que los catalizadores S10-MCM-41 y S15-MCM-41 presentaron distribuciones con mayor amplitud desplazada hacia menores diámetros de poro.

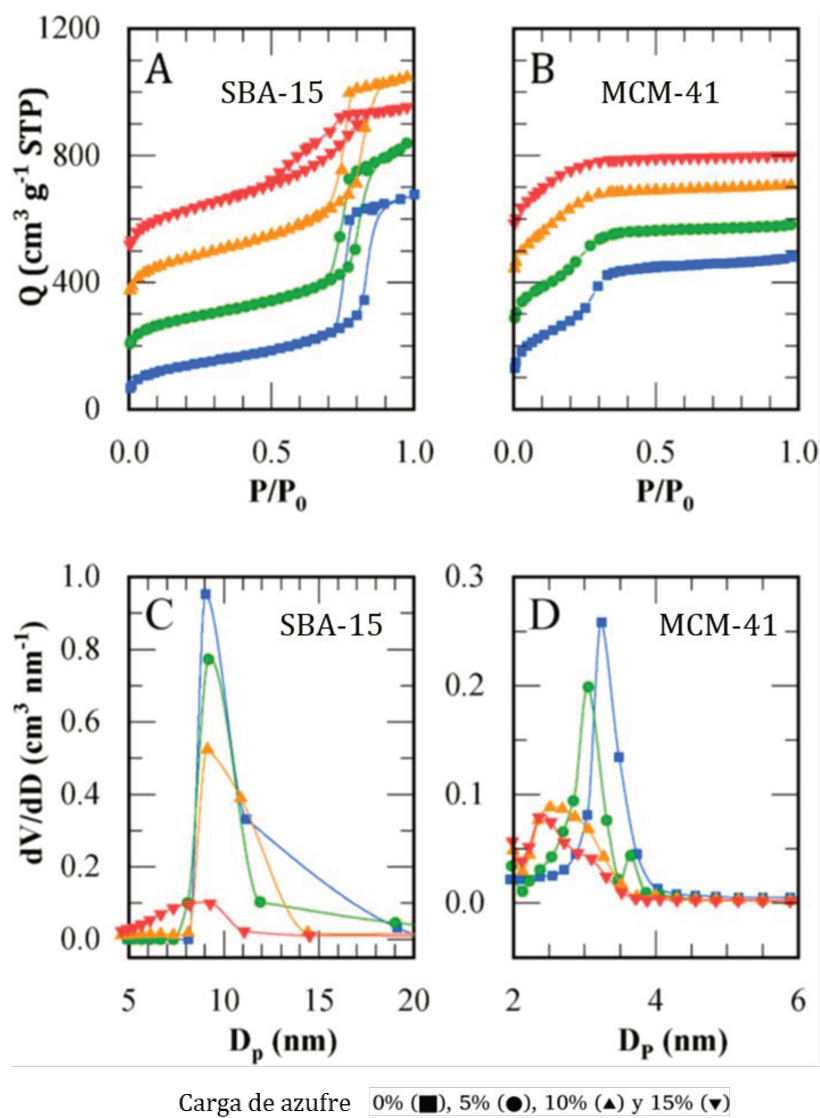


Figura 4.3 Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  y DTP, SBA-15 y MCM-41 [1]

Debido a que los materiales tipo SBA-15 tienen poros más grandes en comparación con los materiales tipo MCM-41, como era de esperarse estos exhiben mayor volumen de poros y menor área específica  $S_{\text{BET}}$ . En efecto, los materiales tipo MCM-41 muestran menor distribución de tamaño de poros, menor volumen de poro y aproximadamente el doble del área superficial  $S_{\text{BET}}$  en comparación con los catalizadores SBA-15. A pesar de este comportamiento, todos los catalizadores estudiados presentan elevada área específica en comparación con otros materiales ácidos mesoporosos o zeolitas tradicionalmente utilizados para la producción de compuestos furánicos.

### 4.1.3 Contenido de grupos sulfónicos y acidez superficial

La incorporación del (mercaptopropil)trimetoxisilano durante la precipitación del gel y la oxidación para obtener sólidos funcionalizados con grupos sulfónicos, produce un deterioro en el volumen y diámetro de poros de los materiales tipo MCM-41, en comparación con el material MCM-41 sin funcionalizar [7]. El mismo efecto se observa únicamente para el catalizador S15-SBA-15 en comparación con el catalizador SBA-15 sin funcionalizar. La incorporación del azufre interfiere con las micelas del surfactante en cierto nivel durante la formación del gel, produciendo materiales con un menor ordenamiento [8]. Ese nivel parece estar relacionado con la relación S/Si, en el cual el valor permitido para obtener materiales con un buen ordenamiento estructural sería 5% para los catalizadores tipo MCM-41 y 10% para los catalizadores tipo SBA-15.

Tabla 4.2 Propiedades ácidas de los catalizadores tipo SBA-15 y MCM-41[1]

Catalizador	S/Si (mol mol <sup>-1</sup> )	Acidez (meq H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	Densidad ácida (μmol H <sup>+</sup> m <sup>-2</sup> )
SBA-15	-	-	-
S5-SBA-15	0.029	0.70	1.43
S10-SBA-15	0.054	0.88	1.39
S15-SBA-15	0.068	1.24	1.90
MCM-41	-	-	-
S5-MCM-41	0.035	0.21	0.20
S10-MCM-41	0.073	0.66	0.52
S15-MCM-41	0.099	0.95	0.83

Con respecto a la eficiencia de la funcionalización, para la misma carga teórica de grupos sulfónicos representada por la relación molar S/Si, los materiales tipo MCM-41 presentaron un mayor contenido de grupos sulfónicos en comparación con los materiales tipo SBA-15 tal como lo expresa la relación S/Si para cada caso. Sin embargo, el catalizador SBA-15 presenta mayor cantidad de sitios ácidos disponibles según los resultados obtenidos con la titulación potenciométrica. Entre los catalizadores MCM-41 y SBA-15, mediante la técnica de titulación potenciométrica, se puede observar que el potencial inicial para todos los sólidos, estuvo alrededor de 600 mV, y no se evidencia alguna tendencia particular de esta medida entre las muestras con diferente contenido de azufre, indicando una fuerza ácida similar en cada caso. Por otra parte, el punto de inflexión de las curvas de titulación fue bastante pronunciado y agudo, este hecho es consistente con la ausencia de una distribución de sitios ácidos de diferente fuerza, como se ha demostrado en trabajos previos [9]. Este comportamiento es esperado en un material funcionalizado con grupos ácidos de la misma; sin embargo, la

caracterización convencional de acidez no permite establecer la influencia de la densidad de sitios ácidos sobre el rendimiento catalítico. Sin embargo, puede existir influencia de la densidad ácida sobre el desempeño catalítico, para estudiar la distribución de sitios ácidos, se define la densidad ácida como:

$$\delta_{Acida} = \frac{Acidez (mmol H^+ g^{-1})}{S_{BET} (m^2 g^{-1})} * 1000 = (\mu mol H^+ m^{-2}) \quad Ec (4.1)$$

Los valores de densidad ácida reportados en la Tabla 4.2, muestran que los sólidos tipo SBA-15 exhiben mayor densidad ácida que los sólidos tipo MCM-41, esto implica que para los sólidos SBA-15 existe una mayor cantidad de sitios ácidos por metro cuadrado en la superficie del catalizador favoreciendo la distribución de sitios ácidos de manera más eficiente sobre la superficie y los canales internos. La cantidad de sitios ácidos para los sólidos tipo SBA-15 y MCM-41 no funcionalizados estuvo por debajo del límite de la técnica de detección aplicada, a pesar de que se ha reportado que los silanoles terminales en su superficie son sitios ácidos Brønsted débiles [10,11]. Por lo tanto, la acidez medida por titulación potenciométrica corresponde exclusivamente a los grupos sulfónicos que son de naturaleza Brønsted, y según su potencial inicial son considerados como catalizadores ácidos fuertes. Este hecho es relevante porque según sean los sitios ácidos del catalizador, se pueden proponer distintos mecanismos de reacción considerando sitios activos de diferente naturaleza y fuerza [12].

#### 4.1.4 Estabilidad térmica de la estructura mesoporosa y los grupos funcionales

La estabilidad térmica de la estructura de la sílice y de los grupos funcionales presentes en cada catalizador fueron caracterizados mediante *stripping* bajo flujo de N<sub>2</sub>. Los perfiles resultantes se muestran en la Figura 4.4, y se pueden observar picos característicos a temperaturas de 300-350 °C y alrededor de 500 °C para los catalizadores MCM-41, asociados con la descomposición térmica de los grupos mercapto (-SH) y los grupos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) [13]. Esto está en concordancia con lo esperado, ya que el precursor de azufre fue (mercaptopropil)trimetoxisilano, el cual luego es oxidado a grupos sulfónicos con peróxido de hidrógeno durante la síntesis; por lo tanto, el primer pico corresponde a los grupos propil mercaptanos no oxidados y el segundo pico corresponde a los grupos mercaptopropil completamente oxidados que se convierten en grupos propil sulfónicos, los cuales son la especie catalítica activa del sólido. En el caso de los catalizadores tipo SBA-15, se observa únicamente el pico en 500 °C, lo que es evidencia de una mayor eficiencia en la oxidación,

mientras que los materiales MCM-41 presentaron ambos picos, lo que indica que existe una oxidación parcial de los grupos mercaptopropil. Esta diferencia puede ser atribuida a la metodología de síntesis: Los sólidos tipo SBA-15 fueron sintetizados en condiciones ácidas y la oxidación se lleva a cabo simultáneamente durante la precipitación del gel y la maduración, mientras que los catalizadores MCM-41 son preparados en medio básico y la oxidación de los grupos mercaptopropil se llevó a cabo post síntesis, por lo tanto, este método de síntesis es menos efectivo con respecto a la capacidad de oxidación. El hecho de que los grupos sulfónicos se descomponen en flujo de nitrógeno por debajo de 400 °C, imposibilita la caracterización de la acidez mediante técnicas de desorción de moléculas sonda a temperatura programada.

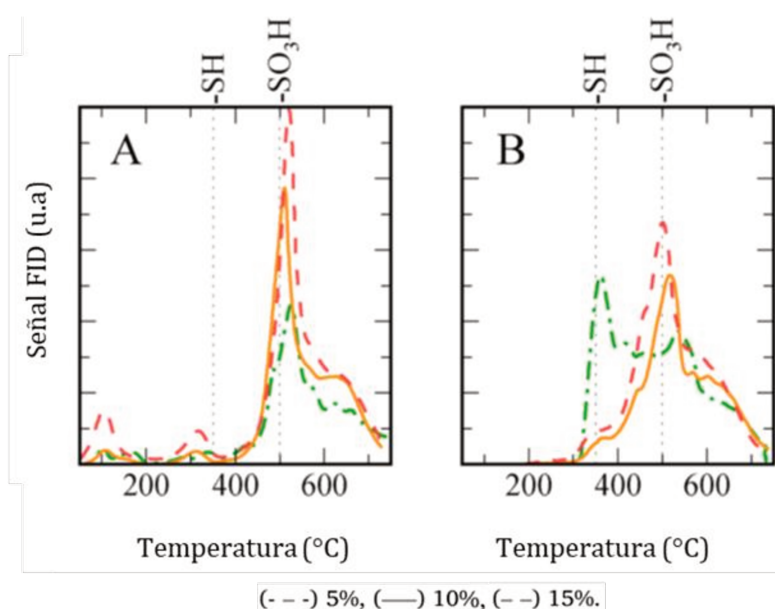


Figura 4.4 Perfiles de stripping para los catalizadores (A) MCM-41 y (B) SBA-15 [1]

## 4.2 Evaluación catalítica de los catalizadores funcionalizados MCM-41 y SBA-15

### 4.2.1 Eterificación de HMF con etanol en reactor *batch*

El desempeño de los materiales tipo MCM-41 y SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos se evaluó en el reactor isotérmico discontinuo con agitación continua tipo *Parr*, a 140 °C. Como procedimiento típico para realizar cada ensayo se agregaron al reactor un volumen (V) de 25 mL de solución de HMF (concentración 15 g L<sup>-1</sup> de HMF en etanol/agua 9:1 v/v) y una masa (W) de 0.25 g de catalizador, con lo cual se definió una relación W/V = 10 g L<sup>-1</sup>. El reactor cargado con la mezcla se cerró y fue presurizado con 10 bar de N<sub>2</sub>, se agitó a 1500 rpm y se calentó hasta la temperatura de trabajo. Finalizado el tiempo de reacción (3 h), el reactor se enfrió con agua. Antes de despresurizar el reactor, se tomó una muestra de gas para

analizar posibles productos en fase gaseosa. Una vez completada la reacción, enfriado el reactor y analizada la fase gas, se procedió a abrir el reactor, el sólido se filtró y se separó del producto líquido para el análisis de ambos.

El catalizador con mejor rendimiento fue evaluado en experimentos adicionales. En estos se llevaron a cabo reacciones variando la concentración de HMF a 40 y 90 g L<sup>-1</sup>, manteniendo la masa de catalizador, aumentando la relación; masa de catalizador a volumen de solución (W/V), y extendiendo el tiempo de reacción de 3 a 6 h con el objetivo de lograr la conversión completa de HMF y mejorar la selectividad a EMF.

Los espectros UV obtenidos por HPLC se presentan en la Figura 4.5. En los cromatogramas obtenidos para cada muestra líquida luego de la evaluación de cada catalizador, se muestran tres señales principales a los tiempos de retención de 27.3, 33.3 y 56.2 min, que se identificaron como HMF sin reaccionar, etil levulinato (EL) y EMF, respectivamente.

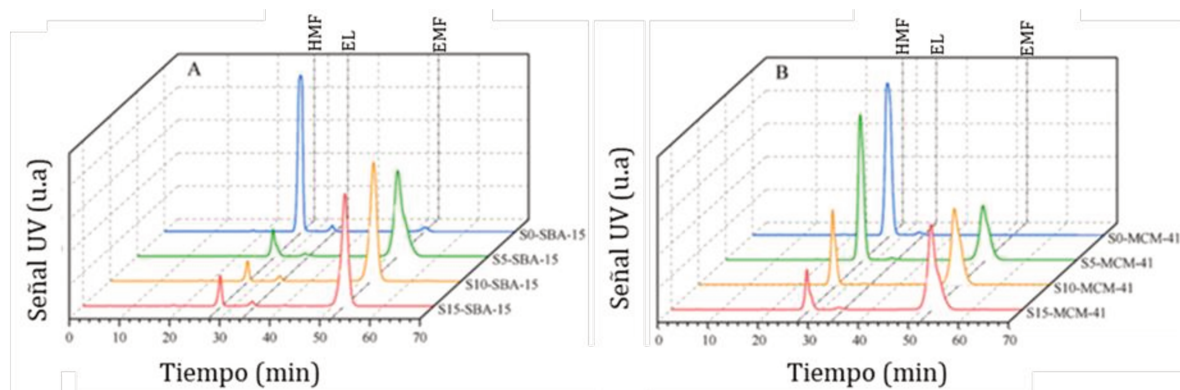


Figura 4.5 Análisis de productos de reacción, catalizadores (A) MCM-41 y (B) SBA-15 [1]

#### 4.2.1.1 Efecto de la acidez superficial sobre el desempeño catalítico

A partir de los datos cromatográficos se calculó la conversión de HMF, el rendimiento a los productos identificados, la selectividad de los catalizadores a EMF y se realizaron los balances de carbono respectivos, según han sido definidas en el capítulo II. Los resultados de la evaluación catalítica son resumidos en la Tabla 4.3. La conversión de HMF, el rendimiento, la selectividad hacia EMF y el balance de carbono se representan gráficamente en función de la relación molar S/Si y la cantidad de sitios ácidos para comparar los resultados (Figuras 4.6 y 4.7). Como se ha observado, los sólidos no funcionalizados producen bajas conversiones (reacciones en blanco). Mientras que con el aumento de la relación S/Si asociado al proceso de funcionalización aumenta la acidez, la conversión de HMF y rendimiento al EMF.

Tabla 4.3 Evaluación catalítica, comparación de MCM-41 y SBA-15 funcionalizados [1]

Material	X <sub>HMF</sub> (%)	Y <sub>EL</sub> (%)	Y <sub>EMF</sub> (%)	S <sub>EMF</sub> (%)	B.C (%)
S0-SBA-15	4.7	1.8	2.3	48.9	87
S5-SBA-15	87.8	1.2	69.9	79.6	86
S10-SBA-15	94.6	1.8	78.0	82.5	86
S15-SBA-15	89.9	1.5	66.0	73.4	75
S0-MCM-41	4.5	1.0	3.0	66.7	89
S5-MCM-41	44.1	1.5	35.8	81.2	85
S10-MCM-41	66.1	0.5	54.9	83.1	84
S15-MCM-41	81.9	0.9	66.2	80.8	82

La Figura 4.6 muestra la conversión de HMF, los rendimientos a EL y EMF y el ajuste del balance de carbono para ambas series de catalizadores en función de la relación molar S/Si. Entre la serie de catalizadores tipo SBA-15 (Figura 4.6.A) con la relación molar S/Si de 0.054 correspondiente a S10-SBA-15 conduce a una mayor conversión de HMF (94.6%) y mayor rendimiento a EMF (76.4%). Entre la serie de catalizadores MCM-41 (Figura 4.6.B), para la misma relación molar S/Si de 0.054, la conversión fue 54.8% y el rendimiento a EMF fue 44.8%. El máximo rendimiento observado para esta serie de catalizadores MCM-41 corresponde a la relación molar S/Si de 0.099, para la muestra S15-MCM-41, la cual alcanzó una conversión de HMF de 81.6% y un rendimiento a EMF de 66%.

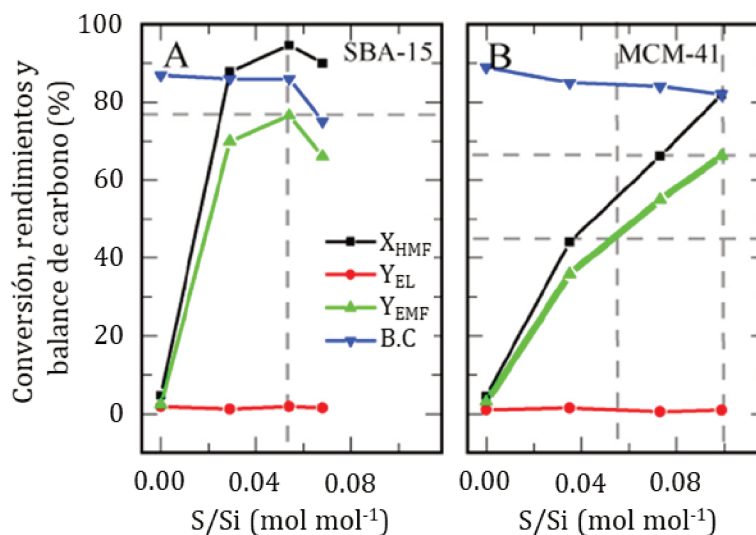
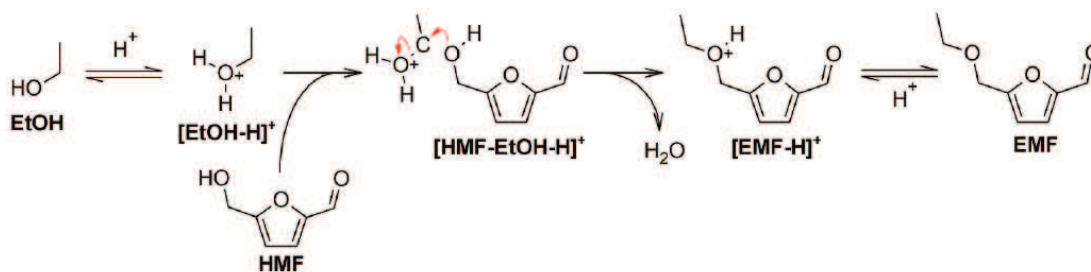


Figura 4.6 Conversión de HMF, rendimiento a productos líquidos y balance de carbono en función de la relación molar S/Si para cada serie de catalizadores [1]

Al comparar el mejor resultado obtenido por ambas series, el catalizador S-10-SBA-15 fue más activo a pesar de tener una menor cantidad de sitios ácidos que el catalizador S-15-MCM-41, lo que indica que además de la acidez, la red de poros juega un papel importante en

el desempeño catalítico. Los poros más grandes de materiales tipo SBA-15 y la existencia de interconexión entre ellos conduce a una mejor accesibilidad a los centros activos, facilitando la difusión de los compuestos [14]. Este efecto también es notorio para el catalizador S15-SBA-15 que, a pesar de tener mayor cantidad de sitios ácidos que S10-SBA-15, es menos activo. Este comportamiento se atribuye a su menor volumen de poros y a su peor ordenamiento estructural.

El balance de carbono compara la cantidad de carbono del HMF convertido con la cantidad de carbono del HMF observado y cuantificado en los productos líquidos, Mientras más cercano a 100%, entonces existe una menor formación de huminas o compuestos carbonosos durante la reacción. Se ha observado que el balance de carbono para las muestras obtenidas con la serie de catalizadores evaluada varía entre 75 y 89%, este número disminuye a medida que aumenta la acidez total, relacionada con el contenido de grupos sulfónicos en el catalizador, lo que indica que existe un crecimiento en la formación de huminas relacionado con la cantidad de sitios ácidos presentes en el catalizador. Y esta tendencia se observó para ambas series de catalizadores, indicando que el tamaño de poros no juega un papel importante en la formación de huminas. El medio de reacción, sin embargo, también parece jugar un papel relevante en la formación de huminas, porque la reacción de eterificación es promovida por el etanol, el cual es un solvente polar aprótico. Se ha reportado y se acepta que el etanol actúa como donador de protones [15,16,17], produciendo el ataque nucleofílico sobre los grupos funcionales de la molécula de HMF para producir el EMF como se observa en el mecanismo de reacción propuesto y representado en el esquema 4.1.



Esquema 4.1 Mecanismo de reacción simplificado para la esterificación de HMF en etanol [1]

En las condiciones de reacción evaluadas, este paso de reacción parece ser rápido y un subsecuente ataque nucleofílico del etanol puede ocurrir sobre el EMF, de esta manera el etanol sigue reaccionando con los grupos funcionales accesibles del éter formado produciendo su degradación a ácidos carboxílicos y huminas. Como se ha observado en nuestros resultados,

este efecto parece aumentar con el aumento de la relación S/Si y con el aumento de la cantidad total de sitios ácidos en ambos soportes silíceos estudiados.

En la Figura 4.7, se muestra la selectividad a EMF en función de la relación molar S/Si (Figura 4.7.A) y la cantidad de sitios ácidos (Figura 4.7.B). En las muestras funcionalizadas con grupos sulfónicos la selectividad se mantiene alrededor del 73-84% para ambos soportes. A pesar de que las curvas para ambos soportes muestran un máximo en la selectividad, para el caso de la SBA-15 el máximo es más pronunciado y coincide con el máximo de selectividad para toda la serie de catalizadores evaluados que fue 84%, mientras que para los materiales tipo MCM-41 la curva es más homogénea y todas las muestras funcionalizadas muestran una selectividad mayor al 80%, incluso para la menor relación S/Si utilizada. La variación de la cantidad total de sitios ácidos con la relación molar S/Si (Figura 4.7.C) depende del tipo de soporte empleado y por lo tanto varía también el entorno del grupo sulfónico. Para una relación molar de 0.0056 S/Si en el catalizador SBA-15, se obtiene una acidez superficial de 0.88 meq H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>, mientras que con la misma relación S/Si para el catalizador MCM-41 se genera una acidez de 0.44 meq H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>, 50% menor. Esta disminución en la cantidad de sitios ácidos explica la baja producción de EMF, a pesar de mantener una selectividad superior al 80% [14].

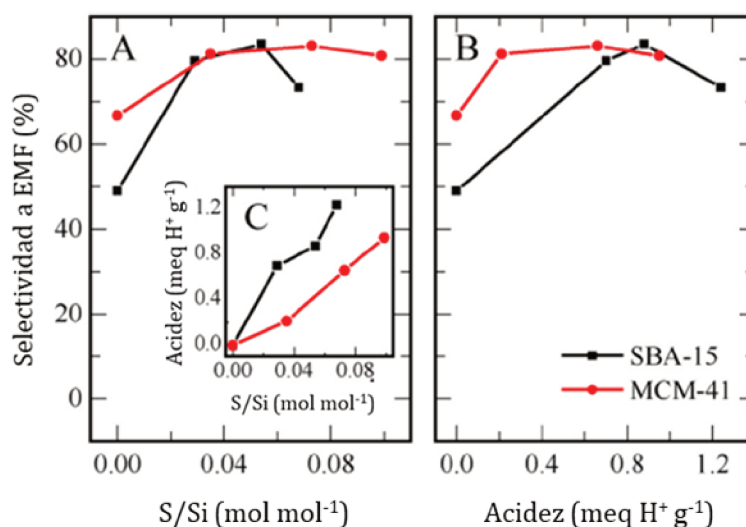


Figura 4.7 Selectividad a EMF en función de la relación S/Si (A) y acidez total (B)[1]

El catalizador S10-SBA-15 ofrece el mejor desempeño catalítico, debido a una combinación de propiedades estructurales y ácidas. Por otra parte, la incorporación de grupos sulfónicos durante la síntesis por el método de co-condensación no altera la formación de la estructura del sólido, conduciendo a la generación de un material con propiedades texturales

muy parecidas al material sin funcionalizar (S0-SBA-15), de tal manera que los materiales sintetizados tienen elevada área específica, tamaño de poros uniforme y una red porosa bien definida y ordenada, tal como fue verificado por técnicas de caracterización como sortometría con las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  (Tabla 4.1 y Figura 4.3), SAXS (Figura 4.1) y TEM (Figura 4.2). De la misma manera se evidencia una oxidación completa de los grupos -SH como precursores de azufre, alcanzando una elevada cantidad de sitios ácidos, así como uniformidad en naturaleza y fuerza (Figura 4.4). A pesar de que la caracterización de acidez no muestra una correlación clara con el desempeño catalítico, la Figura 4.8 evidencia que la densidad de sitios ácidos constituye un parámetro adecuado para comprender la influencia de las propiedades ácidas del sólido sobre el rendimiento a EMF.

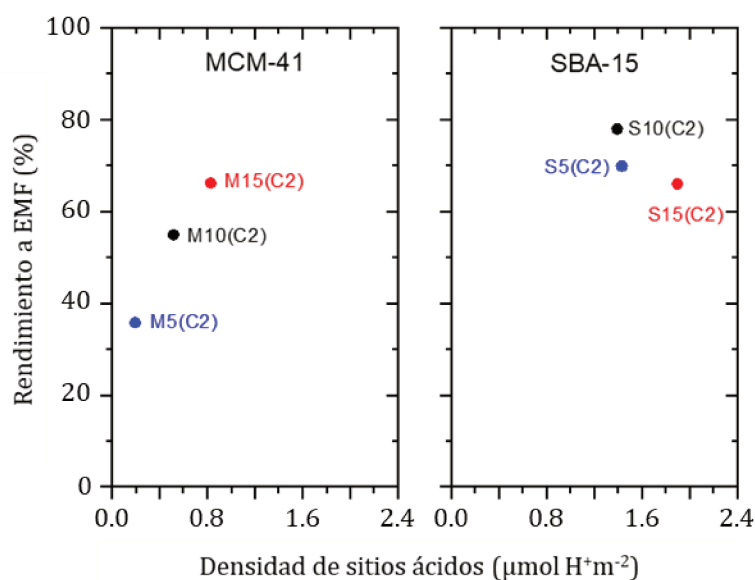


Figura 4.8 Rendimiento en función de la densidad de sitios ácidos, MCM-41 y SBA15 [1]

En la Figura 4.8 se observa una correlación entre la densidad de sitios ácidos y el rendimiento a EMF, pero esa relación está modulada por la topología de la sílice mesoporosa. En los materiales MCM-41 la respuesta es prácticamente lineal en el rango evaluado, de tal manera que al aumentar la carga de grupos sulfónicos de S/Si 5 a 15%, se observa un incremento sobre la densidad ácida y una mejora en el rendimiento hacia EMF, indicando que en la arquitectura lineal de la sílice MCM-41 la limitación principal es la accesibilidad a los sitios disponibles por unidad de área, por lo tanto aumentar la carga de sitios ácidos mejora la conversión efectiva de HMF hacia EMF, esta limitación de accesibilidad puede estar relacionada con el menor diámetro de poros observado para los materiales MCM-41.

Con respecto al catalizador SBA-15, para una relación S/Si de 5% se obtiene mayor densidad ácida en comparación con los catalizadores MCM-41, produciendo mayor rendimiento a EMF que todos los catalizadores MCM-41. Este comportamiento refleja una ventaja intrínseca de la topología del catalizador SBA-15 en términos de accesibilidad y difusión de reactivos hacia los sitios ácidos. Con el catalizador SBA-15, al aumentar la relación S/Si de 5 a 10% se observa un aumento en el rendimiento de EMF, ambos catalizadores muestran un valor de densidad ácida similar. Sin embargo, al incrementar el contenido de grupos sulfónicos de S/Si 10 a 15%, el catalizador no muestra mejoras en el rendimiento a EMF. Este comportamiento sugiere la existencia de un valor óptimo de densidad ácida, la adición de mayor cantidad de grupos sulfónicos por encima de este umbral deja de ser efectiva perjudicando el rendimiento a EMF; posiblemente esto se deba al encapsulado parcial de los grupos durante la síntesis por co-condensación, el bloqueo selectivo de poros o a la promoción de reacciones secundarias cuando la acidez excede el balance de sitios adecuado que regula la transformación del HMF.

La comparación entre ambas estructuras permite concluir que la densidad ácida es un parámetro útil, pero su interpretación es complicada debido a que depende directamente de la estructura porosa. En MCM-41 donde la distribución del tamaño de poros tan estrechos limita el acceso a los canales, un incremento en la densidad ácida ocasiona directamente una mejora del rendimiento, sin embargo, para la SBA-15, con canales más anchos y una red de interconexiones que favorece la difusión de intermediarios y productos, existe un intervalo óptimo de densidad ácida que maximiza la selectividad y el rendimiento a EMF. Una desventaja de la descripción de la actividad catalítica por densidad ácida radica en que el valor numérico depende de varios factores críticos, la acidez total, el área específica y la fracción de sitios realmente disponibles y accesibles. Este último parámetro es difícil de medir, y deberían utilizarse técnicas complementarias como la localización de azufre por mapeo elemental para tener evidencia de la distribución y ubicación de los sitios ácidos para interpretar correctamente los resultados, sin embargo, de manera comparativa es un parámetro útil considerando que la distribución de sitios ácidos es uniforme sobre la superficie expuesta accesible del catalizador (tanto interna dentro de la matriz porosa como externa o superficial),

#### **4.2.1.2 Efecto del tiempo de reacción sobre la selectividad y desactivación**

Para evaluar el avance de las reacciones de eterificación y formación de huminas con el tiempo de reacción y además posibles alteraciones en la relación S/Si y acidez superficial total

producidas por desactivación del catalizador en medio líquido. Se llevaron a cabo tres experimentos bajo condiciones de reacción estándar para la eterificación de  $15 \text{ g L}^{-1}$  de HMF con etanol, variando el tiempo de reacción desde 0.5, 1.5 y 3 h con el catalizador S10-SBA-15. Luego de cada ensayo los productos líquidos fueron evaluados, además, los catalizadores usados fueron recuperados del medio de reacción por filtración lavados con etanol y secados en estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para posteriormente caracterizarlos y determinar sus propiedades. La caracterización de los catalizadores usados se realizó por termo gravimetría (TGA-DTG) y titulación potenciométrica con n-butilamina para confirmar el ensuciamiento por formación de huminas y la cantidad de sitios ácidos disponibles, respectivamente. La cantidad de carbon depositado en función del tiempo se muestra en la Tabla 4.4, además, se incluyen los datos obtenidos para el catalizador fresco para su comparación.

Tabla 4.4 Evaluación catalítica, variación del tiempo de reacción con S10-SBA-15 [1]

Tiempo (h)	X <sub>HMF</sub> (%)	Y <sub>EL</sub> (%)	Y <sub>EMF</sub> (%)	B.C (%)	Huminas (%p/p) (a)	-SO <sub>3</sub> H (%p/p) (a)	Sitios ácidos (meq H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> ) (b)
0	-	-	-	-	-	17.1	0.97
0.5	73.2	1.8	60.2	87	11.0	16.0	0.87
1.5	89.9	1.7	74.4	88	11.8	15.9	0.85
3.0	94.2	1.7	78.5	89	14.0	16.0	0.80

(a) Obtenida por deconvolución de los perfiles de DTG

(b) Obtenida por titulación potenciométrica

Tal como se muestra en la Figura 4.9, los análisis de TGA-DTG bajo flujo de aire muestran claramente dos regiones de pérdida de peso en función de la temperatura.

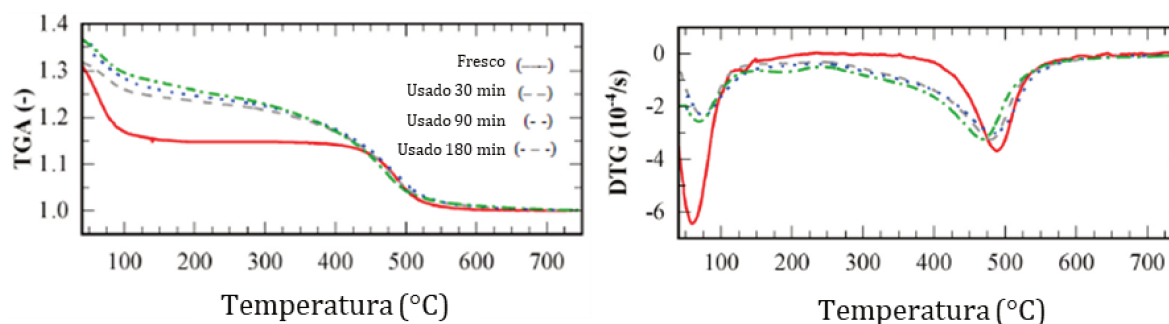


Figura 4.9 Perfiles termogravimétricos (TGA y DTG) para S10-SBA-15 usado [1]

La desorción de agua se observa por debajo de los  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que por encima de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  se lleva a cabo la descomposición de los grupos funcionales ácidos y la combustión del material carbonoso depositado en forma de huminas. El catalizador fresco muestra un solo pico en la región superior a los  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  centrado alrededor de los  $490 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual es consistente con

la señal esperada para la descomposición de los grupos funcionales propil sulfónicos y corrobora la oxidación total de los grupos mercapto propil, ya que una señal adicional debería observarse en caso de que la oxidación del precursor no sea completa [13].

Los catalizadores usados presentan un pico principal alrededor de 480-490 °C y un hombro adicional alrededor de 375-400 °C el cual se asigna a la combustión de las huminas, que se depositan sobre el catalizador. La deconvolución de la región permite aislar ambas contribuciones para su cuantificación, los resultados se muestran en la Tabla 4.3. Esta pérdida representa un 6.5% de la cantidad de sitios iniciales y es consistente con una disminución del 10% observado en el contenido de azufre en el catalizador usado en comparación con el fresco según el análisis por XRF. La diferencia puede explicarse por la lixiviación de grupos sulfónicos que no hayan estado anclados lo suficientemente fuertes al soporte, dado a que la pérdida de la cantidad de sitios ácidos no progresa con el transcurrir del tiempo. Por el contrario, la cantidad de huminas observadas incrementa a medida que incrementa el tiempo de reacción, con un incremento elevado durante los primeros 30 min y un crecimiento posterior más lento.

Con respecto a la distribución de productos en fase líquida, los resultados reportados en la Tabla 4.3, muestran que después de 0.5 h, la mayor parte del HMF reacciona, alcanzando conversiones alrededor de 94.2% y luego disminuye la velocidad de reacción de deshidratación de fructosa y la posterior eterificación. La selectividad al producto de eterificación (EMF) permanece constante alrededor de 83%. En cuanto a la disponibilidad de sitios ácidos, los resultados de la titulación potenciométrica muestran una mayor pérdida en los primeros 30 min correspondientes alrededor al 10% de la cantidad inicial en el catalizador fresco. Por lo tanto, no se puede atribuir la pérdida de la acidez únicamente a la lixiviación, es posible que la pérdida de la acidez pueda deberse parcialmente al ensuciamiento. A mayor tiempo de reacción la acidez total relacionada con la cantidad de sitios ácidos disponibles disminuyó a menor velocidad, este comportamiento se considera como consecuencia de la deposición de coque en forma de huminas. Esta información es relevante a la hora de diseñar un proceso en continuo, con la finalidad de adoptar la carga de catalizador adecuada o ajustar los caudales de alimentación de reactivos de manera que el tiempo de contacto sea el apropiado. Es decir, un reactor de lecho fijo en operación continua podría alcanzar el estado estacionario cuando el catalizador este parcialmente con menor velocidad de producción, pero alta selectividad hacia el EMF.

#### 4.2.1.3 Estudio de reutilización del catalizador S10-SBA-15

El estudio de estabilidad se llevó a cabo para estudiar el desempeño del catalizador durante varios ciclos de reutilización. Estos experimentos se realizaron con el catalizador S10-SBA-15 ya que tuvo el mejor desempeño en la reacción de eterificación de HMF manteniéndola relación nada de catalizador / volumen de solución ( $W/V=10 \text{ g L}^{-1}$ ). Luego de completar el primer ciclo de 3 h, el reactor fue enfriado y durante ese tiempo se dejó sedimentar el catalizador, luego se extrajo la fase líquida para el análisis, dejando el catalizador en el fondo del reactor. Después, se agrega al reactor una nueva carga de la solución fresca de HMF en etanol con una concentración de  $15 \text{ g L}^{-1}$ , luego el reactor fue cerrado, presurizado con  $\text{N}_2$ , y posteriormente se encendió la agitación y el calentamiento, una vez alcanzada la temperatura de operación, se da inicio a un nuevo ciclo de reacción, esta operación se repitió para completar cuatro ciclos de reacción. Luego de culminar el cuarto ciclo, el catalizador fue recuperado de los productos líquidos para su análisis mediante un proceso de filtración y lavado con etanol.

La Tabla 4.5 muestra los resultados en términos de la conversión de HMF, rendimiento y selectividad a EMF y el balance de carbono del catalizador S10-SBA-15 durante los cuatro ciclos de reacción consecutivos, También, se muestra la caída de conversión ( $\Delta X_{\text{HMF}}$ ) entre los ciclos sucesivos de reacción. Con este dato se puede observar una caída en la conversión de HMF entre cada ciclo, la cual es ligeramente más grande para el primer ciclo con un 6.2%, luego va disminuyendo un 5.4 para el tercer ciclo y un 4.8% para el cuarto ciclo. El rendimiento a EMF para el primer y el segundo ciclo es cercano a 80% y luego decae a 75 y 70% en los dos últimos. La selectividad a EMF del primer ciclo es la más baja, alcanzando un 81.9%, luego incrementa y se estabiliza permaneciendo prácticamente constante durante los tres últimos ciclos de reacción alrededor del 90%. De la misma manera ocurre con el balance de carbón, se observa que es bajo para el primer ciclo de reacción con un valor de 84% y luego se estabiliza y se mantiene constante en los tres últimos ciclos alrededor de 90%.

Tabla 4.5 Desempeño catalítico en ciclos consecutivos de reacción con S10-SBA-15 [1]

Ciclo	$X_{\text{HMF}}$ (%)	$\Delta X_{\text{HMF}}$	$Y_{\text{EMF}}$ (%)	$S_{\text{EMF}}$ (%)	B.C (%)
1	94.6	-	77.5	81.9	84
2	88.2	6.4	78.9	89.5	91
3	82.8	5.4	75.2	90.8	92
4	78.0	4.8	68.7	88.1	89

Luego del último ciclo, se determinó el contenido de azufre del catalizador usado verificando una pérdida de 5% del contenido total de grupos sulfónicos, de esta manera la pérdida de la actividad está relacionada principalmente a la desactivación por formación de huminas y coque [18]. El balance de carbono más bajo observado en el primer ciclo indica que la formación de huminas es ligeramente mayor cuando el catalizador está fresco. Luego se evidencia una estabilización de la actividad ácida con baja acumulación de huminas por ciclo consecutivo sin afectar la selectividad a EMF estable a pesar de que se detecta una disminución constante en el rendimiento a EMF [19]. Una de las mayores dificultades que se deben resolver en experimentos por ciclos para demostrar la eficiencia en cuanto a la reutilización de un catalizador, es la separación del catalizador de los productos de reacción, debido a la formación de material sólido en forma de particulado fino. A pesar de que el catalizador presenta un comportamiento catalítico aceptable, su resistencia mecánica debe mejorarse para evitar la formación de polvo o material fino por atrición durante la reacción por el efecto de la agitación, complicando la separación del catalizador de los productos de reacción para su recuperación.

#### 4.2.1.4 Estudio de variables de operación, efecto de la concentración de HMF

Para analizar el efecto de la concentración de HMF en el medio de reacción sobre la actividad catalítica de los materiales, se realizaron experimentos a 140 °C, 10 bar de N<sub>2</sub>, relación masa de catalizador/volumen de solución re reactivos W/V= 10 g L<sup>-1</sup>, durante 3 h de reacción utilizando soluciones de HMF con diferente concentración: 15, 40 y 90 g L<sup>-1</sup>. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Efecto de la concentración de HMF con el catalizador S10-SBA-15 [1]

Concentración de HMF (g L <sup>-1</sup> )	X <sub>HMF</sub> (%)	Y <sub>EL</sub> (%)	Y <sub>EMF</sub> (%)	S <sub>EMF</sub> (%)	B.C (%)
15	93.3	1.8	78.0	83.6	87
40	71.8	0.7	62.9	87.6	92
90	68.6	0.5	61.3	89.4	93

A partir de los valores obtenidos se puede observar que para la relación W/V definida, a medida que la concentración de reactivos aumenta, la conversión de HMF disminuye. Además, se puede inferir que el sistema aún no ha alcanzado el estado de equilibrio a las 3 h de reacción. Si la reacción se continuara durante 3 h adicionales, por ejemplo, partiendo de la solución de 40 g L<sup>-1</sup> de HMF, se alcanza una conversión de 82.6% y un rendimiento a EMF de 76.8% con una producción de EMF alrededor de 40.4 g L<sup>-1</sup> con una tasa de producción promedio de EMF rondando los 11.7 g EMF h<sup>-1</sup> durante las 3 primeras h de reacción, y 1.8 g EMF h<sup>-1</sup> durante otras

3 h adicionales de reacción. Este comportamiento indica que la velocidad de la reacción de eterificación está estrechamente relacionada a la cantidad de catalizador presente [20] mientras que la velocidad de eterificación disminuye con el progreso de la reacción por la desactivación de coque y la formación de huminas.

#### 4.2.1.5 Efecto de la relación masa de catalizador/volumen de la solución de HMF

Si la masa de catalizador se duplica para el mismo volumen de solución de HMF la relación W/V es igual a 20 g L<sup>-1</sup>, el sistema alcanza mayor conversión en menor tiempo, en comparación con el experimento estándar (con la mitad de la masa de catalizador). Para el experimento con 40 g L<sup>-1</sup> de solución de partida de HMF (W/V=10), después de 1.5 h alcanzo 95.8% de conversión de HMF con un rendimiento a EMF de 94.3% y un balance de carbono de 98%. Algo similar ocurre empleando la solución de HMF a 90 g L<sup>-1</sup>. Los resultados de la evaluación catalítica en función del tiempo se muestran en la Tabla 4.7, siendo la conversión de HMF luego de 1.5 h 94.3% con un rendimiento a EMF de 89.3% y el balance de carbono se aproxima al 96%. Ambos valores elevados de balance de carbono indican poca formación de huminas a tiempos de reacción cortos. Luego de 3 h de reacción, se observa un ligero incremento en la conversión de HMF y empieza a detectarse el etil levulinato (EL) en los productos de reacción, también hay una pequeña caída en la selectividad a EMF y un ligero incremento en el balance de carbono indicando un crecimiento en la producción de huminas [21].

Tabla 4.7 Efecto del tiempo de reacción con el catalizador S10-SBA-15 [1]

Tiempo	X <sub>HMF</sub> (%)	Y <sub>EL</sub> (%)	Y <sub>EMF</sub> (%)	S <sub>EMF</sub> (%)	B.C (%)
1.5	94.3	0.7	89.3	94.7	96
3.0	94.7	0.9	89.9	94.9	95
4.5	96.1	1.3	90.1	93.8	94
6.0	96.9	1.6	90.7	93.6	92

Estos resultados confirman que el EMF es el principal producto de reacción y el único producto secundario que se forma es el éster del ácido levulínico a partir de la hidratación del EMF y que, a menor tiempo de reacción, es más posible que se obtengan muestras con un mayor rendimiento y selectividad a EMF. En 1.5 h de reacción, ha sido posible obtener una producción de EMF de al menos 69.1 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Para confirmar estos resultados, el experimento llevado a cabo con la solución más concentrada de HMF en etanol (90 g L<sup>-1</sup>) se llevó a cabo a un mayor tiempo de reacción, llevándolo hasta 6 h, continuando con el análisis de las muestras cada 1.5

h. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados y se confirma, como se ha observado previamente, que existe una conversión rápida del HMF a EMF a tiempos cortos y a partir de allí, su degradación se lleva a cabo como una reacción secundaria hacia la producción de EL y huminas. El ácido levulínico como producto de degradación del HMF por la apertura del anillo furanico, pero el ácido levulínico reacciona con el etanol en exceso para formar el éster correspondiente. Además, el rendimiento a EL fue menor al 2% en cualquier caso, corroborando el buen desempeño en cuanto a selectividad a EMF del catalizador S10-SBA15.

#### 4.2.1.6 Comparación del catalizador S10-SBA-15 con otros sistemas catalíticos

El desempeño catalítico del catalizador S10-SBA-15 es comparable, incluso mejor que algunos catalizadores ácidos que han sido reportados en la literatura. Algunos trabajos que estudian la eterificación de HMF para la producción de EMF con etanol a una concentración inicial de reactivos elevada, a tiempos de contacto cortos se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Comparación de resultados con otros trabajos relacionados [1]

HMF (g L <sup>-1</sup> )	Catalizador	m <sub>cat</sub> (g)	EtOH (mL)	Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )	Temp (°C)	Tiempo (h)	X <sub>HMF</sub> (%)	Y <sub>EMF</sub> (%)	Ref
93	ZrO <sub>2</sub> -SBA15	-	3.4	-	140	5.0	100.0	76.0	29
93	SZ-ZrO <sub>2</sub> -SBA15	-	3.4	0.028 a 0.002 b	140	5.0	100.0	85.4	24
50	Dowex DR2030	-	2.5	4.70 c	75	24.0	100.0	57.0	17
25	H-BEA-38	0.15	4.0	0.55 d	160	1.5	73.0	65.7	44
25	Silica-SO <sub>3</sub> H	0.20	5.0	0.20 c	100	10.0	96.5	83.8	45
25	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al-Zr/KIT-6	0.05	5.0	-	120	2.5	99.0	89.8	46
90	S10-SBA-15	0.50	25.0	0.88 c	140	1.5	94.3	89.3	Este trabajo
15	S15-MCM-41	0.25	25.0	0.95 c	140	3.0	81.9	66.2	

(a) Sitios Lewis - FTIR piridina, (b) Sitios Brønsted FTIR - piridina, (c) Sitios Brønsted - Titulación potenciométrica, (d) Sitios Brønsted - TPD Isopropilamina.

Lanzafame y col [21] y Barbera y col [12] reportaron la eterificación de HMF (90 g L<sup>-1</sup>) en etanol durante 5 h a 140 °C con ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> sulfatada, soportados sobre SBA-15. Estos catalizadores alcanzan 76.0 y 85.4% de rendimiento a EMF respectivamente. Balakrishnan y col han evaluado resinas ácidas funcionalizadas con grupos sulfónicos tipo DOWEX DR2030 [22], mostrando una actividad prometedora hacia la producción de EMF resaltando la importancia de los sitios ácidos Brønsted en la reacción de eterificación de HMF, las resinas tienen elevada conversión, pero ofrecen rendimientos bajos a EMF alrededor del 57%, esto puede estar atribuido a las bajas temperaturas de trabajo que deben utilizarse debido a la

estabilidad térmica de la resina. Allen y col [23] proponen que utilizando zeolitas H-BEA la eterificación ocurre cuando el HMF es protonado y deshidratado para formar metoximetilfurfural, un carbocatión relativamente estable, el HMF se estabiliza por resonancia y conduce a una elevada selectividad hacia el EMF mediante la reacción de eterificación cruzada, el rendimiento a EMF obtenido fue de 65.7% durante 1.5 h de reacción a 160 °C, este último resultado es comparable con el catalizador S15-MCM-41 presentado en este trabajo. Liu y Zang [24] prepararon catalizadores ácidos con grupos sulfónicos soportados sobre sílice alcanzando rendimientos a EMF alrededor de 83.9% y con reacciones a distintas temperaturas demostraron que mayores temperaturas promueven reacciones secundarias como la hidratación del HMF a ácido levulínico y su posterior alcoholisis a etil levulinato y la polimerización del HMF a huminas. Hafizi y col [25] sintetizaron un catalizador bimetálico sulfatado  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-Zr}/\text{KIT-6}$  y su estudio sugiere que, durante la síntesis las propiedades ácidas pueden ser ajustadas, de tal manera que el sistema híbrido de sitios ácidos Brønsted/Lewis ejercen un efecto de sinergia sobre la eterificación de HMF alcanzando rendimientos de 89.3% hacia EMF. a pesar de que estos sistemas catalíticos ofrecen resultados promisorios, los tiempos de reacción que utilizan son muy largos en comparación con el catalizador S10-ABA-15 reportado en este trabajo, el cual alcanzó un mayor rendimiento en 1.5 h de reacción.

La actividad catalítica de la S10-SBA-15 puede ser atribuida a las buenas propiedades texturales que ofrece la SBA-15 y a la existencia de una cantidad adecuada de sitios ácidos Brønsted en el material sulfonado. Esta combinación de propiedades permite que moléculas de gran tamaño como el HMF alcancen los sitios ácidos con facilidad. De la misma manera el exceso de etanol promueve un camino de reacción eficiente en concordancia con lo observado en otros trabajos publicados, en los que se mejora la producción de EMF disminuyendo la cantidad de agua en el medio de reacción, empleando solventes orgánicos por ej., DMSO o THF. En conclusión, comparado con otros catalizadores reportados del tipo SBA-15, el catalizador S10-SBA-15 ha demostrado ser competitivo y tiene el potencial para continuar con estudios futuros relacionados a la optimización de variables de operación en un proceso continuo de eterificación de HMF para producir EMF.

#### **4.2.2 Conclusiones parciales, eterificación de HMF en reactor *batch***

Se ha verificado que la sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos, es un material adecuado para la producción de EMF en reactor *batch*. Este catalizador ofrece

un buen desempeño catalítico y un elevado rendimiento a EMF en la reacción de eterificación de HMF con etanol a las condiciones de reacción evaluadas (140 °C y 10 bar de N<sub>2</sub>), con una estabilidad aceptable luego de 4 ciclos consecutivos de reacción en un reactor *batch*. La estructura mesoporosa de la SBA-15 resultó ser más adecuada que la estructura del catalizador MCM-41. Este tipo de catalizadores MCM-41 ofrece menor conversión para la misma concentración de sitios ácidos. A pesar de que la estabilidad mecánica del material debe mejorarse con algún aglutinante (*binder*) debido a la fragilidad de la sílice cuando se opera en un reactor discontinuo agitado, este catalizador podría ser adecuado para escalar el proceso a escala de planta piloto. Bajo las condiciones de temperatura y presión establecidas, se observan conversiones mayores al 94% utilizando como material de partida una solución de HMF con una concentración de 90 g L<sup>-1</sup>, con una relación de masa de catalizador y volumen de mezcla reaccionante W/V = 20 g L<sup>-1</sup> y un tiempo de reacción de 1.5 h se obtiene una tasa de producción de EMF alrededor de 69 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, el cual es un número razonable para considerar la evaluación de un escalado del proceso de reacción. Como consecuencia de los resultados obtenidos en el estudio del efecto del tiempo de reacción, se considera el uso de reactores tubulares de lecho fijo con operación en flujo continuo para favorecer el tiempo de contacto y maximizar la producción de EMF

### 4.3 Producción de EMF en reactor de flujo continuo empleando el catalizador SBA-15

El sistema de reacción *batch* permitió identificar y analizar variables de operación para el estudio de la reacción de eterificación de HMF para la producción de EMF, sin embargo, la naturaleza del sistema cerrado no es directamente escalable y limita la extrapolación de resultados para diseñar un proceso de producción en continuo. En esta sección, se muestran los resultados obtenidos en la adaptación de un sistema de reacción de lecho empacado operando en flujo continuo con el objetivo de definir parámetros operativos reproducibles y escalables en condiciones controladas, la estrategia de trabajo consistió en mantener la relación sustrato/masa de catalizador, variando el caudal de alimentación de reactivos para ajustar la velocidad espacial (WHSV) como variable clave para controlar el tiempo de residencia y optimizar la producción de EMF. Se empleó el catalizador SBA-15 funcionalizado con grupos sulfónicos (10% S/Si) y se realizaron ensayos catalíticos optimizando el WHSV en dos etapas, primero para la conversión de HMF a EMF y luego para la transformación directa desde fructosa hacia EMF.

#### 4.3.1 Eterificación de HMF: Efecto del tiempo de contacto

La evaluación del WHSV se realizó considerando criterios similares al estudio realizado anteriormente con resinas de intercambio, permitiendo comparar productividad, selectividad y estabilidad en condiciones representativas y escalables. El sistema construido y diseñado en el laboratorio fue modificado y optimizado hasta alcanzar curvas reproducibles de concentración de productos, conversión, rendimiento y selectividad en función del tiempo.

La estimación inicial del WHSV se realizó considerando las condiciones de operación del reactor *batch*, para 15 g L<sup>-1</sup> de HMF en 0.025 L de solución etanol/agua (9:1 v/v), empleando una masa de catalizador de 0.25 g durante un tiempo de reacción de 3 h. Aplicando la ecuación 2.1 definida en el capítulo II sección 2.5.3. El valor equivalente al tiempo de residencia en el reactor de flujo continuo (WHSV) sería 0.5 h<sup>-1</sup>. Para los experimentos en continuo se define la concentración de HMF en 20 g L<sup>-1</sup>, fijando la masa de catalizador en 0.35 g y con el WHSV estimado, se varió el caudal de alimentación en tres niveles 0.2, 0.3 y 0.4 mL min<sup>-1</sup> para determinar los valores de WHSV aplicando la ecuación 2.2, resultando en 0.7, 1.1 y 1.4 h<sup>-1</sup>, respectivamente, por último con estos tres niveles de WHSV se evaluó el efecto de la velocidad espacial sobre la conversión de HMF, el rendimiento y la selectividad a EMF en el sistema operando bajo régimen continuo.

Para el correcto análisis e interpretación de los resultados obtenidos en el sistema de reacción continuo empleando el catalizador S10-SBA-15, se determinó para las condiciones de reacción fijadas la ausencia de limitaciones difusivas internas de transferencia de masa mediante la aplicación del criterio de Weisz-Prater cuya metodología fue definida en el capítulo II, sección 2.5.3.4. El cálculo del criterio permite asegurar que los resultados se obtuvieron bajo estricto control químico, verificado por el valor  $C_{WP} \ll 0.3$ . Tal como se muestra en la Tabla 4.9

Tabla 4.9 Evaluación del criterio de Weisz-Prater (Difusión interna en reactor continuo)

Reacción	$C_{WP}$ (adim)					
	0.70	1.10	1.40	0.52	1.10	4.40
WHSV ( $h^{-1}$ )	0.70	1.10	1.40	0.52	1.10	4.40
HMF $\rightarrow$ EMF	2.14E-04	3.24E-04	3.49E-04	-	-	-
Fructosa $\rightarrow$ HMF $\rightarrow$ EMF	-	-	-	9.94E-05	2.38E-04	7.22E-04

Para el estudio de producción de EMF desde HMF se definen tres niveles de WHSV, inferior, intermedio y alto en 0.7, 1.1 y 1.4  $h^{-1}$ , y en las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12, se muestra la conversión de HMF, el rendimiento y la selectividad a EMF en función del tiempo para cada WHSV. En las cuales se puede resaltar la estabilidad del sistema bajo las condiciones evaluadas.

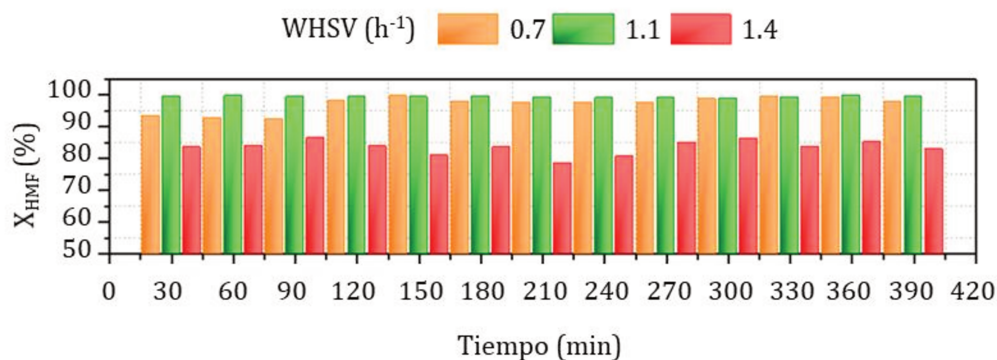


Figura 4.10 Conversión de HMF en función del tiempo y WHSV

Como se puede observar en la Figura 4.10, para los valores del nivel inferior e intermedio de WHSV 0.7 y 1.1  $h^{-1}$ , la conversión de HMF se encuentra entre 98 y 99%, mientras que para el nivel superior (WHSV 1.4  $h^{-1}$ ) la conversión aumenta desde 80 hasta 85%. Según los resultados obtenidos la conversión de HMF es más alta a WHSV bajos e intermedio y disminuyen al aumentar el WHSV. Con respecto al rendimiento hacia EMF; en la Figura 4.11 se observa que con WHSV 0.7 y 1.1  $h^{-1}$ , se obtiene un rendimiento alrededor de 60 y 70%, mientras que a WHSV 1.4  $h^{-1}$  se aprecia un comportamiento creciente desde 65 hasta 82%.

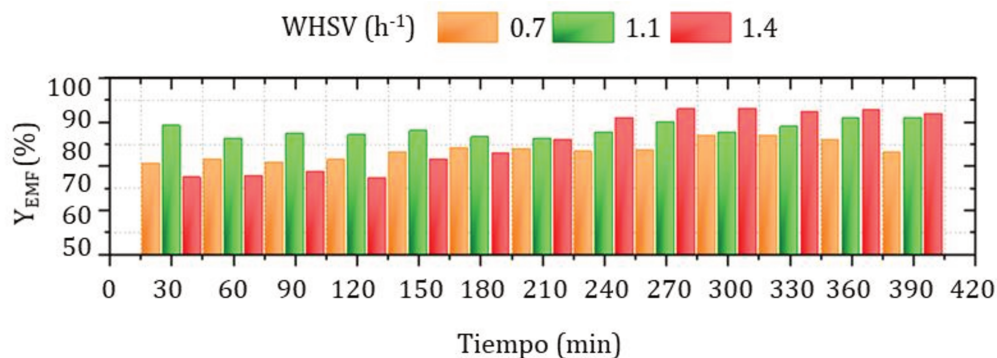


Figura 4.11 Rendimiento a EMF en función del tiempo y WHSV

De la misma manera en la Figura 4.12, se puede observar que la selectividad hacia EMF, se mantiene prácticamente constante para cada WHSV evaluado fluctuando entre 60, 72 y 90%, para cada WHSV 0.7, 1.1 y 1.4 h<sup>-1</sup> respectivamente. En las figuras 4.10 y 4.11, se observa que el rendimiento y la selectividad a EMF aumentan progresivamente con el incremento del WHSV, ambos parámetros siguen la misma tendencia, los resultados muestran que una vez alcanzado el estado estacionario o pseudo-estacionario, los parámetros se mantienen estables o tienen fluctuaciones leves con el tiempo debidas a perturbaciones experimentales.

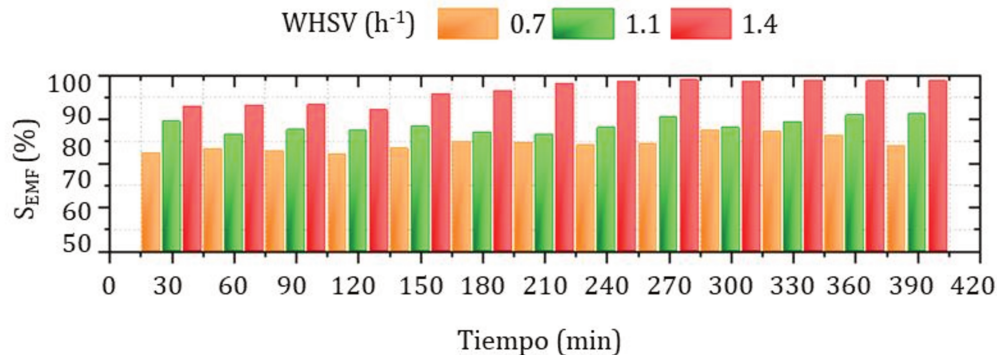


Figura 4.12 Selectividad a EMF en función del tiempo y WHSV

Para tener una mejor apreciación de la influencia del WHSV sobre el desempeño catalítico en la reacción de eterificación de HMF, en la Figura 4.13 se muestran los valores promedio de la conversión de HMF, rendimiento y selectividad a EMF alcanzados en estado pseudo-estacionario para cada WHSV. Se puede observar que al aumentar el WHSV desde 0.7 hasta 1.4 h<sup>-1</sup>, la conversión cae ligeramente desde 98, 99 hasta 84%. Mientras que el rendimiento a EMF presenta un comportamiento creciente desde 64, 74 hasta 81% a medida que el WHSV aumenta. Lo mismo ocurre con la selectividad del sistema, aumenta con el WHSV desde 65, 74 hasta 96%.

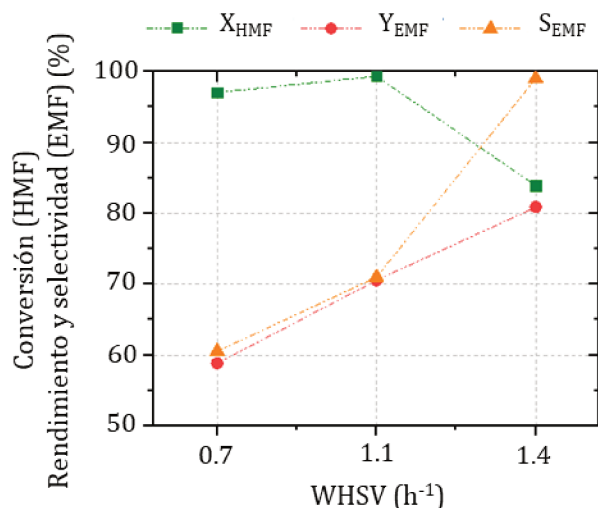


Figura 4.13 Conversión, rendimiento y selectividad a EMF en función de la WHSV

El comportamiento descrito anteriormente se atribuye a la disminución del tiempo de contacto reactivo/catalizador. La relación del tiempo de contacto vs WHSV indica que el WHSV es inversamente proporcional al tiempo de contacto, por lo tanto, menor WHSV implica mayor tiempo de residencia y alto WHSV menor tiempo de residencia. Evidentemente la reacción de eterificación del HMF con etanol en exceso es relativamente rápida frente a las rutas de degradación o formación de productos secundarios. Entonces según los resultados observados, con tiempos de residencia cortos se favorece la producción de EMF, mientras que a mayor tiempo de residencia se favorece la producción de compuestos secundarios o productos de degradación del HMF disminuyendo así el rendimiento a EMF. Además, el EMF es un producto primario que una vez formado si se mantiene en contacto con el catalizador durante mayor tiempo; puede seguir reaccionando de forma consecutiva hasta producir especies indeseables o secundarias, disminuyendo así el rendimiento y la selectividad del sistema [26].

Los resultados sugieren que un valor de WHSV de 1.4 h<sup>-1</sup> sería adecuado para producir EMF, ya que presenta una buena conversión del HMF (cercana al 85%) además de valores elevados de rendimiento (81%) y selectividad (96%) hacia el EMF. Sin embargo, el HMF no reaccionado debería separarse del éter y ser reciclado al reactor, para obtener un producto con menor contenido de impurezas [27]. En contraste para el WHSV 1.1 h<sup>-1</sup> se obtienen conversiones de HMF casi completas, aunque se disminuye ligeramente la producción del éter, la cantidad de subproductos en el líquido es mínima, aunque el catalizador después de su uso

acumula una cierta cantidad carbón en forma de huminas promoviendo su desactivación [28]. Aumentando el tiempo de contacto a  $0.7 \text{ h}^{-1}$  se obtienen conversiones de HMF superiores, pero se observa mayor concentración de subproductos en los productos líquidos tales como ácido fórmico y levulínico, por hidratación del HMF [29]. Además, posiblemente la prolongación del tiempo de contacto aumente la polimerización de los anillos furánicos que derivan en la formación de huminas. La elección del WHSV a utilizar dependerá de la complejidad y costo relacionado con la separación del HMF, EMF y otros compuestos presentes en el producto obtenido.

### 4.3.2 Tasa de producción de EMF a partir de HMF

Para determinar la efectividad del sistema evaluado, en función de la producción de EMF obtenida, en la Figura 4.14, se muestran las curvas de producción o flujo molar de los reactivos y productos en función del tiempo para cada experiencia y en ellas se muestra la evolución en el tiempo de los productos involucrados en la reacción de eterificación de HMF.

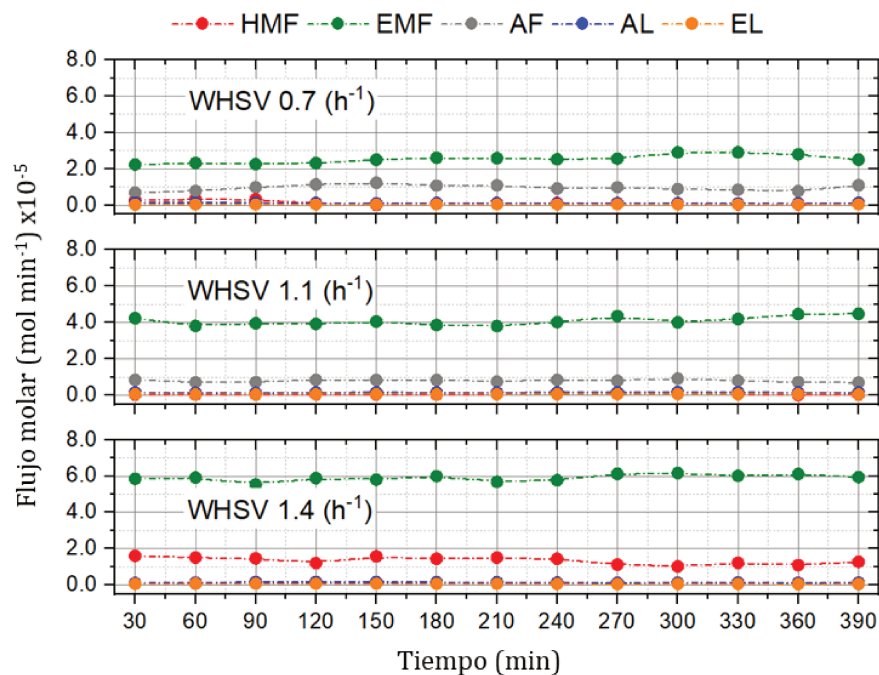


Figura 4.14 Curvas de producción en función del tiempo en el reactor de flujo continuo

Analizando la evolución de los productos de reacción en el tiempo, para cada WHSV se observa que luego de alcanzar el estado pseudo-estacionario, los flujos molares de reactivos y productos se mantienen constantes y estables. La Tabla 4.10 muestra el promedio de producción y la selectividad una vez alcanzada la estabilización del sistema.

Tabla 4.10 Alimentación de HMF, producción de EMF y pureza en estado estacionario.

WHSV (h <sup>-1</sup> )	HMF alim (mg min <sup>-1</sup> )	EMF prod (mg min <sup>-1</sup> )	Pureza (%)
0.7	4.0	4.2	86.0
1.1	6.0	6.6	91.0
1.4	8.0	9.4	85.0

Se puede observar que para el WHSV de 1.4 h<sup>-1</sup>, si bien disminuye la conversión de HMF, aumenta la producción del éter (9.4 mg min<sup>-1</sup>) aunque disminuye la pureza de éste en el producto de reacción ya que queda ligeramente mezclado con HMF no reaccionado. Si se ajusta un procedimiento de separación técnica y económicamente factible, (como por ejemplo la extracción reactiva) [27], esta sería la condición operativa más conveniente y representa un resultado directamente escalable para realizar una propuesta de factibilidad y validación a mayor escala. Si los costos de separación no justifican el reciclado del HMF no reaccionado se podría aumentar el tiempo de contacto trabajando a WHSV de 1.1 h<sup>-1</sup> con lo que puede obtenerse un producto con mayor consumo de reactivo y menor producción (6.6 mg min<sup>-1</sup>) pero sin necesidad de grandes inversiones en purificación final.

Con los resultados obtenidos, se ha comprobado que la sílice mesoporosa SBA-15 sulfonada es un material adecuado para la producción continua de EMF a partir de HMF. La conversión, el rendimiento, la selectividad y la productividad se mantienen estables durante el tiempo de reacción en el rango de WHSV evaluado (0.7 y 1.4 h<sup>-1</sup>). La condición óptima corresponde a un WHSV de 1.1 h<sup>-1</sup>, ya que permite alcanzar una conversión de HMF de 99%, con rendimientos y selectividades a EMF cercanos al 74%. En estas condiciones se obtiene una producción promedio de 6.6 mg min<sup>-1</sup> de EMF, con una pureza de 91%, empleando un reactor tubular de lecho fijo operando en régimen continuo. Si bien a un WHSV de 1.4 h<sup>-1</sup> se observa un incremento en la producción y la selectividad hacia EMF, esta condición implica una mayor cantidad de HMF no reaccionado, En este caso, debe considerarse el costo asociado a la separación del éter furánico.

### 4.3.3 Eterificación de HMF desde fructosa: Efecto del tiempo de contacto

Los ensayos catalíticos se realizaron utilizando el catalizador S10-SBA-15 en el reactor de lecho empacado operando en flujo continuo. Las curvas de conversión de fructosa y rendimiento a HMF y EMF en función del tiempo para cada WHSV se muestran en la Figura 4.15. Los resultados muestran excelente conversión de fructosa, alrededor de 85-99% con el aumento del tiempo de contacto es decir valores bajos e intermedio de WHSV (0.5 y 1.1 h<sup>-1</sup>)

mientras que disminuye considerablemente hasta 75% para el nivel alto de WHSV ( $4.4 \text{ h}^{-1}$ ). El rendimiento a HMF aumenta a medida que se incrementa el WHSV desfavoreciendo la reacción de eterificación por el poco tiempo de contacto, en consecuencia, se requiere mayor tiempo de residencia para transformar el HMF en EMF. Por lo tanto, al disminuir el WHSV se observa una disminución progresiva del rendimiento a HMF desde 65% con el WHSV en  $4.4 \text{ h}^{-1}$  hasta alcanzar valores menores a 8% para el WHSV de  $0.5 \text{ h}^{-1}$ . La disminución del rendimiento hacia el HMF indica su transformación por el avance en la reacción de eterificación. En la Figura 4.15 se aprecia que el rendimiento a EMF aumenta con la disminución del WHSV alcanzando valores del 75% para WHSV  $0.5 \text{ h}^{-1}$ . Los valores de conversión y rendimiento promedio en el estado estacionario muestran que a menor tiempo de contacto se desfavorece la eterificación del HMF y a mayor tiempo de contacto se incrementa la conversión secuencial de HMF a EMF desde fructosa en las condiciones evaluadas.

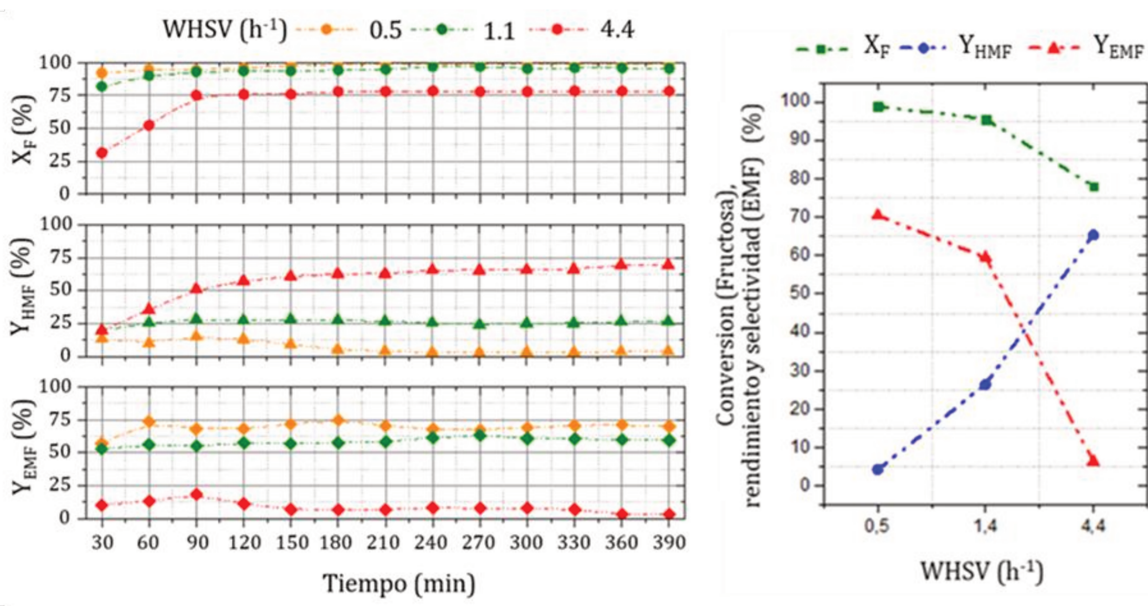


Figura 4.15 Conversión de fructosa, rendimientos a HMF y EMF en función del tiempo y valores promedio en el estado estacionario a diferentes WHSV

El WHSV más bajo (mayor tiempo de residencia) favorece la reacción de deshidratación de fructosa alcanzando conversión de fructosa cercana al 100%, seguidamente, todo el HMF que se produce reacciona con el etanol para transformarse en EMF. De manera intuitiva podría pensarse en disminuir el WHSV a valores menores de  $0.5 \text{ h}^{-1}$  para maximizar el rendimiento a EMF, sin embargo, un mayor tiempo de contacto puede favorecer las reacciones de degradación de los carbohidratos y los derivados furánicos, por lo tanto se debe considerar el balance

general entre conversión y rendimiento de tal manera que la WHSV definida en  $0.5 \text{ h}^{-1}$  ofrece el tiempo de contacto necesario para producir HMF por deshidratación de fructosa y transformarlo en EMF de manera eficiente antes de que pueda degradarse.

El catalizador S-10-SBA-15 posee un sistema de mesoporos adecuado y acidez moderada que en conjunto permiten la difusión de los reactivos y promueven las reacciones consecutivas de deshidratación y eterificación de manera selectiva. Sin embargo, si el tiempo de residencia es excesivo, los mismos sitios catalíticos que promueven la eterificación del HMF promueven la degradación de las especies furánicas. Tiempos de residencia muy largos promueven la formación de subproductos no deseados producidos por hidratación del HMF a ácidos fórmico y levulínico o la hidratación del EMF a etil levulinato y ácido fórmico. El etil levulinato a su vez puede formarse por la esterificación del ácido levulínico con etanol, finalmente, la degradación por condensación puede producir huminas. Estas rutas secundarias compiten con la eterificación y se favorecen a mayor exposición de estos productos a los sitios ácidos activos.

A pesar de que la reacción de deshidratación de fructosa es considerada una reacción relativamente rápida, la optimización de la reacción secuencial de deshidratación y eterificación debe ser realizada desde el punto de vista cinético, ya que cuando se opera a menor tiempo de residencia en el reactor, se observan las limitaciones cinéticas de la reacción de eterificación. Si la eterificación es intrínsecamente más lenta que la deshidratación, entonces WHSV altos impiden alcanzar conversiones de HMF a EMF razonables utilizando fructosa como sustrato de partida.

#### 4.3.4 Tasa de producción de EMF a partir de fructosa

A continuación, la Figura 4.16 muestra las curvas de flujo molar en función del tiempo para cada WHSV evaluado, en las que se puede observar el consumo de fructosa y la producción de HMF, EMF, AF, AL y EL, exhibiendo la dinámica de funcionamiento del reactor de lecho empacado operando en flujo continuo. El comportamiento observado refleja la estabilidad del sistema en cada WHSV evaluado, y en concordancia con el análisis realizado anteriormente, se observa que a valores de WHSV bajo e intermedio las curvas alcanzan y mantienen máximos de producción de EMF alrededor de  $1.6 \text{ mol min}^{-1}$  y  $2.4 \text{ mol min}^{-1}$  para WHSV  $0.5$  y  $1.1 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. Además, se observa la aparición de subproductos y en concordancia con los resultados de rendimiento, se debe considerar un compromiso entre conversión, rendimiento y selectividad para determinar la condición óptima de WHSV.

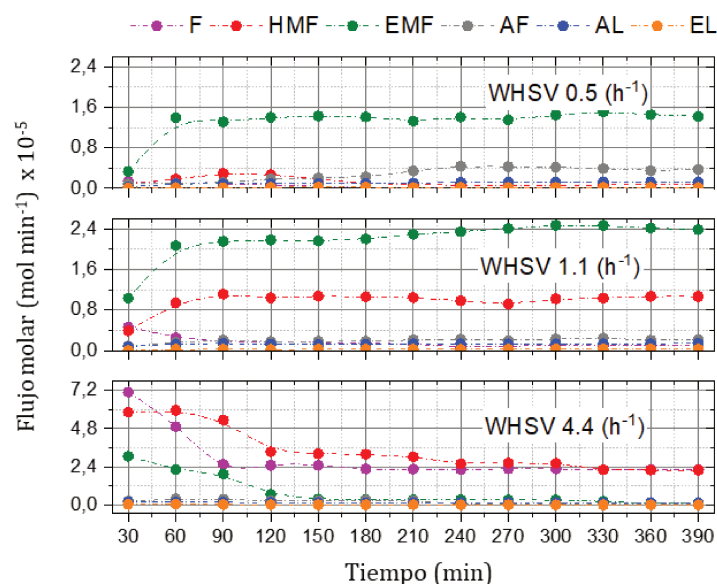


Figura 4.16 Curvas de producción en función del tiempo en el reactor de flujo continuo

En la Tabla 4.11 se muestra la producción promedio de EMF y la pureza de la corriente de productos en función del WHSV y la fructosa alimentada una vez alcanzado el estado estacionario y la estabilización del sistema. Se puede observar que el rendimiento y la selectividad van a depender fuertemente del tiempo de contacto. De tal manera que a WHSV bajo ( $0.5 \text{ h}^{-1}$ ) a partir de  $3.2 \text{ mg min}^{-1}$  de alimentación de fructosa se producen  $2.2 \text{ mg min}^{-1}$  de EMF, con estos datos se puede calcular un rendimiento fraccional de 69%, si bien la producción es menor, se obtiene un producto con la mayor selectividad (82%), es decir se obtiene alto rendimiento y selectividad, pero la producción es limitada. Al aumentar la alimentación de fructosa y aumentar el WHSV hasta  $1.1 \text{ h}^{-1}$  se observa que a pesar de que se produce un aumento en la producción de EMF la selectividad disminuye considerablemente. Por último, el incremento de la WHSV hasta  $4.4 \text{ h}^{-1}$  mejora la producción de EMF, pero disminuye la selectividad por lo tanto no es conveniente.

Tabla 4.11 Alimentación de fructosa, producción de EMF y pureza en estado estacionario.

WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	Fructosa alim ( $\text{mg min}^{-1}$ )	EMF prod ( $\text{mg min}^{-1}$ )	Pureza (%)
0.5	3.2	2.2	82.0
1.1	4.7	3.5	66.0
4.4	18.0	7.0	23.0

A partir de estos resultados se pueden establecer dos criterios de decisión para seleccionar la condición óptima de operación, eligiendo i) en función de la eficiencia en la conversión y en la pureza del efluente o ii) en función de la producción de EMF absoluta. Si bien

la WHSV  $1.1 \text{ h}^{-1}$  maximiza la fracción de fructosa que se transforma en EMF; la WHSV  $0.5 \text{ h}^{-1}$  ofrece una corriente con mayor calidad (pureza) por lo tanto, es mucho más competitiva considerando los costos de purificación de la corriente asociados a la separación de productos secundarios no deseados. Para avanzar con estudios de escalado y estabilidad se selecciona la WHSV  $0.5 \text{ h}^{-1}$  como óptima, debido al buen rendimiento y selectividad a EMF obtenidos, y a la estabilidad operativa que presenta el catalizador durante el tiempo evaluado.

#### **4.3.5 Conclusiones parciales, eterificación de HMF en régimen continuo**

Luego de los ensayos catalíticos, en los que se evaluó la eterificación de HMF y luego la reacción secuencial de deshidratación de fructosa y eterificación del HMF para la producción de EMF en reactor de lecho empacado operando a flujo continuo con el catalizador S10-SBA-15 en función del tiempo para diferentes valores de velocidad espacial (WHSV), se demostró la marcada dependencia del tiempo de residencia sobre la evolución de los productos de reacción. Los resultados obtenidos para la reacción de eterificación del HMF en continuo muestran que el mejor rendimiento obtenido a EMF se alcanzó empleando velocidades espaciales intermedias ( $1.1 \text{ h}^{-1}$ ). Mientras que los resultados de la evaluación de la reacción secuencial de producción de EMF desde fructosa sugiere que a WHSV bajos ( $0.5 \text{ h}^{-1}$ ) la conversión de fructosa y el rendimiento a EMF alcanza valores máximos, transformando de manera eficiente la fructosa en HMF y favoreciendo la eterificación del HMF para producir EMF. En ambos casos se evidencia que a mayor tiempo de contacto parte del HMF formado se deriva hacia rutas secundarias (hidratación de HMF para producir ácidos fórmico y levulínico, producción de ésteres levulínico y fórmico, descomposición a huminas, etc.) de tal manera que el rendimiento hacia HMF no es el máximo, mientras que, a tiempos de contacto menor, se ve impedida la reacción de eterificación y el HMF no convertido es el producto mayoritario en la corriente de salida del reactor. Por lo tanto, existe un compromiso entre la conversión total y el rendimiento obtenido para definir el tiempo de contacto adecuado para balancear las velocidades de reacción y así optimizar la producción de EMF y evitar su degradación. Estos resultados sugieren que la eterificación es relativamente más lenta que la deshidratación en las condiciones evaluadas y que para optimizar la producción de EMF se debe ajustar la WHSV hasta un punto donde la tasa de formación de EMF supere la tasa de degradación del HMF, minimizando las pérdidas de carbono a productos no deseados como ácidos, ésteres y huminas.

- [1] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, G. Mendow, G.L. Pestana, N.S. Veizaga, J.M. Grau, Etherification of hydroxymethylfurfural with ethanol on mesoporous silica catalysts of regulated acidity to obtain ethoxymethylfurfural, a bio-additive for diésel. *Microp. and Mesop. Mat.* 343 (2022) 112145. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112145>
- [2] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* 27 (2003) 73-79. <https://doi.org/10.1039/B207378C>
- [3] T.V. Gerasimova, O.L. Evdokimova (Galkina), A.S. Kraev, V.K. Ivanov, A.V. Agafonov, Micro-mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanorods with high specific surface area possessing enhanced adsorption ability and photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials* 235 (2016) 185-194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.015>
- [4] I. González-Delgado, Y. Segura, A. Martín, M.J. López-Muñoz, G. Morales,  $\beta$ -galactosidase covalent immobilization over large-pore mesoporous silica supports for the production of high galacto-oligosaccharides (GOS). *Microporous and Mesoporous Materials* 257 (2018) 51-61. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.020>
- [5] R. Ojeda-López, I.J. Pérez-Hermosillo, J.M. Esparza-Schulz, A. Cervantes-Urbe, A. Domínguez-Ortíz, SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. *Adsorption.* 21 (2015) 659-669. <https://doi.org/10.1007/S10450-015-9716-2>
- [6] Q. Xu, Z. Zhu, Y. Tian, J. Deng, J. Shi, Y. Fu, Sn-MCM-41 as efficient catalyst for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids. *BioResources.* 9 (2014) 303-315. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/sn-mcm-41-as-efficient-catalyst-for-the-conversion-of-glucose-into-5-hydroxymethylfurfural-in-ionic-liquids/>
- [7] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448-2459. <https://doi.org/10.1021/cm0010304>
- [8] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: a thorough physicochemical characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219-229. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.011>
- [9] L.G. Tonutti, H.P. Decolatti, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, Hierarchical H-ZSM-5 zeolite and sulfonic SBA-15: the properties of acidic H and behavior in acetylation and alkylation reactions. *Microporous Mesoporous Mater.* 305 (2020) 110284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110284>
- [10] A.A. Gurinov, Y.A. Rozhkova, A. Zukał, J. Cejka, I.G. Shenderovich, Mutable lewis and brønsted acidity of aluminated SBA-15 as revealed by NMR of adsorbed pyridine. *N. Langmuir.* 27 (2011) 12115-12123. <https://doi.org/10.1021/la2017566>
- [11] D. Mauder, D. Akcakayiran, S.B. Lesnichin, G.H. Findenegg, I.G. Shenderovich,

- Acidity of sulfonic and phosphonic acid-functionalized SBA-15 under almost water free conditions. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19185–19192. [https://doi.org/10.1021/JP907058Y/SUPPL\\_FILE/JP907058Y\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JP907058Y/SUPPL_FILE/JP907058Y_SI_001.PDF)
- [12] K. Barbera, P. Lanzafame, A. Pistone, S. Millesi, G. Malandrino, A. Gulino, S. Perathoner, G. Centi, The role of oxide location in HMF etherification with ethanol over sulfated ZrO<sub>2</sub> supported on SBA-15. *J. Catal.* 323 (2015) 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.001>
- [13] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448–2459. <https://doi.org/10.1021/cm0010304>
- [14] C.R. Patil, C.V. Rode, Synthesis of diesel additives from fructose over PWA/SBA-15 catalyst. *Fuel.* 217 (2018) 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.027>
- [15] Guo, A. Duereh, Y. Su, E.J.M. Hensen, X. Qi, R.L. Smith, Mechanistic role of protonated polar additives in ethanol for selective transformation of biomass-related compounds. *Appl. Catal. B. Environ.* 254 (2019) 118509. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118509>
- [16] B. Xiang, Y. Wang, T. Qi, H.Q. Yang, C.W. Hu, Promotion catalytic role of ethanol on Brønsted acid for the sequential dehydration-etherification of fructose to 5-ethoxymethylfurfural. *J. Catal.* 352 (2017) 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.031>
- [17] Y. He, L. Zhang, Y. Liu, S. Yi, H. Yu, Y. Zhu, R. Sun, Sulfated complex metal oxides solid acids with dual Brønsted-Lewis acidic property for production of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates. *Chem. Eng. J.* 429 (2022) 132279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132279>
- [18] B. Agarwal, K. Kailasam, R.S. Sangwan, S. Elumalai, Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 2408–2425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.088>
- [19] B. Chen, G. Xu, Z. Zheng, D. Wang, C. Zou, C. Chang, Efficient conversion of corn stover into 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by zeolite USY in ethanol/THF medium. *Ind. Crop. Prod.* 129 (2019) 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.027>
- [20] A. Liu, Z. Zhang, Z. Fang, B. Liu, K. Huang, Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose in ethanol catalyzed by MCM-41 supported phosphotungstic acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1977–1984. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.020>
- [21] P. Lanzafame, D.M. Temi, S. Perathoner, G. Centi, A. Macario, A. Aloise, G. Giordano, Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts. *Catal. Today.* 175 (2011) 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.008>
- [22] M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell, Etherification and reductive etherification of

- 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl) furans as potential bio-diesel candidates. *Green Chem.* 14 (2012) 1626. <https://doi.org/10.1039/c2gc35102a>
- [23] M.C. Allen, A.J. Hoffman, T. Liu, M.S. Webber, D. Hibbitts, T.J. Schwartz, Highly selective cross-etherification of 5-hydroxymethylfurfural with ethanol. *ACS Catal.* 10 (2020) 6771–6785. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01328>
- [24] B. Liu, Z. Zhang, One-pot conversion of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural and ethyl D-glucopyranoside in ethanol catalyzed by a silica supported sulfonic acid catalyst. *RSC Adv.* 3 (2013) 12313–12319. <https://doi.org/10.1039/C3RA41043A>
- [25] H. Hafizi, G. Walker, J. Iqbal, J.J. Leahy, M.N. Collins, Catalytic etherification of 5-hydroxymethylfurfural into 5-ethoxymethylfurfural over sulfated bimetallic SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al-Zr/KIT-6, a Lewis/Brønsted acid hybrid catalyst. *Mol. Catal.* 496 (2020) 111176. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111176>
- [26] N. Candu, M. el Fergani, M. Verziu, B. Cojocaru, B. Jurca, N. Apostol, C. Teodorescu, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts. *Catal. Today.* 325 (2019) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.004>
- [27] E. Soszka, A.M. Ruppert, Separation procedures in the identification of the hydrogenation products of biomass-derived hydroxymethylfurfural. *Rev. Anal. Chem.* 39 (2020) 88–105. <https://doi.org/10.1515/revac-2020-0106>
- [28] L.T. Mika, E. Cséfalvay, Á. Németh, Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. *Chem. Rev.* 118 (2018) 505–613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- [29] B. Chen, G. Xu, Z. Zheng, D. Wang, C. Zou, C. Chang, Efficient conversion of corn stover into 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by zeolite USY in ethanol/THF medium. *Ind. Crop. Prod.* 129 (2019) 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.027>

---

# CAPÍTULO V

PRODUCCIÓN DE EMF EMPLEANDO SÍLICES MESOPOROSAS  
TRIDIMENSIONALES (3D) KIT-6 Y FDU-12.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

5.1 Caracterización superficial y estabilidad térmica de los catalizadores.....	193
5.1.1 Caracterización de la estructura mesoporosa .....	193
5.1.2 Propiedades texturales, superficie específica y volumen de poros .....	195
5.1.3 Contenido de grupos sulfónicos y acidez superficial.....	198
5.1.4 Estabilidad térmica de la estructura mesoporosa y los grupos funcionales.....	200
5.1.5 Propiedades hidrofóbicas superficiales .....	201
5.1.5.1 Caracterización de la hidrofobicidad .....	201
5.1.5.2 Caracterización de la estructura de los catalizadores hidrofóbicos .....	202
5.2 Evaluación catalítica de los catalizadores funcionalizados KIT-6 y FDU-12 .....	203
5.2.1 Eterificación de HMF partiendo desde fructosa en reactor <i>batch</i> .....	203
5.2.1.1 Efecto de la acidez superficial y la geometría sobre el desempeño catalítico .....	204
5.2.1.2 Efecto de la hidrofobicidad superficial sobre el desempeño catalítico .....	211
5.2.1.3 Efecto del tiempo de reacción sobre la selectividad y desactivación .....	215
5.2.2 Conclusiones parciales, eterificación en reactor <i>batch</i> .....	217
5.3 Producción de EMF en reactor de flujo continuo.....	219
5.3.1 Eterificación de HMF desde fructosa: Efecto del tiempo de contacto.....	219
5.3.2 Tasa de producción de EMF a partir de fructosa.....	222
5.3.3 Producción de EMF: Comparación reactor <i>batch</i> y reactor de flujo continuo .....	223
5.3.4 Pruebas de estabilidad y caracterización de catalizadores usados .....	224
5.3.5 Conclusiones parciales, eterificación en reactor continuo.....	227

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 5.1 Patrones de SAXS, catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados [1].....	194
Figura 5.2 Imágenes TEM, catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados [1] .....	195
Figura 5.3 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> , catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1] .....	196
Figura 5.4 Distribución de tamaño de poros (DTP), catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1] .....	198
Figura 5.5 Perfiles termogravimétricos (DTG), catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1].....	200
Figura 5.6 Medición ángulo de contacto, KIT-6 y FDU-12 y sus análogos hidrofóbicos [1]....	201
Figura 5.7 Imágenes TEM, catalizadores KIT-6 y FDU-12 modificados con TMS [1].....	202
Figura 5.8 Imágenes SEM, catalizadores KIT-6 y FDU-12 modificados con TMS [1] .....	203
Figura 5.9 Camino de reacción propuesto para la producción de EMF [1] .....	204
Figura 5.10 Evaluación catalítica, KIT-6 y FDU-12 conversión, selectividad [1] .....	205
Figura 5.11 Evaluación catalítica, KIT-6 y FDU-12 rendimiento a productos líquidos [1].....	206
Figura 5.12 Rendimiento a EMF en función de la densidad ácida, KIT-6 y FDU-12 [1] .....	208
Figura 5.13 Evaluación catalítica, KIT-6 y FDU-12 modificados con TMS (A) Conversión, selectividad (B) rendimientos a productos líquidos [1] .....	212
Figura 5.14 FDU-12, conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo [1].....	215
Figura 5.15 KIT-6, conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo [1].....	216
Figura 5.16 Conversión, rendimientos en función del tiempo y promedio en el estado estacionario a diferentes WHSV para el catalizador F15(C2) [1].....	220
Figura 5.17 Conversión, rendimientos en función del tiempo y valores promedio en el estado estacionario a diferentes WHSV para el catalizador K10(C2)HF[1] .....	220
Figura 5.18 Flujos máxicos de carbohidratos no reaccionados, producción de HMF y EMF en reactor de flujo continuo a diferentes WHSV, catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF [1] .....	222
Figura 5.19 Estudio de estabilidad en términos de la conversión de fructosa y rendimientos a HMF y EMF en función del tiempo para los catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF [1] .....	224
Figura 5.20 Perfiles DTG, catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF frescos y usados luego de 16 h de reacción durante la prueba de estabilidad en reactor de flujo continuo [1] .....	226

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 Propiedades texturales, catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1].....	197
Tabla 5.2 Propiedades ácidas de los catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1] .....	199
Tabla 5.3 Ángulo de contacto, catalizadores KIT-6, FDU-12 y sus análogos hidrofóbicos [1]	202
Tabla 5.4 Evaluación del criterio de Weisz-Prater (Difusión interna en reactor continuo) ...	219
Tabla 5.5 F15(C2) Comparación de la producción de EMF en reactor batch y continuo [1]..	223
Tabla 5.6 Propiedades texturales, catalizadores usados K10(C2)HF y F15(C2) [1]. .....	225

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación catalítica de las sílices mesoporosas ordenadas de geometría tridimensional (3D), KIT-6 y FDU-12, con el objetivo de estudiar el desempeño catalítico en la reacción consecutiva de deshidratación de fructosa y eterificación de HMF con etanol para producir EMF. La evaluación catalítica se llevó a cabo en reactor *batch*, donde se analizó la conversión de fructosa y el rendimiento a EMF en función del método de funcionalización, el contenido de grupos sulfónicos, la incorporación de grupos hidrofóbicos y la evolución de la reacción en función del tiempo. Posteriormente en un reactor tubular de lecho empacado se estudió el impacto del tiempo de contacto para definir la condición óptima de operación en continuo hacia la producción de EMF, luego se muestran resultados de pruebas de estabilidad con los mejores catalizadores en el reactor tubular continuo. Finalmente se presenta una comparación entre los resultados obtenidos en ambos sistemas de reacción destacando sus ventajas y limitaciones.

## 5.1 Caracterización superficial y estabilidad térmica de los catalizadores

### 5.1.1 Caracterización de la estructura mesoporosa

Para corroborar la formación de las estructuras de los sólidos mesoporosos, en la Figura 5.1, se muestran los espectros SAXS de los catalizadores KIT-6 y FDU-12 sintetizados y funcionalizados con grupos sulfónicos a una relación de S/Si = 15%. El análisis de los difractogramas de los catalizadores tipo KIT-6 muestra que la señal obtenida está relacionada con la mesoestructura centrada en el cuerpo, bicontinua con geometría espacial ( $Ia3d$ ) con picos en los planos (2 1 1), (2 2 0) y (3 3 2) [1]. Mientras que los difractogramas obtenidos para los catalizadores tipo FDU-12 muestran señales atribuidas a mesoestructuras centradas en las caras con simetría ( $Fm3m$ ), con picos principales correspondientes a los planos cristalográficos (1 1 1) y (3 1 1) [2].

Los espectros de difracción que se muestran en la Figura 5.1, muestran que el grado de ordenamiento de las estructuras de los soportes silíceos mesoporosos fue ligeramente perturbado por la incorporación de azufre cuando se empleó el método de funcionalización por *grafting* de los precursores de azufre y su posterior oxidación. En donde, por ej., para el catalizador K15(G) el parámetro de red  $a_0$  (calculado de los picos 2 1 1) tuvo un desplazamiento de 23.0 a 24.17 nm comparando con el catalizador KIT-6 sin funcionalizar. Una tendencia similar se observa para el catalizador F15(G), y se observa un desplazamiento de  $a_0$  de 44.24 a 43.8 nm. En los difractogramas se evidencia una ligera reducción de la regularidad de los mesoporos, debido a que los picos de difracción fueron menos agudos. Estos resultados son

consistentes y típicos, considerando la metodología de funcionalización [3,4]. Por lo tanto, se puede concluir que, a pesar de los desplazamientos observados, para los catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados por *grafting*, el ordenamiento de la estructura porosa permanece bien definido.

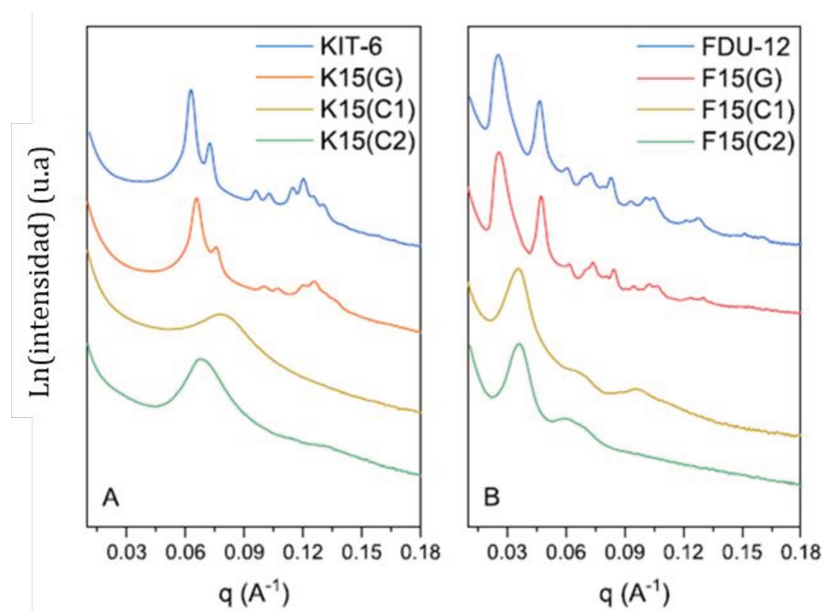


Figura 5.1 Patrones de SAXS, catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados [1]

Por otro lado, el ordenamiento de la estructura de los soportes KIT-6 y FDU-12 fue afectada en mayor grado cuando los catalizadores fueron sintetizados y funcionalizados por los métodos de co-condensación (C1 y C2). Se observa en la Figura 5.1, que las intensidades de las reflexiones características de los sólidos originales se reducen considerablemente o desaparecen para los sólidos sintetizados por estos métodos. Por lo tanto, se concluye que el ordenamiento de la mesoestructura de la sílice se ve afectada cuando se incorporan los grupos mercaptopropil o los grupos sulfónicos durante la síntesis, impidiendo la formación ordenada de la estructura [1].

Las imágenes TEM registradas para los soportes originales y los materiales funcionalizados con una relación S/Si = 15%, se muestran en la Figura 5.2. Las sílices sin funcionalizar (Figura 5.2.A-B) muestran una matriz altamente ordenada con arreglos enrejados, confirmando que tienen una mesoestructura uniforme y bien definida. En concordancia con la discusión anterior, los materiales sintetizados por *grafting* (Figura 5.2.C-D) muestran el mismo arreglo mesoporoso característico de la sílice sin funcionalizar. Luego la

incorporación de los grupos mercapto y el proceso subsecuente de oxidación no afecta la estructura de la red de sílice del material de partida KIT-6 o FDU-12. Las imágenes TEM demuestran la influencia de los métodos de co-condensación sobre el grado de ordenamiento de la estructura; es evidente que el método C1 (Figura 5.2.E-F) produce una pérdida mayor en el ordenamiento, especialmente para el catalizador K15(C1), y para el caso de los catalizadores sintetizados por el método C2 (Figura 5.2.G-H), las imágenes TEM muestran un mayor grado de ordenamiento de la estructura en comparación con los sintetizados por el método C1. Por lo tanto, el análisis de las imágenes TEM confirma los resultados obtenidos por las técnicas de SAXS.

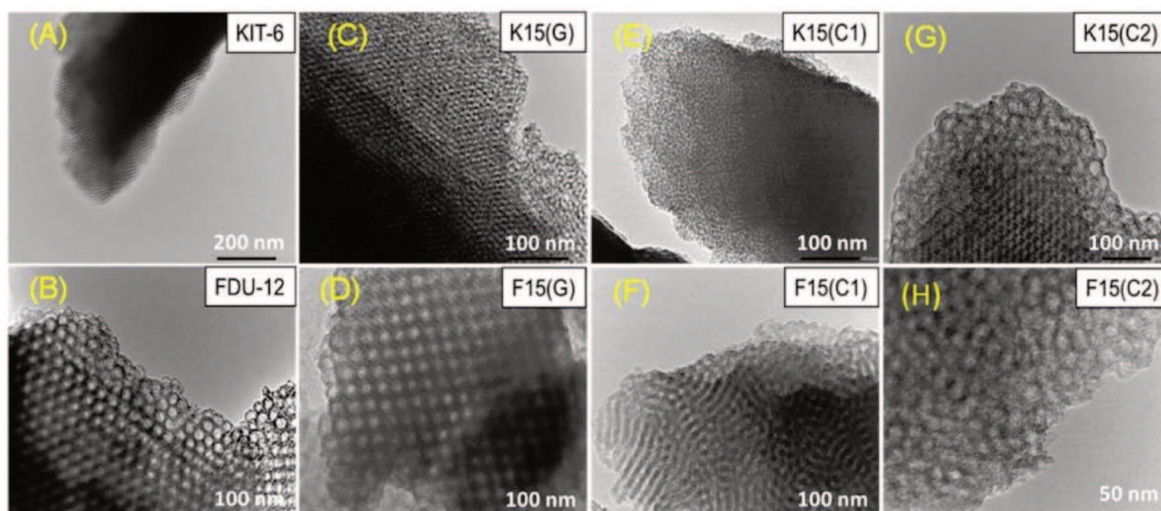


Figura 5.2 Imágenes TEM, catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados [1]

### 5.1.2 Propiedades texturales, superficie específica y volumen de poros

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron analizadas mediante las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, las cuales se muestran en la Figura 5.3, respectivamente, KIT-6 (Figura 5.3.A-B) y FDU-12 (Figura 5.3.C-D) funcionalizados con 10 y 15% S/Si. Los parámetros texturales de los catalizadores y sus propiedades ácidas se resumen en la Tabla 5.1.

El sólido KIT-6 sin funcionalizar presenta una isoterma tipo IV, de acuerdo a la clasificación IUPAC, con un ciclo de histéresis del tipo H1, típico de materiales con estructura mesoporosa con sistemas de canales y poros cilíndricos. La isoterma del catalizador K15(G) es muy similar a la del material KIT-6 sin funcionalizar, confirmando que la estructura mesoporosa del soporte se mantiene incluso luego de la incorporación de grupos sulfónicos.

En consecuencia, ambos materiales KIT-6 sintetizados y funcionalizados por *grafting* tienen buenas propiedades texturales [1], como se muestra en la Figura 5.2 y Tabla 5.1. Las isothermas de adsorción y los parámetros texturales obtenidos muestran que la estructura de la sílice KIT-6 sintetizada por los métodos de co-condensación tienen un menor grado de ordenamiento. Al comparar las muestras sintetizadas por los métodos C1 y C2, se evidencia que el volumen de  $N_2$  adsorbido está correlacionado con la cantidad total de grupos funcionales incorporados durante la síntesis, ya que al aumentar el contenido de azufre se produce una reducción del área específica y el volumen de poros.

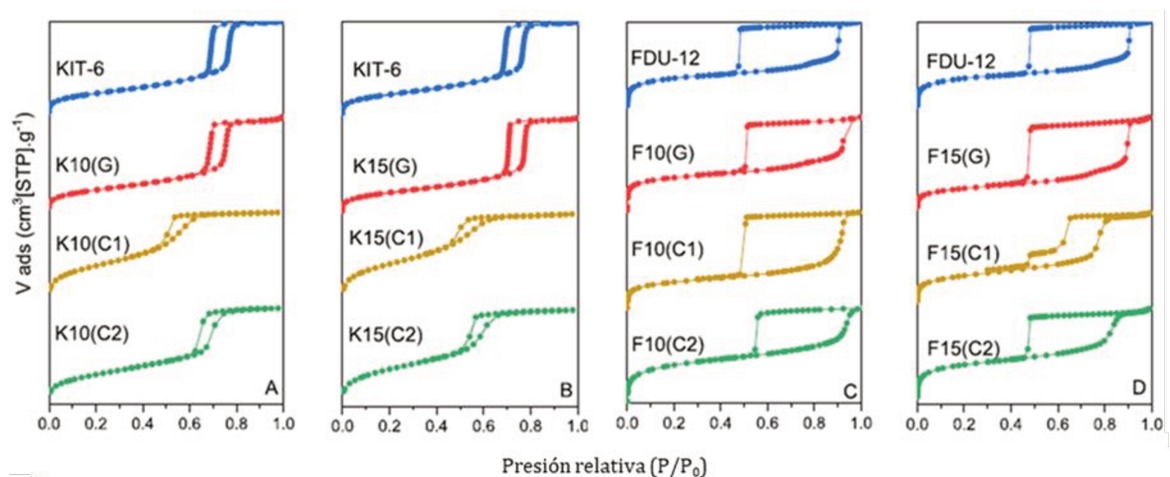


Figura 5.3 Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1]

Los resultados obtenidos por sortometría, muestran que la modificación de las sílices mesoporosas tipo KIT-6 por la incorporación del azufre a través de los métodos de co-condensación, producen sólidos que exhiben una distorsión significativa en la forma de las isothermas con respecto a la sílice sin funcionalizar. Como se observa en la Figura 5.3, este efecto es evidente especialmente en las muestras sintetizadas por el método C1, en donde la introducción de los grupos mercatopropil ocurre primero durante la formación de la estructura mesoporosa y posteriormente, en otra etapa se lleva a cabo la oxidación a grupos sulfónicos. Este comportamiento puede ser atribuido a que durante la etapa de co-condensación, al incorporar el grupo sulfhídrido (Si-R-SH) junto al precursor de silicio, se ve afectada la formación de la estructura de la sílice [1,5,6]. En comparación, las muestras KIT-6 sintetizadas por el método (C2) exhiben isothermas distorsionadas manteniendo sus características mesoporosas con un ciclo de histéresis tipo H2b de acuerdo a la IUPAC, el cual se puede asociar a un taponamiento de poros que produce una distribución de tamaño de poros más amplia [6].

Tabla 5.1 Propiedades texturales, catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1]

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{microp}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mesop}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
KIT-6	690	1.20	-	1.04
K10(G)	650	1.10	-	1.02
K15(G)	620	0.88	-	0.81
K10(C1)	470	0.46	-	0.44
K15(C1)	455	0.40	-	0.37
K10(C2)	665	0.92	-	0.88
K15(C2)	600	0.65	-	0.65
K10(C2)HF	550	0.90	-	0.90
K15(C2)HF	440	0.50	-	0.50
FDU-12	760	0.77	0.13	0.61
F10(G)	270	0.31	0.05	*
F15(G)	300	0.49	0.03	0.35
F10(C1)	280	0.39	0.03	*
F15(C1)	310	0.42	0.04	0.32
F10(C2)	620	0.70	0.09	*
F15(C2)	720	0.72	0.11	0.53
F10(C2)HF	560	0.68	0.02	*
F15(C2)HF	550	0.52	0.05	*

\* Debido a isothermas con puntos suficientes los  $V_{\text{mesoporos}}$  no pudieron ser determinados

Los catalizadores FDU-12 (Figura 5.3.C-D) exhiben isothermas características con formas atribuidas a estructuras mesoporosas de celdas con amplios ciclos de histéresis tipo H2 asignados a la formación de grandes mesoporos interconectados a través de ventanas porosas más pequeñas que el tamaño de las cavidades esféricas [7]. De acuerdo con los valores que se muestran en la Tabla 5.1, el proceso de funcionalización causó daños al  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_p$  y DTP, en comparación con el sólido FDU-12 sin funcionalizar, como era de esperarse, esto es una consecuencia usual para la modificación de sílices con estructuras mesoporosas ordenadas. La mayor área específica fue exhibida por los catalizadores FDU-12 sintetizados por el método C2 y esto se puede atribuir a que estos sólidos contienen un mayor volumen de microporos. No obstante, en concordancia con los resultados obtenidos por SAXS, es evidente que la estructura de los catalizadores FDU-12 funcionalizados resultó menos afectada por la incorporación de los grupos sulfónicos en comparación con los catalizadores tipo KIT-6 funcionalizados. Además, las muestras sintetizadas por co-condensación, en especial por el método (C1), mostraron mayores niveles de desorden del arreglo de la estructura mesoporosa.

Respecto a la distribución de tamaño de poros (DTP), en la Figura 5.4.A-B se observa que el catalizador KIT-6 sin funcionalizar tiene una DTP promedio alrededor de 9 nm, luego para los catalizadores sintetizados por *grafting* esta distribución disminuye un 11% y se

observa una DTP alrededor de 8 nm y para los catalizadores sintetizados por co-condensación se observa una disminución de 22-44% de la DTP, produciendo distribuciones más amplias alrededor de 5 y 7 nm para los catalizadores sintetizados por los métodos (C2) y (C1), respectivamente.

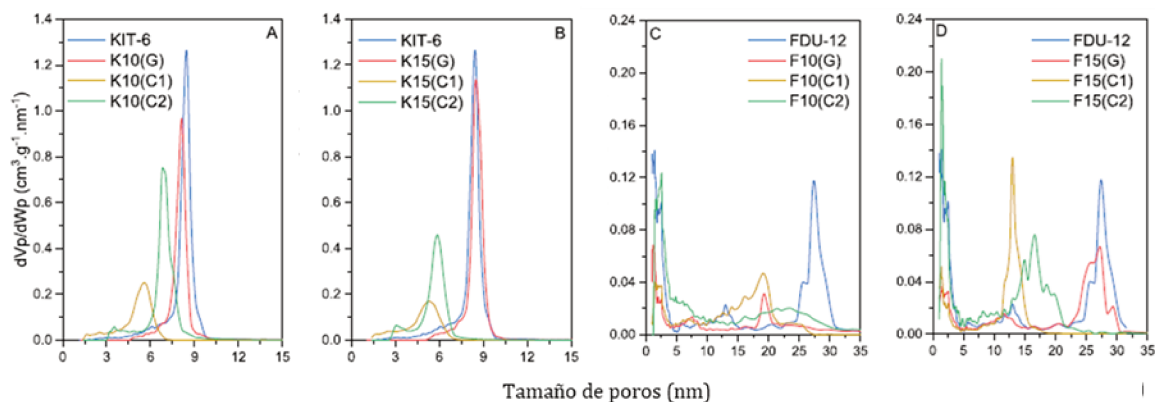


Figura 5.4 Distribución de tamaño de poros (DTP), catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1]

La DTP para los catalizadores FDU-12 (Figura 5.4.C-D), muestra la presencia de microporos y una distribución multimodal de mesoporos con tamaño promedio alrededor de 28 y 13 nm para el catalizador tipo FDU-12 sin funcionalizar. Los catalizadores FDU-12 sintetizados por co-condensación (métodos C1 y C2), respectivamente, presentaron una disminución de alrededor de 39 y 53% del tamaño promedio de mesoporos comparado con la FDU-12 sin funcionalizar, produciendo una distribución multimodal con una DTP promedio alrededor a 17 y 13 nm. El método de síntesis C2 produce aproximadamente un incremento en la microporosidad de un 18% y la DTP promedio se amplía con el aumento de la relación S/Si de 10 a 15%. La distribución de tamaño de poros del catalizador F15(G) fue similar a la obtenida en el catalizador FDU-12 sin funcionalizar y estuvo alrededor de 28 nm.

### 5.1.3 Contenido de grupos sulfónicos y acidez superficial

El contenido de azufre de los catalizadores funcionalizados se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF) y análisis termogravimétricos (TGA), la acidez total fue estudiada por titulación potenciométrica. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Los valores obtenidos por TGA representan el contenido de azufre observado en su forma mercapto -SH (%) y sulfónico -SO<sub>3</sub>H (%). Por lo tanto, al compararlos se observa evidencia de la efectividad de la funcionalización utilizando MPTMS como precursor por diferentes métodos.

La metodología de síntesis permite la incorporación directa de los grupos -SH, mientras que las variaciones del método, modifican en diferente grado la etapa de oxidación que promueve la transformación del -SH a sitios catalíticos activos -SO<sub>3</sub>H. Se puede observar que la relación molar S/Si (experimental obtenida por XRF) de los catalizadores sintetizados por co-condensación es cercana a los valores S/Si nominales 10 y 15%. Mientras que hay mayor diferencia entre la relación S/Si exp y la nominal de los catalizadores sintetizados por *grafting*. En consecuencia, hay evidencia de que el método de co-condensación que involucra la incorporación de grupos tiol y la oxidación a grupos sulfónicos simultánea durante la formación de la estructura ordenada de la sílice (método C2), es más eficiente para fijar y estabilizar el azufre, tal como se ha reportado en trabajos tempranos relacionados [4]. Además, parece haber una limitación en la eficiencia utilizando el método de *grafting*, ya que la relación S/Si nominal no muestra un incremento significativo cuando varía el valor teórico de 10 a 15%.

Comparando la acidez total de soportes similares, diferenciando el método de preparación, se puede concluir que la acidez de los catalizadores aumenta con el incremento teórico del contenido de grupos sulfónicos. Sin embargo, entre las muestras con la misma relación nominal S/Si, pero diferente soporte o método de preparación, se obtuvieron diferencias significativas. De estos resultados, se puede inferir que la eficiencia del proceso de oxidación influencia directamente la acidez total de los catalizadores preparados.

Tabla 5.2 Propiedades ácidas de los catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1]

Catalizador	-SH (%)	-SO <sub>3</sub> H (%)	S/Si exp (% molar)	Acidez (mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	Densidad ácida (μmol H <sup>+</sup> m <sup>-2</sup> )
KIT-6	-	-	-	-	-
K10(G)	5.18	3.97	7.60	0.33	0.51
K15(G)	5.16	5.56	8.50	0.51	0.82
K10(C1)	4.87	6.18	9.87	0.41	0.87
K15(C1)	7.54	7.25	14.76	0.62	1.36
K10(C2)	4.54	7.75	9.02	0.47	0.71
K15(C2)	5.64	9.86	14.86	0.69	1.15
K10(C2)HF	-	-	-	0.44	0.80
K15(C2)HF	-	-	-	0.10	0.23
FDU-12	-	-	-	-	-
F10(G)	3.03	4.36	7.40	0.36	1.33
F15(G)	5.01	7.41	8.77	0.50	1.67
F10(C1)	7.27	4.44	8.87	0.34	1.21
F15(C1)	9.55	5.60	14.93	0.75	2.42
F10(C2)	2.70	9.74	9.68	0.80	1.12
F15(C2)	0.00	13.89	11.58	1.15	1.60
F10(C2)HF	-	-	-	0.80	1.43
F15(C2)HF	-	-	-	1.03	1.87

#### 5.1.4 Estabilidad térmica de la estructura mesoporosa y los grupos funcionales

La estabilidad térmica y la eficiencia de la oxidación de los grupos tiol hacia grupos sulfónicos se estudió por análisis termogravimétricos. La Figura 5.5 muestra los perfiles DTG para los catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados con una relación S/Si teórica de 15%.

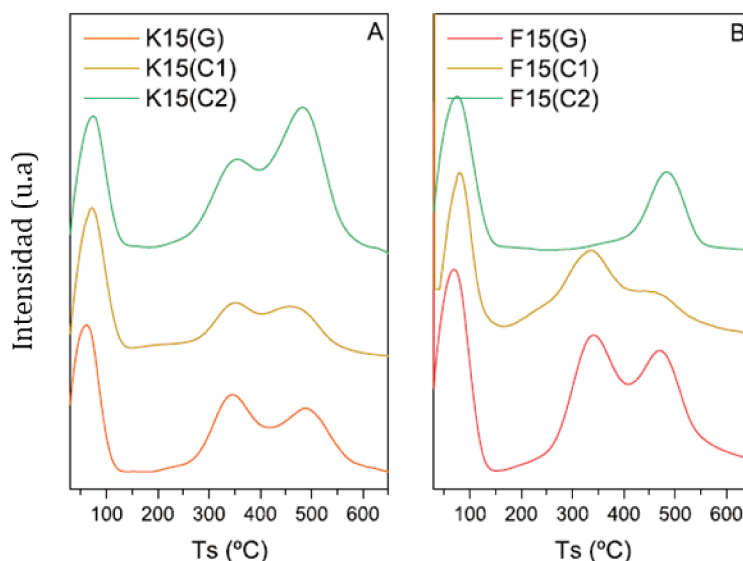


Figura 5.5 Perfiles termogravimétricos (DTG), catalizadores KIT-6 y FDU-12 [1]

Para cada catalizador, los perfiles DTG presentan tres picos bien definidos, el primero alrededor de 100 °C se atribuye a la desorción de agua, el segundo corresponde a los grupos mercapto -SH que se descomponen entre 320-350 °C [8] indicando la presencia del precursor de azufre no oxidado, mientras que el tercer pico se atribuye a los grupos sulfónicos -SO<sub>3</sub>H, que permanecen estables y se descomponen a temperaturas de 450-500 °C [9].

Con la deconvolución de los perfiles DTG, se cuantifica el contenido de mercaptanos y grupos sulfónicos, los resultados se muestran en la Tabla 5.1, y de acuerdo con estos valores obtenidos, la oxidación de los grupos mercapto es más eficiente para los catalizadores sintetizados por el método de co-condensación C2, adicionalmente, el catalizador F15(C2) fue el único catalizador que alcanzó oxidación completa ya que no se evidencia la señal de los grupos -SH en el perfil obtenido mediante TGA.

Para los catalizadores preparados por los métodos C1 y G, el proceso de oxidación ocurre luego de la síntesis del material mesoporoso y a temperatura ambiente, en comparación la oxidación mediante el método C2 ocurre en condiciones más severas, ya que el agente oxidante se incorpora a la mezcla durante la síntesis del gel previo al tratamiento hidrótermico. Sin embargo, bajo las condiciones definidas para cada método de síntesis evaluado, no se

alcanzó la oxidación completa para ninguno de los catalizadores KIT-6. Como se ha discutido y demostrado previamente, la estructura ordenada mesoporosa de los catalizadores KIT-6 fue más afectada por la incorporación de grupos sulfónicos, particularmente para las muestras sintetizadas por co-condensación [1]. Como resultado, la oxidación parcial puede estar asociada a la incapacidad del agente oxidante para alcanzar y oxidar los grupos -SH que pueden haber quedado confinados adentro de la estructura porosa, mientras la misma se estaba formando durante la síntesis generando defectos en el ordenamiento de la red de sílice.

Este comportamiento relacionado a la eficiencia de oxidación, puede indicar que el desarrollo de la estructura de la red de sílice de los materiales KIT-6 es más susceptible a la presencia de los grupos mercaptopropil, afectando en mayor grado la eficiencia de oxidación a grupos sulfónicos. Además, estos resultados son consistentes con los valores de acidez obtenidos por titulación potenciométrica, en los que se observa una mayor acidez para aquellos catalizadores que fueron sintetizados con mayor eficiencia en la oxidación. El catalizador F15(C2) presentó el valor más elevado de acidez entre los sólidos preparados, lo cual es acorde con la eficiencia de oxidación completa de los precursores de azufre obtenida por TGA.

### 5.1.5 Propiedades hidrofóbicas superficiales

#### 5.1.5.1 Caracterización de la hidrofobicidad

Para evaluar el grado de hidrofobicidad de los materiales KIT-6 y FDU-12, se empleó la técnica de medición del ángulo de contacto (C.A). En la Figura 5.6, se observan las imágenes capturadas durante la medición del ángulo de contacto entre las gotas de agua y películas de catalizador sintetizados y funcionalizados con una relación S/Si = 15% y sus análogos hidrofóbicos modificados con trimetil(metoxi)silano (TMS) en relación TMS/TEOS = 5.65%.

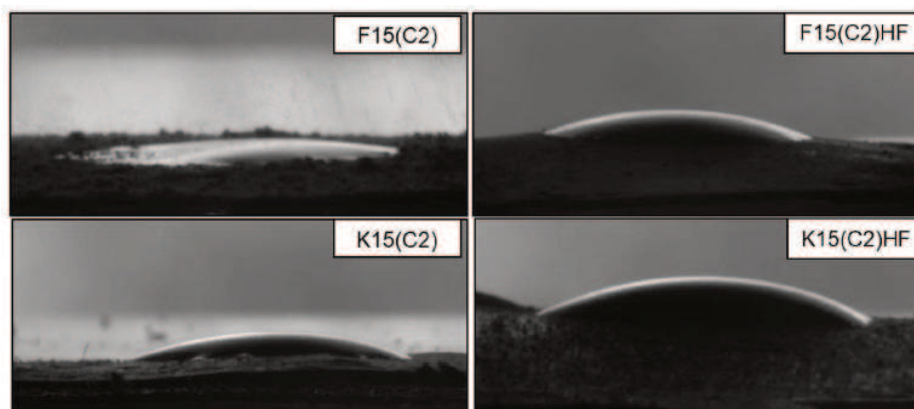


Figura 5.6 Medición ángulo de contacto, KIT-6 y FDU-12 y sus análogos hidrofóbicos [1]

Adicionalmente, los valores del ángulo de contacto medido para los catalizadores sintetizados y sus análogos hidrofóbicos se reportan en la Tabla 5.3, una comparación de estos valores deja en evidencia que la incorporación de TMS como precursor hidrofóbico, produce un incremento del ángulo de contacto para ambos catalizadores modificados, demostrando un incremento en la hidrofobicidad de los mismos. A pesar de que las medidas del ángulo de contacto no muestran indicio de una completa hidrofobicidad, los resultados obtenidos confirman que la reducción de la hidrofiliidad luego de la modificación con el precursor hidrofóbico. La cantidad de TMS añadida fue la misma para todos los catalizadores, indiferentemente de la cantidad de grupos sulfónicos inicial. Sin embargo, se observaron cambios similares en la hidrofobicidad superficial para ambos materiales funcionalizados y modificados F15(C2)HF y F10(C2)HF así como los materiales K15(C2)HF y K10(C2)HF.

Tabla 5.3 Ángulo de contacto, catalizadores KIT-6, FDU-12 y sus análogos hidrofóbicos [1]

Catalizador	KIT-6				FDU-12			
	10(C2)	10(C2)HF	15(C2)	15(C2)HF	10(C2)	10(C2)HF	15(C2)	15(C2)HF
C.A (°)	19.7	21.0	24.0	28.0	11.0	17.2	10.5	16.8

### 5.1.5.2 Caracterización de la estructura de los catalizadores hidrofóbicos

Para finalizar con la caracterización de los sólidos modificados con TMS. En la Figura 5.7 se muestran las imágenes TEM de los catalizadores funcionalizados con MPTMS y modificados con TMS. Como puede observarse, la incorporación del TMS parece no afectar de manera significativa la estructura de la sílice. Para los catalizadores tipo KIT-6 modificados se observa una mayor distorsión de la estructura porosa, y este comportamiento es similar al observado previamente para el catalizador sintetizado por el método C2 sin modificaciones hidrofóbicas. De la misma manera, los catalizadores FDU-12 modificados con TMS al igual que los catalizadores FDU-12 sin modificar, exhiben una estructura mesoporosa más ordenada en comparación con los catalizadores KIT-6.

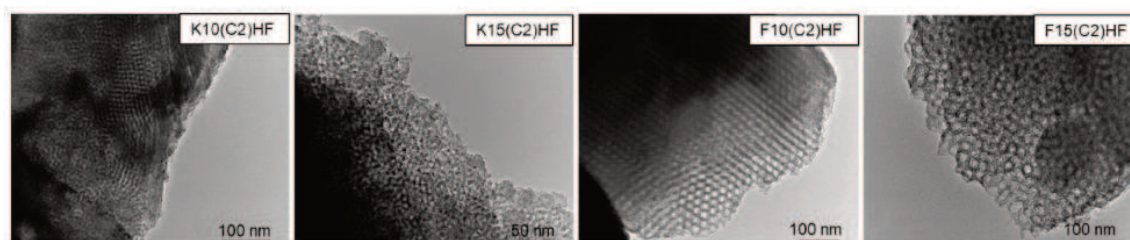


Figura 5.7 Imágenes TEM, catalizadores KIT-6 y FDU-12 modificados con TMS [1]

La morfología externa de los catalizadores fue examinada por SEM. Y como puede observarse en la Figura 5.8, existen diferencias notables entre los catalizadores basados en FDU-12 con respecto a los catalizadores basados en KIT-6. Los materiales basados en FDU-12 muestran partículas esféricas bien definidas, mientras que los materiales basados en KIT-6 muestran una estructura fibrosa con forma irregular asemejando una esponja. Además, en las imágenes se puede observar que la incorporación de grupos hidrofóbicos a las muestras previamente funcionalizadas con grupos sulfónicos, no altero significativamente la morfología externa del catalizador.

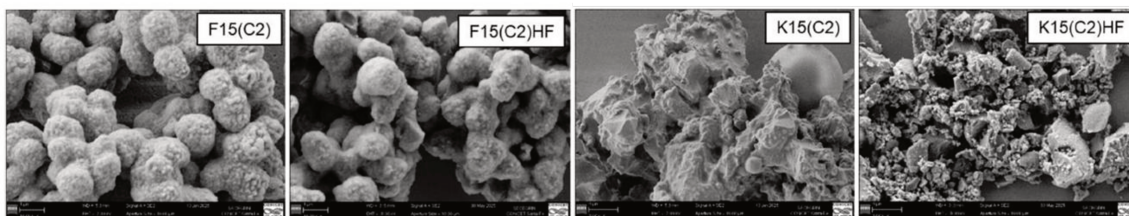


Figura 5.8 Imágenes SEM, catalizadores KIT-6 y FDU-12 modificados con TMS [1]

## 5.2 Evaluación catalítica de los catalizadores funcionalizados KIT-6 y FDU-12

### 5.2.1 Eterificación de HMF partiendo desde fructosa en reactor *batch*

En esta sección se muestra el estudio de la capacidad de los catalizadores sintetizados para promover la deshidratación de fructosa y posterior eterificación de HMF con etanol para producir EMF en una sola etapa. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor isotérmico discontinuo con agitación tipo *Parr* en una sola etapa. Como procedimiento estándar, 25 mL de solución de fructosa en etanol/agua (9:1 v/v) con una concentración de fructosa de 45 g L<sup>-1</sup> y 0.25 g de catalizador se cargaron en el reactor. La mezcla se presurizó con N<sub>2</sub> a 10 bar, se agitó a 1500 rpm y se calentó hasta alcanzar 140 °C. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes tiempos de residencia, y el reactor se enfrió con agua para detener la reacción cuando alcanza el tiempo de reacción definido. Al final de la reacción, se despresurizó el reactor y se filtró el líquido para recuperar el catalizador usado y coleccionar la muestra del producto líquido.

Se realizó un ensayo en blanco (sin catalizador, bajo las mismas condiciones de reacción) y se observó conversión de fructosa menor al 5%. Luego se realizaron ensayos con las sílices KIT-6 y FDU-12 (sin funcionalizar), y se obtuvieron conversiones de fructosa alrededor de 9.2 y 10.3%, mientras que se observaron trazas de HMF y EMF con rendimiento menores al 0.9% y 0.2% respectivamente. Estas medidas estarían consideradas dentro del error experimental, por lo tanto, se verifica la ausencia de reacción en fase homogénea.

### 5.2.1.1 Efecto de la acidez superficial y la geometría sobre el desempeño catalítico

El camino de reacción más aceptado en la literatura para la obtención de EMF a partir de fructosa en sistemas “one pot”, representado en la Figura 5.9, propone que los reactivos pueden ser activados sobre los sitios ácidos Brønsted, siendo la reacción de deshidratación de fructosa para la producción de HMF el paso limitante de la reacción [10]. Consecutivamente una molécula de etanol protonada sufre un ataque nucleofílico del HMF adsorbido produciendo el EMF a través de la reacción de eterificación mediante un mecanismo de sustitución molecular  $S_N2$  [11]. En este esquema de reacción, ocurren reacciones secundarias que causan la degradación de los compuestos furánicos, las reacciones de hidratación promueven la apertura del anillo furánico y producen ácidos fórmico y levulínico; estos compuestos pueden reaccionar con el etanol para formar los esteres asociados a los ácidos orgánicos, el etil levulinato (EL) [10] y etil formiato (EF) [12], además el EMF también puede hidratarse para producir AF y EL. Finalmente, la formación de huminas puede llevarse a cabo por la condensación bimolecular de los carbohidratos, el HMF o el mismo EMF, pero debido a la estabilidad de las moléculas en el alcohol y las condiciones de reacción moderadas [13].

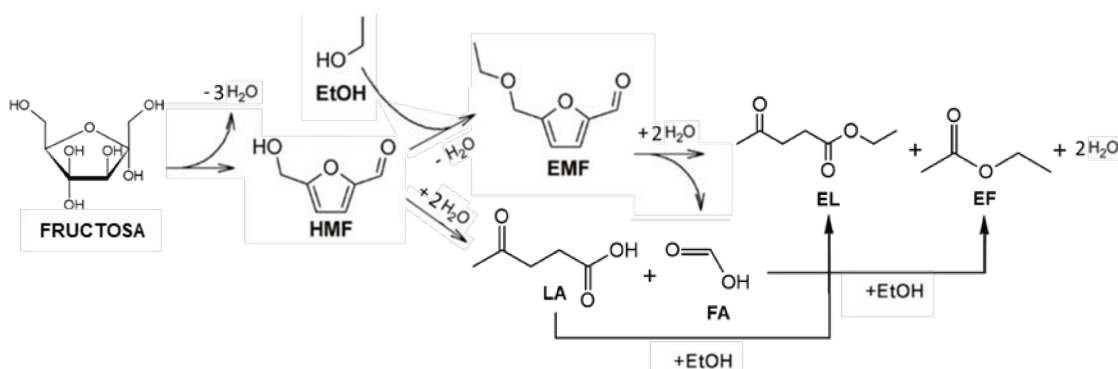


Figura 5.9 Camino de reacción propuesto para la producción de EMF [1]

En nuestro sistema, la formación de huminas es menor al 5% p/p, esto ha sido verificado mediante análisis de TGA a los catalizadores usados. Adicionalmente, al finalizar la reacción, se analizó la fase gas mediante GC-FID con un metanador acoplado, y solo se detectaron trazas de  $CO_2$  y etanol (<0.4%), debido a su baja concentración se considera despreciable la cantidad de carbón en fase gas.

Los resultados de la evaluación catalítica después de 3 h de reacción con ambas series de catalizadores funcionalizados KIT-6 y FDU-12 se resumen en la Figuras 5.10 y 5.11. Según los resultados obtenidos, se puede observar de manera general que la metodología de síntesis

y el contenido de grupos sulfónicos afecta la distribución de productos, especialmente en la selectividad hacia HMF y EMF para cada catalizador. Los resultados de los ensayos catalíticos de la serie de catalizadores se reportan en función de la conversión de fructosa ( $X_F$ ), la selectividad al intermediario HMF y al producto final EMF ( $S_{HMF}$ ) y ( $S_{EMF}$ ), así como los rendimientos a los productos líquidos ( $Y_i$ ).

En la Figura 5.10 se observa una elevada conversión de fructosa alrededor de 78-98% para todos los catalizadores. Respecto a los KIT-6 funcionalizados por el método de co-condensación (C1) un incremento de la relación S/Si de 10 a 15% produce un aumento en la conversión de fructosa desde 78 a 87%, mientras que para los métodos de co-condensación (C2) y *grafting* (G) disminuye desde 87 a 85% y desde 95 a 84%, respectivamente. Para la serie de catalizadores FDU-12, se observa que la conversión de fructosa disminuye con el incremento de la relación S/Si de 10 a 15% para los catalizadores sintetizados por el método de *grafting* (G) y co-condensación (C1) desde 93 a 84% y 88 a 79%, respectivamente, pero la conversión aumenta para el catalizador sintetizado por co-condensación (C2) de 92 a 98%.

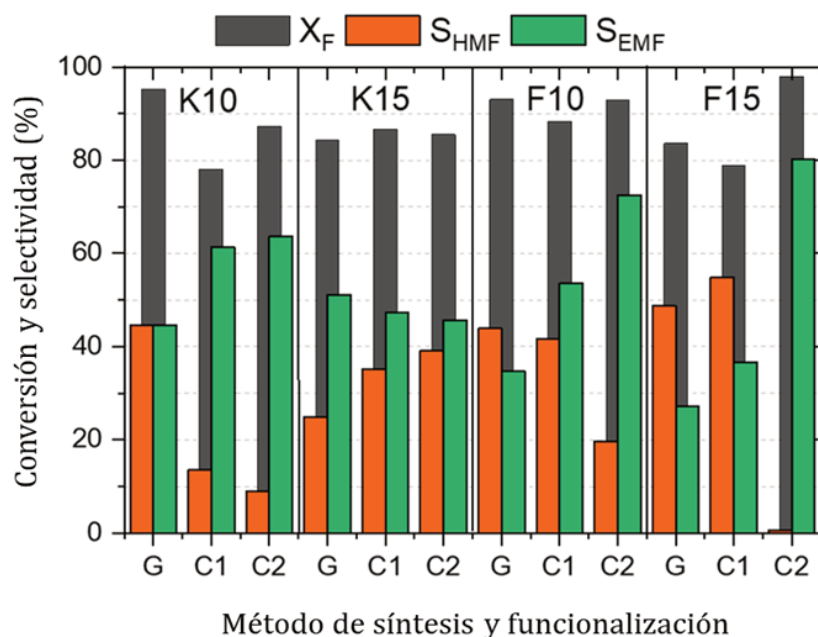


Figura 5.10 Evaluación catalítica, KIT-6 y FDU-12 conversión, selectividad [1]

En la Figura 5.10 se observa que la selectividad hacia EMF es mayor que la selectividad hacia HMF para todas las muestras, con la excepción del catalizador K10(G). Estos resultados muestran que aumentar el contenido de azufre no necesariamente mejora la selectividad hacia EMF [14]. Además, en la figura 5.11 se muestra el rendimiento a productos líquidos obtenido,

y por lo tanto, el mejor catalizador KIT-6 funcionalizado resulto ser el K10(C2) debido a su elevada conversión de fructosa de 87%, con un rendimiento y selectividad a EMF de 56 y 64%, respectivamente. En contraste, los catalizadores F10(G), F15(G) y F15(C1) mostraron mayor selectividad a HMF, los catalizadores F10(C1), F10(C2) y F15(C2) produjeron mayor selectividad al EMF, y de toda la serie de catalizadores evaluados tipo FDU-12 y KIT-6 funcionalizados, el catalizador F15(C2) fue el que mostro el mejor desempeño en la evaluación catalítica, ofreciendo la mayor conversión de fructosa (98%), el mayor rendimiento a EMF (78%) y la selectividad a EMF (80%).

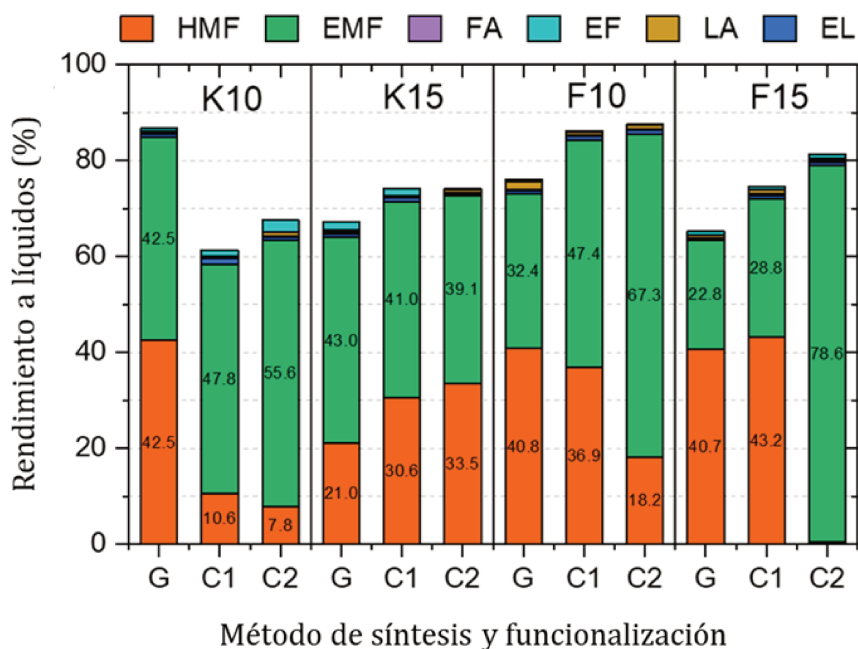


Figura 5.11 Evaluación catalítica, KIT-6 y FDU-12 rendimiento a productos líquidos [1]

Analizando la distribución de productos líquidos se observa que entre los productos de reacción secundarios identificados como trazas, se encuentran en mayor proporción el etil formiato (EF) y el etil levulinato (EL), con rendimientos que van desde 0.69 hasta 2.4% y 0.6 hasta 0.8% para los catalizadores K10(C2) y F15(C2), respectivamente. Los mejores catalizadores K10(C2) y F15(C2) fueron selectivos hacia la producción de EMF y produjeron menos de 2.3 y 4.1% en rendimiento total a subproductos. Sin embargo, se ha reportado que la densidad energética de los ésteres fórmico y levulínico son relativamente elevadas alrededor de 24.6 y 34.84 MJ L<sup>-1</sup>, Respectivamente, entonces estos compuestos no son del todo indeseables, ya que también son considerados como potenciales aditivos biocombustibles [28]. Adicionalmente se cuantificaron trazas de ácidos levulínico (LA) y fórmico (FA), con

rendimientos por debajo de 1.9% para todos los catalizadores. Además de los productos identificados y reportados en fase líquida por los análisis HPLC-UV, existen trazas de otros compuestos no identificados, que se pueden estimar a partir del balance de carbono. Para todas las muestras de cada ensayo catalítico, el balance de carbono estuvo siempre sobre el 80%, por lo que el rendimiento a estos productos secundarios no identificados no supera al 20%.

El comportamiento catalítico de los sólidos mesoporosos funcionalizados descrito anteriormente puede relacionarse con las propiedades texturales, la cantidad total de sitios ácidos, su densidad ácida y su disponibilidad, todos estos parámetros están relacionados con la metodología de síntesis empleada. La eficiencia de cada metodología de síntesis afecta la cantidad total de sitios ácidos, su posición y accesibilidad tanto en superficie como dentro de la matriz ordenada de la sílice. [15-17]. Según algunos autores, se necesita una adecuada densidad de sitios ácidos tanto en la superficie como dentro de la estructura porosa de la sílice para promover efectivamente las reacciones deseadas en el camino de complejo de reacciones involucradas [14,18], además, también ayudan a evitar la formación de productos no deseados que evidentemente disminuirían el rendimiento global y la selectividad hacia EMF [19].

Para estudiar el posible efecto de la distribución de los sitios ácidos sobre el rendimiento a EMF, en la Figura 5.12 analizamos la relación de la densidad de sitios ácidos (determinada con la ecuación 1 del capítulo IV) con los rendimientos obtenidos luego de la evaluación catalítica.

Si bien los catalizadores KIT-6 funcionalizados K10(C2) y K10(C1) muestran el mayor rendimiento y selectividad hacia EMF, se observa que esos catalizadores tienen una densidad de sitios ácidos de 0.71 y 0.87  $\mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$ , respectivamente. Se observa que indistintamente del método de síntesis empleado, estos materiales tienen una densidad de sitios ácidos similar, produciendo resultados similares en cuanto a rendimiento a EMF. Este resultado puede ser atribuido a las propiedades intrínsecas de la sílice, en específico: la forma y geometría de los canales, la orientación y las interconexiones existentes en la red. Adicionalmente, para la serie FDU-12, los catalizadores que produjeron mayor rendimiento a EMF fueron F10(C2) y F15(C2), los cuales presentaron una densidad de sitios ácidos alrededor de 1.12 y 1.60  $\mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$ , respectivamente.

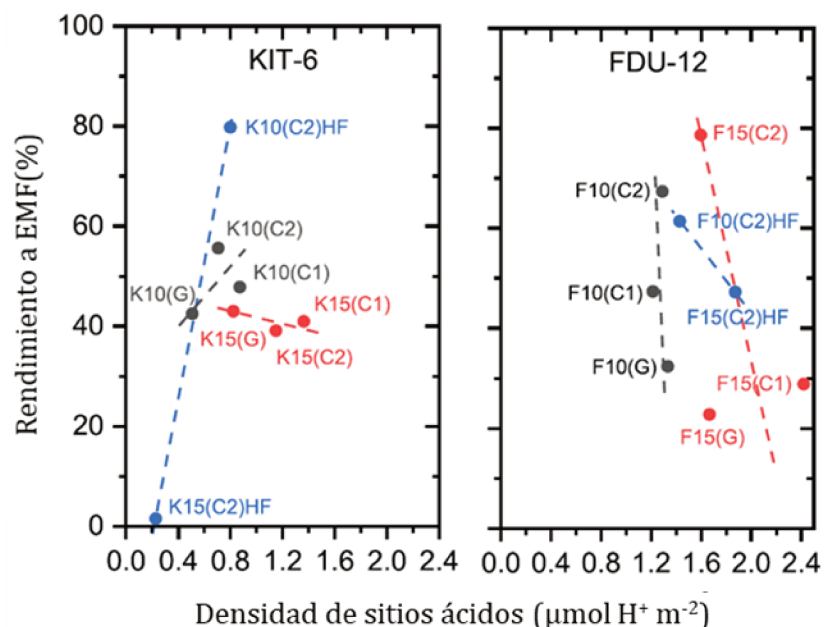


Figura 5.12 Rendimiento a EMF en función de la densidad ácida, KIT-6 y FDU-12 [1]

Una mayor densidad de sitios ácidos para el catalizador F15(C2) en comparación con la densidad de sitios ácidos del catalizador K10(C2), implica una mejor distribución de sitios ácidos tanto en la superficie del catalizador, así como en el interior de la estructura porosa [11]; esto puede atribuirse a que el catalizador F15(C2) tiene mejores propiedades texturales tales como el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de  $720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volumen de poros ( $P_v$ )  $0.72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y una acidez de  $1.15 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$  en comparación con el catalizador K10(C2) que tiene  $665 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volumen de poros ( $P_v$ )  $0.92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y una acidez de  $0.47 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ . Probablemente esto se debe a la formación de una estructura mesoporosa altamente ordenada y estable, que permite una distribución eficiente de los grupos mercaptopropil que luego pueden ser oxidados a grupos sulfónicos en un mayor grado, debido a una mejora en la accesibilidad por su ubicación o distribución. Además, este comportamiento como consecuencia de la eficiencia en la oxidación está respaldado con los resultados obtenidos por XRF y TGA para la FDU-12 sintetizada por el método de co-condensación (C2).

Este análisis basado en la densidad de sitios ácidos sugiere que el desempeño de los catalizadores funcionalizados KIT-6 en términos de rendimiento a EMF está relacionado con la distribución de sitios ácidos debido a propiedades estructurales. La caracterización estructural de catalizadores muestra que variando la metodología de síntesis y la relación S/Si, las propiedades estructurales y texturales son afectadas en distinto grado. Los análisis TEM y SAXS

en los cuales los catalizadores muestran buena preservación de su estructura puede sugerir que la forma de los poros cilíndricos interconectados permanece luego de la funcionalización. Como evidencia se observa que, los mejores catalizadores tipo KIT-6 sintetizados y funcionalizados por el método de co-condensación, bien sea por oxidación posterior o in situ, K10(C1) y K10(C2), muestran una densidad de sitios ácidos similar que el catalizador funcionalizado por *grafting* post síntesis del material de sílice K15(G).

La incorporación de los grupos mercaptopropil durante la síntesis (métodos C1 y C2), particularmente durante la precipitación del gel y la formación de la estructura mesoporosa afecta la estructura primaria de la sílice en distinto grado dependiendo del método empleado. [4]. Sin embargo, si la estructura general de la sílice permanece intacta a pesar del deterioro de las propiedades texturales, los poros cilíndricos permanecerán interconectados formando el arreglo de disposición cúbica 3D. Entonces la alteración en la red puede estar producida por bloqueos como consecuencia del colapso estructural debido al proceso de funcionalización, (incorporación de azufre y oxidación) [15-17], lo cual podría afectar la disponibilidad o accesibilidad de los sitios ácidos, produciendo diferencias en el comportamiento catalítico, como se observa en los resultados en términos de rendimiento y selectividad hacia EMF.

El mismo análisis puede ser extendido a los catalizadores tipo FDU-12, de hecho, la tendencia observada en la caracterización de los catalizadores sugiere que la estructura de los materiales tipo FDU-12 son más estables y ordenados, por lo tanto, con la variación del método de síntesis, la estructura sufre una pérdida menor en propiedades estructurales y texturales. Este mayor grado de estabilidad y de ordenamiento probablemente tiene como consecuencia una mejor distribución de sitios ácidos [20], tal como se ve reflejado en las diferencias que existen en cuanto a la densidad de sitios ácidos que fue determinada para cada catalizador FDU-12 funcionalizado (Figura 5.12). Adicionalmente, durante la precipitación sol-gel empleando el método de co-condensación (C1) para los materiales tipo FDU-12, si la incorporación de los grupos mercapto ocurre mientras la estructura porosa de la sílice se está formando, entonces es posible que los grupos mercapto (-SH) queden encapsulados adentro de las celdas o dentro de la estructura de los canales del material. Esto podría complicar la oxidación posterior a grupos sulfónicos y este comportamiento puede afectar en mayor grado al incrementar la relación S/Si. Por lo tanto, se obtienen catalizadores con baja acidez en comparación con otros catalizadores FDU-12 debido a las limitaciones de accesibilidad que disminuyen la eficiencia de la oxidación del azufre. Un comportamiento similar puede estar ocurriendo con los

catalizadores sintetizados utilizando el método (C2), con funcionalización/oxidación en la misma etapa; aunque el anclaje y la oxidación sean eficientes, es más propenso que los grupos sulfónicos estén distribuidos en mayor grado adentro de la estructura porosa que en la superficie. Una situación diferente ocurre cuando los catalizadores son sintetizados y funcionalizados por *grafting* (G) en donde los grupos sulfónicos son más propensos de estar expuestos en la superficie del catalizador que en el interior de la estructura porosa [15].

Como consecuencia de este análisis, las mejoras en las propiedades texturales del catalizador F15(C2) conducen a una mejora en el desempeño catalítico en términos de rendimiento y selectividad a EMF, y este resultado se atribuye a la formación de una estructura de sílice bien ordenada con una densidad ácida adecuada de  $1.60 \mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$ , la cual sugiere que existe una distribución uniforme de sitios ácidos, que aumenta la producción de EMF [11,21]. En comparación, los demás catalizadores funcionalizados KIT-6 y FDU-12 exhibieron un desempeño inferior debido a defectos estructurales de la sílica, que se pueden describir como un bloqueo de los canales porosos por el colapso de las estructuras durante la síntesis. Estos defectos en consecuencia producen una disminución en la superficie de contacto, afectando directamente la distribución y la accesibilidad de los sitios ácidos, disminuyendo por lo tanto el tiempo de contacto necesario para llevar a cabo las etapas de reacción. Como resultado, el HMF que se produce no tiene posibilidad de reaccionar eficientemente para formar EMF y, por lo tanto, este HMF que no ha reaccionado deja la matriz porosa del material sin avanzar lo suficiente en la reacción de eterificación [14]. La topología específica de los catalizadores FDU-12, como se observa en las micrografías TEM con su estructura mesoporosa ordenada de canales y cajas interconectadas, parece mejorar la conversión de fructosa e incrementa el rendimiento y la selectividad a EMF.

El tamaño de poros, definido como la distancia entre la pared donde están anclados los grupos sulfónicos y el eje perpendicular del canal, es constante para los catalizadores KIT-6 en su configuración cilíndrica. Sin embargo, para los catalizadores tipo FDU-12 es variable debido a su configuración de canales y cajas interconectados. Por lo tanto, los resultados sugieren que la accesibilidad de los poros juega un papel importante y genera un impacto significativo en el desempeño catalítico [22]. De esta manera, estructuras características mesoporosas con una matriz de sílica estable y ordenada son necesarias para mejorar las reacciones involucradas. Algunos autores han reportado que el efecto de la estructura es esencial para producir HMF y EMF desde fructosa, con una gran variedad de sistemas catalíticos basados en sílices

mesoporosas ordenadas tipo MCM-41 [23], SBA-15 [24], zeolitas [25], resinas de intercambio iónico [26] e incluso MOFs [27].

La comparación del desempeño catalítico de materiales silíceos con diferentes estructuras tridimensionales y funcionalizados con grupos sulfónicos no ha sido reportada claramente en la literatura relacionada con la deshidratación de fructosa y la eterificación de HMF para producir EMF. La comprensión del comportamiento catalítico en este tipo de sistemas es difícil porque el mismo está relacionado con muchas variables que influyen fuertemente sobre las propiedades catalíticas, tales como los parámetros texturales y estructurales, la eficiencia en la oxidación del azufre, la acidez total y la densidad de sitios ácidos. Las diferencias observadas en actividad pueden estar relacionadas con la accesibilidad de los sitios ácidos en diferentes estructuras porosas [29]. De acuerdo a la discusión anterior, el rendimiento a EMF no es directamente proporcional a la densidad de sitios ácidos, pero parece haber una relación consistente entre las propiedades del catalizador y su desempeño. Esta característica sugiere que el comportamiento catalítico está relacionado con la cantidad total de sitios ácidos y su distribución. Su accesibilidad va a depender de varios factores, como la topología de la matriz de sílice, específicamente en la forma de las interconexiones porosas. Este análisis del rol de los sitios ácidos en el comportamiento catalítico tiene muchos inconvenientes debido a la identificación de la ubicación de los sitios ácidos en la estructura. Sin embargo, la tendencia general indica que los catalizadores FDU-12 superan a los KIT-6 en términos de rendimiento a EMF, evidenciando que el método de síntesis y funcionalización con grupos sulfónicos influye de manera determinante sobre el desempeño catalítico en la reacción secuencial de deshidratación de fructosa y la eterificación de HMF.

#### **5.2.1.2 Efecto de la hidrofobicidad superficial sobre el desempeño catalítico**

Uno de los aspectos más desafiantes en la producción de EMF a partir de fructosa mediante las reacciones consecutivas de deshidratación y eterificación, es la reactividad del HMF en presencia de agua. Aunque la reacción de eterificación se lleva a cabo en exceso de etanol, a medida que la reacción de deshidratación de fructosa avanza, se incrementa el contenido de agua cerca del entorno de los sitios ácidos. El agua producida interactúa con los sitios ácidos, obstaculizando el ataque nucleofílico del HMF a las especies  $[\text{EtOH}]^+$  promoviendo reacciones paralelas de hidratación de HMF que compiten con la reacción de eterificación, lo que conduce a la formación de subproductos. Por este motivo la modificación de las propiedades anfífilas de la superficie, es una estrategia que se ha desarrollado para mejorar

la conversión de biomasa en reacciones de fase líquida. Se supone que este procedimiento mejora la adsorción de reactivos y protege los sitios activos del catalizador repeliendo el agua producida una vez concluida la reacción de deshidratación de fructosa, previniendo así la descomposición del HMF [30-32].

La conversión de fructosa, la selectividad y el rendimiento a productos líquidos para los catalizadores KIT-6 y FDU-12 sintetizados por el método (C2) y sus análogos modificados con propiedades hidrofóbicas se muestran en la Figura 5.13. Los resultados muestran que la incorporación de TMS influye sobre el desempeño catalítico en general, y este comportamiento puede ser dependiente de la geometría de la estructura y de la acidez del catalizador luego de la modificación. El catalizador hidrofóbico K10(C2)HF muestra un incremento en la conversión de fructosa (de 85 a 98.7%), rendimiento a EMF (de 55.6 a 79.8%) y selectividad (de 62.5 a 80.8%), en comparación con su análogo no hidrofóbico. Además, el catalizador K10(C2)HF presenta una disminución significativa en la producción total de subproductos (LA, FA, EL y EF) desde 4.1 hasta 1.6%. Por el contrario, para el catalizador K15(C2), la incorporación de grupos hidrofóbicos tiene un efecto negativo, ya que no mejora la deshidratación de fructosa ni la eterificación de HMF, el catalizador K15(C2)HF produce una reducción significativa del rendimiento hacia EMF de 39 a 1.5% y la selectividad hacia EMF de 46 a 3.1%. Ahora, con respecto a los catalizadores modificados FDU-12, el efecto de la incorporación de grupos hidrofóbicos es negativo para ambos catalizadores F10(C2) y F15(C2), puesto que parece que se inhibe la deshidratación de fructosa y la eterificación del HMF, y consecuentemente disminuye el rendimiento y la selectividad hacia EMF.

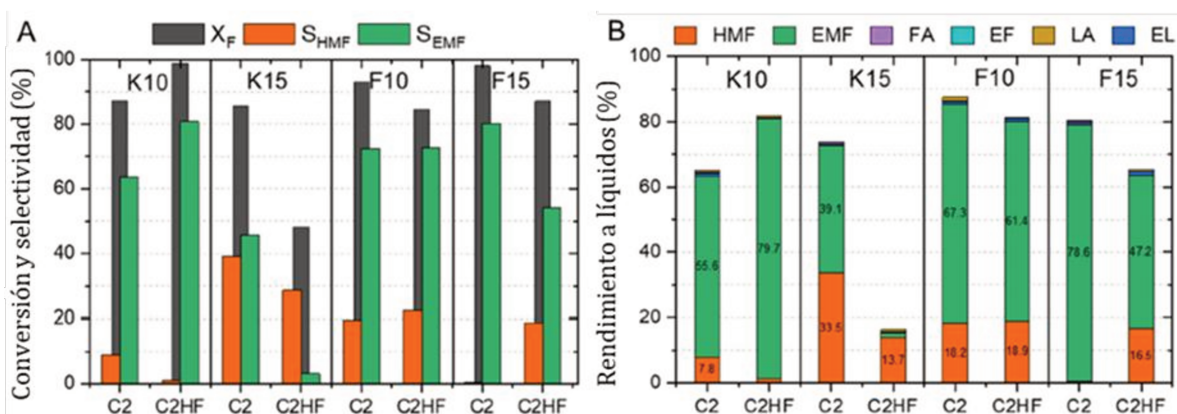


Figura 5.13 Evaluación catalítica, KIT-6 y FDU-12 modificados con TMS (A) Conversión, selectividad (B) rendimientos a productos líquidos [1]

Estos resultados sugieren que la modificación de la hidrofobicidad de la superficie con TMS juega un papel importante en la mejora del desempeño catalítico del catalizador funcionalizado K10(C2). Además, según los resultados de la caracterización del material modificado K10(C2)HF, no se evidencia algún daño significativo en las propiedades texturales ni en la acidez luego de la modificación con TMS, tal como se muestra en la Tabla 5.1. Se sugiere que la mejora en el desempeño catalítico puede estar relacionada a la modificación del catalizador sin afectar las propiedades texturales o ácidas del sólido. También se puede sugerir que los grupos alquílicos hidrofóbicos del TMS reemplazan los centros -OH hidrofóbicos que están presentes en la matriz de sílice [32], previniendo así las reacciones de hidratación del HMF adsorbido sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, se evita su descomposición reduciendo la formación de productos secundarios. En conclusión, si el agua se elimina de los entornos de los centros activos (-SiOH/SO<sub>3</sub>H), entonces el HMF procederá a la eterificación con más rapidez, luego de la desorción del EMF, más moléculas de fructosa podrán alcanzar los sitios ácidos disponibles y así completar el ciclo catalítico con mayor eficiencia. Este resultado representa una ventaja en el área de investigación relacionada con la modificación de propiedades hidrofóbicas de catalizadores para reacciones en fase líquida, porque la mayoría de los estudios publicados reportan un daño significativo en las propiedades texturales o en la acidez luego de modificar los materiales introduciendo grupos hidrofóbicos en materiales silicios, la mayoría de ellos utilizando el método de co-condensación [31].

Sin embargo, para los catalizadores ácidos hidrofóbicos tipo FDU-12, a pesar de la elevada conversión de fructosa y los rendimientos a EMF alcanzados, se observa en la Figura 5.13, que la modificación con TMS no mejora el comportamiento catalítico general de los catalizadores F15(C2). La modificación solamente afecta la selectividad, alterando la distribución de productos líquidos disminuyendo la producción de EMF, mientras se observa mayor concentración de HMF y otros subproductos, especialmente, cuando se aumenta la relación S/Si de 10 a 15%. En base a estas observaciones, se sugiere que el desempeño catalítico de los catalizadores del tipo FDU-12 modificados con TMS puede estar atribuido al hecho de que sus propiedades texturales y ácidas se ven afectadas y muestran una desmejora en comparación con los catalizadores FDU-12 no modificados. por ej., el área específica  $S_{BET}$  y el volumen de poro  $V_p$  se vieron afectadas en un mayor grado, alrededor de un 28% de pérdida de área específica para los catalizadores FDU-12 con una relación S/Si de 15% y para los catalizadores FDU-12 con una relación S/Si de 10% una pérdida de la  $S_{BET}$  alrededor de 10%. A

pesar que la acidez del catalizador F10(C2) no fue afectada significativamente luego de la modificación con grupos hidrofóbico, se observa un incremento del 21% en la densidad de sitios ácidos luego de la modificación de la hidrofobicidad. Esto podría ser consecuencia de la modificación de las propiedades texturales debido a la modificación con TMS. Este incremento en la densidad de sitios ácidos puede producir velocidades de reacción más elevadas en el mismo tiempo de contacto, pero también puede conducir a una mayor tasa de desactivación causada por la degradación de los compuestos furánicos hacia la formación de huminas [33]. Por lo tanto, una mayor densidad ácida puede tener un efecto negativo en el comportamiento catalítico de catalizadores sólidos ácidos sobre la producción de EMF. Este estudio confirma que una densidad ácida adecuada de  $1.60 \mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$  para el catalizador F-15(C2) y  $0.80 \mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$  para el catalizador K10(C2)HF es necesaria para transformar selectivamente fructosa en productos de alto valor agregado como el EMF.

En resumen, la caracterización sugiere que las propiedades texturales de los catalizadores KIT-6 se vieron menos afectadas por la modificación con grupos hidrofóbicos en comparación con las propiedades texturales de los catalizadores FDU-12. Para el caso de los catalizadores hidrofóbicos KIT-6 y FDU-12 con la mayor carga de azufre (15% S/Si), la desmejora en el desempeño catalítico puede estar atribuida a un impedimento de la accesibilidad y por lo tanto disponibilidad de los sitios ácidos, causado por los grupos hidrofóbicos anclados sobre la superficie del catalizador. Esto se puede verificar, por ejemplo, con la disminución en la acidez y en las propiedades texturales luego de la modificación con TMS para el catalizador K15(C2)HF comparado con las propiedades del catalizador K15(C2) (como se observa en la Tabla 5.1). La actividad de los materiales ácidos funcionalizados con grupos sulfónicos se ve afectada fuertemente por la presencia de agua cerca de los entornos de los sitios activos [21,22]. Este efecto parece tener un impacto mucho más pronunciado sobre los catalizadores KIT-6 con baja carga de azufre (10% S/Si), en los que se observa una mejora en la tolerancia al agua luego de la modificación con TMS, mejorando así el desempeño catalítico. En contraste, este comportamiento no parece afectar significativamente el desempeño de los catalizadores FDU-12, sugiriendo que son más tolerantes al agua por sí mismos que los catalizadores KIT-6. Finalmente, el mejor desempeño en términos de rendimiento a EMF fue alcanzado por los catalizadores K10(C2)HF y F15(C2).

### 5.2.1.3 Efecto del tiempo de reacción sobre la selectividad y desactivación

Se estudió el efecto del tiempo en la reacción de deshidratación de fructosa y la eterificación consecutiva del HMF con etanol para producir EMF con la finalidad de evaluar la evolución de los productos durante el avance de la reacción mientras el sistema alcanza el estado estacionario o las condiciones de equilibrio. Las Figuras 5.14 y 5.15 muestran los resultados obtenidos con los catalizadores K10(C2), K10(C2)HF, F15(C2) y F15(C2)HF, en ellas se observa que la conversión de fructosa alcanza valores de 80 y 65% rápidamente a las primeras 0.5 h de reacción para los catalizadores F15(C2) y K10(C2), respectivamente, lo que indica que los sistemas catalíticos evaluados son eficientes para la deshidratación de fructosa.

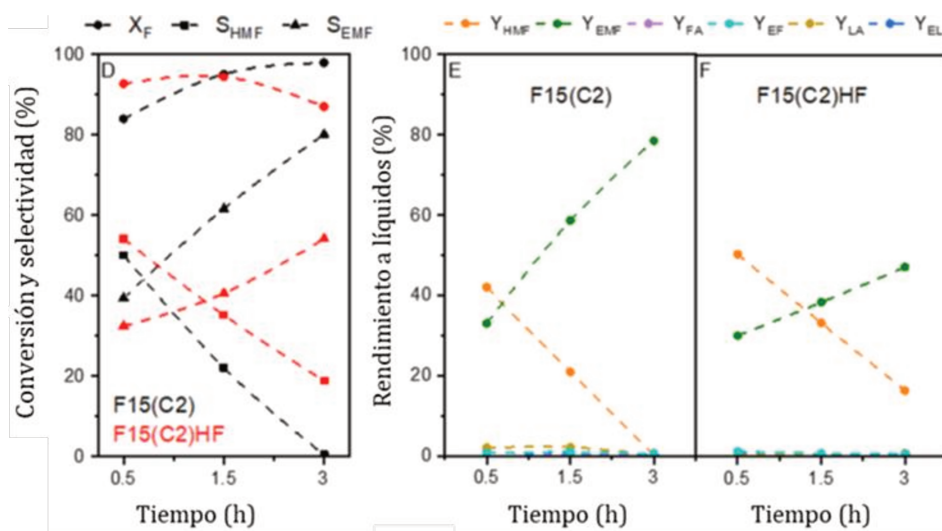


Figura 5.14 FDU-12, conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo [1]

Como se observa en las Figuras 5.14 y 5.15, Los catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF muestran una tendencia similar entre ellos, ambos alcanzaron una conversión muy cercana a 100%, con una selectividad a EMF alrededor de 80%. Además, para todos los catalizadores evaluados, el rendimiento a HMF aumento rápidamente desde el inicio de la reacción y alcanzo un máximo a las 0.5 h. Luego, como era de esperarse, el rendimiento a HMF disminuye rápidamente porque se consume para producir EMF o productos secundarios [18]. La producción de EMF inicia a instantes tempranos a partir de que se empieza a producir el HMF, a medida que la deshidratación de fructosa avanza, la conversión alcanza un máximo para todos los catalizadores al transcurrir las 3 h de reacción. Sin embargo, para los catalizadores K10(C2) y F15(C2)HF la conversión disminuye ligeramente cuando la reacción alcanza las 3 h.

En contraste, el catalizador K10(C2)HF muestra un consumo de HMF y una producción de EMF mucho mayor en comparación con el catalizador K10(C2). Este comportamiento puede estar relacionado con la mejoría de las interacciones moleculares sobre la superficie del catalizador, la cual se atribuye a la capacidad hidrofóbica para eliminar o repeler el agua cerca del entorno de los sitios ácidos, lo que mejora la producción de HMF a partir de la deshidratación de fructosa [30,31]. El aislamiento del HMF del agua por el efecto hidrofóbico de la superficie favorece su interacción con el etanol para producir el EMF. La ausencia de agua en la superficie también causa un efecto inhibitorio de las reacciones secundarias, disminuyendo el avance de la reacción de hidratación del HMF que produce productos secundarios y por lo tanto se obtiene mayor rendimiento y selectividad hacia EMF.

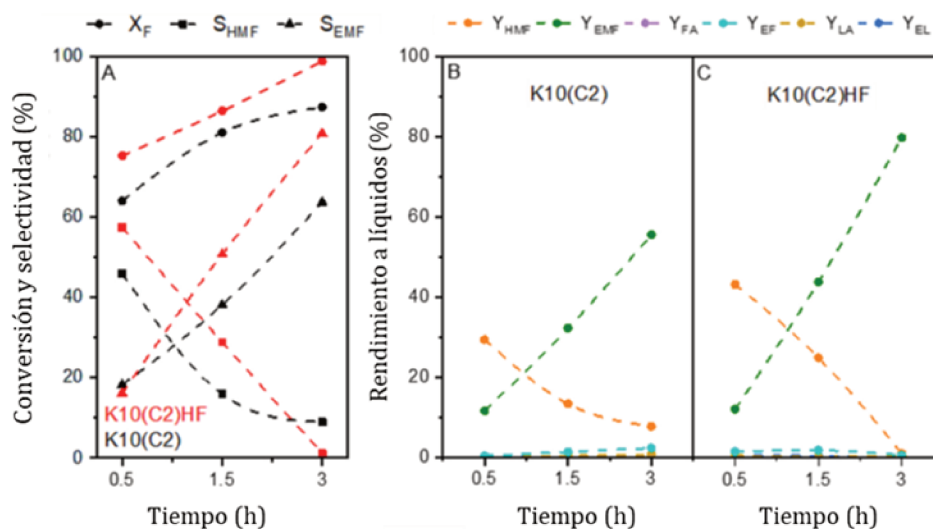


Figura 5.15 KIT-6, conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo [1]

La modificación de la hidrofobicidad de la superficie del catalizador solo beneficia al catalizador K10(C2), ya que luego de la modificación, su estructura mesoporosa se mantiene en mayor grado, como se observa en la caracterización por imágenes TEM. De la misma manera imágenes SEM muestran que la morfología externa del catalizador permanece sin cambios luego de la incorporación de los grupos hidrofóbicos para ambos materiales. Por lo tanto, la disminución del desempeño catalítico del catalizador K15(C2) no puede atribuirse a una pérdida del ordenamiento de la estructura mesoporosa. En cambio, la caída en el desempeño catalítico puede estar relacionada a un bloqueo parcial de los poros causado por el anclaje de los grupos hidrofóbicos. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos por la caracterización de propiedades texturales, en las que se observa una disminución importante del área específica ( $S_{BET}$ ) y el volumen de poros ( $P_v$ ) como se observa en la Tabla 5.1, lo que

podría sugerir un impedimento de la difusión de reactivos y esto podría limitar la accesibilidad de los sitios ácidos.

De esta manera se sugiere que el catalizador K10(C2)HF es más estable texturalmente luego de la modificación y no se ve afectado por este tipo de bloqueo parcial o taponamiento de poros, esto se evidencia en su densidad de sitios ácidos de  $0.80 \mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$  en comparación con el catalizador K15(C2)HF que tuvo una densidad de sitios ácidos de  $0.23 \mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$ . Este comportamiento también se justifica con los resultados obtenidos mediante la caracterización de hidrofobicidad, en la cual el catalizador K15(C2)HF mostro un 25% de aumento en el ángulo de contacto, evidenciando así un mayor carácter hidrofóbico que el catalizador K10(C2)HF.

Para el catalizador FDU-12, la modificación con TMS no se traduce en una mejora de las propiedades catalíticas debido a las características estructurales inherentes al sólido. En contraste, el catalizador hidrofóbico K10(C2)HF produjo una mayor conversión de fructosa y un mayor rendimiento a EMF en comparación con el catalizador K10(C2) durante 3 h de reacción, con una mayor selectividad relacionada a una menor composición de productos secundarios. Sin embargo, para alcanzar este resultado, se requiere añadir un paso adicional de síntesis para mejorar las propiedades anfifílicas del catalizador. Mientras que, el catalizador FDU-12 sin grupos hidrofóbicos F15(C2) muestra un comportamiento similar al catalizador K10(C2)HF, y es preferible elegir un sistema catalítico simple para reducir la complejidad del proceso de síntesis y los costos de manufactura del mismo.

En conclusión, debido a motivos económicos y a la simplificación del proceso de producción, el catalizador F15(C2) es seleccionado como el mejor catalizador de la serie de sólidos evaluados, y a pesar de que las tasas de producción de EMF para ambos catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF son similares  $11.8\text{-}11.9 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , respectivamente, y que con ambos catalizadores se obtienen rendimientos a EMF relativamente elevados alrededor del 79-80% durante 3 h de reacción.

### 5.2.2 Conclusiones parciales, eterificación en reactor batch

Las sílices mesoporosas KIT-6 y FDU-12 fueron funcionalizadas con grupos sulfónicos por diferentes métodos para mejorar la alcoholisis de fructosa ( $45 \text{ g L}^{-1}$ ) en solución alcohol/agua (9:1 v/v) a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  y 10 bar de  $\text{N}_2$  para producir 5-etoximetilfurfural (EMF), un aditivo de biodiesel. La síntesis de materiales por el método C2, co-condensación de los

precursores de silicio, azufre y la incorporación del agente oxidante en una sola etapa durante la formación del gel fue el mejor procedimiento para incorporar y fijar los grupos sulfónicos y mantener la estructura ordenada de la sílice mesoporosa sin dañar su integridad, estabilizando diferentes niveles de acidez y densidad de sitios ácidos, de acuerdo a la relación molar S/Si utilizada. El catalizador F15(C2) basado en la sílice FDU-12, mostró el mejor desempeño catalítico, con una densidad de sitios ácidos de  $1.60 \mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$  y un rendimiento a EMF de 78.6%. Este comportamiento fue atribuido al ordenamiento de la estructura mesoporosa tridimensional, lo que favorece la difusión de reactantes y el acceso a los sitios activos ácidos. En comparación los catalizadores funcionalizados basados en la sílice mesoporosa tipo KIT-6, el catalizador K10(C2) con una densidad de sitios ácidos de  $0.87 \mu\text{mol H}^+ \text{m}^{-2}$  produjo el mejor desempeño catalítico, pero con un menor rendimiento a EMF de 55.6%. La modificación de los catalizadores con la incorporación de TMS para incrementar la hidrofobicidad mejoró el rendimiento a EMF del catalizador tipo KIT-6, K10(C2)HF para alcanzar un valor de 79.7%, mientras que esta modificación no mejoró el comportamiento catalítico para los catalizadores tipo FDU-12 y el rendimiento a EMF disminuyó hasta el valor de 47.2% para el catalizador F15(C2)HF.

### 5.3 Producción de EMF en reactor de flujo continuo

Los catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF mostraron un excelente desempeño catalítico en reactor *batch* para las reacciones consecutivas de deshidratación de fructosa y eterificación de HMF en etanol, produciendo una elevada conversión de fructosa, rendimiento y selectividad a EMF. Por lo tanto, ambos catalizadores fueron evaluados en un sistema de reacción de flujo continuo a las mismas condiciones de reacción que fueron evaluados en el reactor *batch*, tales como concentración de fructosa, presión de N<sub>2</sub> y temperatura. La evaluación fue llevada a cabo durante 6.5 h como un primer intento de escalado del proceso.

Antes de presentar los resultados obtenidos en el sistema de reacción continuo empleando los catalizadores KIT-6 y FDU-12, en la Tabla 5.6. se muestran los valores obtenidos para el criterio de Weisz-Prater, aplicando la metodología descrita en el capítulo II, sección 2.5.3.4. se verifica por el valor del criterio de Weisz-Prater  $C_{WP} \ll 0.3$ . que las resistencias internas de difusión intrapartícula son despreciables y por lo tanto los resultados reflejan la actividad catalítica bajo control químico.

Tabla 5.4 Evaluación del criterio de Weisz-Prater (Difusión interna en reactor continuo)

Fructosa → HMF → EMF WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>WP</sub> (adim)		
	0.25	0.52	0.75
KIT-6	4.06E-06	1.49E-05	1.87E-05
FDU-12	1.64E-06	3.10E-06	4.52E-06

#### 5.3.1 Eterificación de HMF desde fructosa: Efecto del tiempo de contacto

Los resultados de los ensayos catalíticos presentados en la Figura 5.16 y 5.17, muestran la conversión de fructosa los rendimientos hacia HMF y EMF obtenidos en la evaluación de los catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF en sistema de reacción continuo a 140 °C y 10 bar de N<sub>2</sub>, para diferentes velocidades espaciales (WHSV).

Las curvas obtenidas indican que, al incrementar el tiempo de contacto entre la fructosa y el catalizador, se observa un incremento en la conversión de fructosa, disminuye el rendimiento al compuesto intermediario HMF y aumenta el rendimiento del producto deseado EMF. A pesar que los niveles de conversión de fructosa para ambos catalizadores son similares (cerca al 90%) a velocidades espaciales bajas, se observa que el catalizador F15(C2) es más efectivo que el catalizador K10(C2)HF en términos de rendimiento a EMF a cualquiera de los WHSV evaluados.

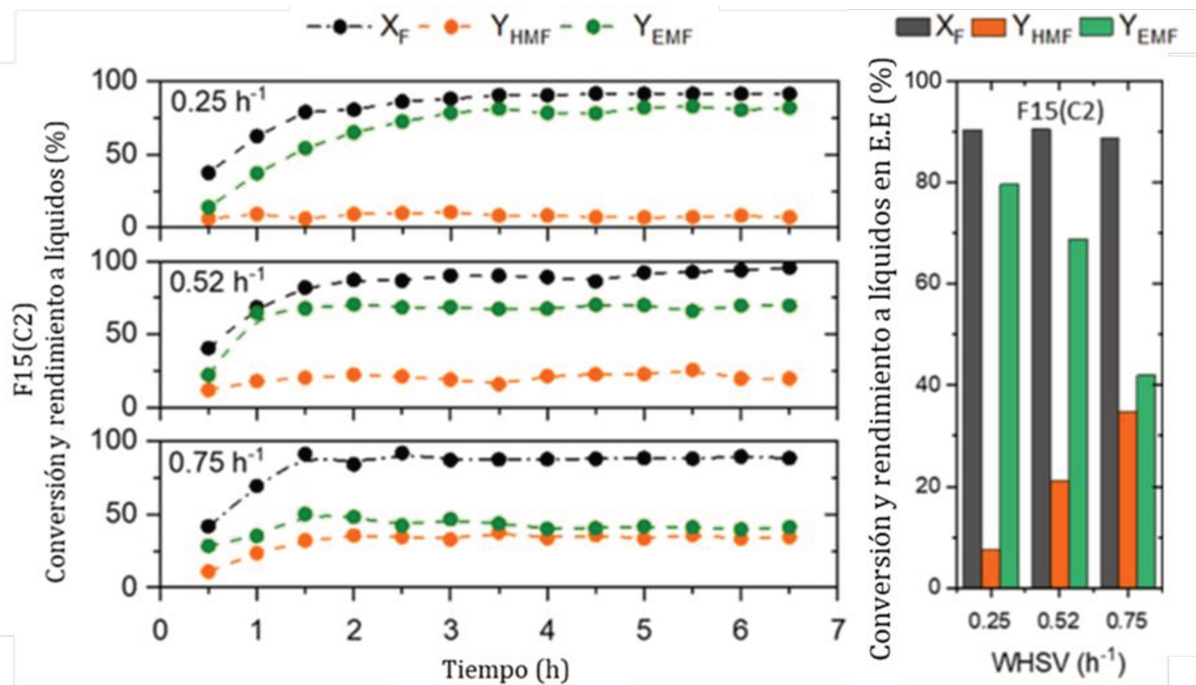


Figura 5.16 Conversión, rendimientos en función del tiempo y promedio en el estado estacionario a diferentes WHSV para el catalizador F15(C2) [1]

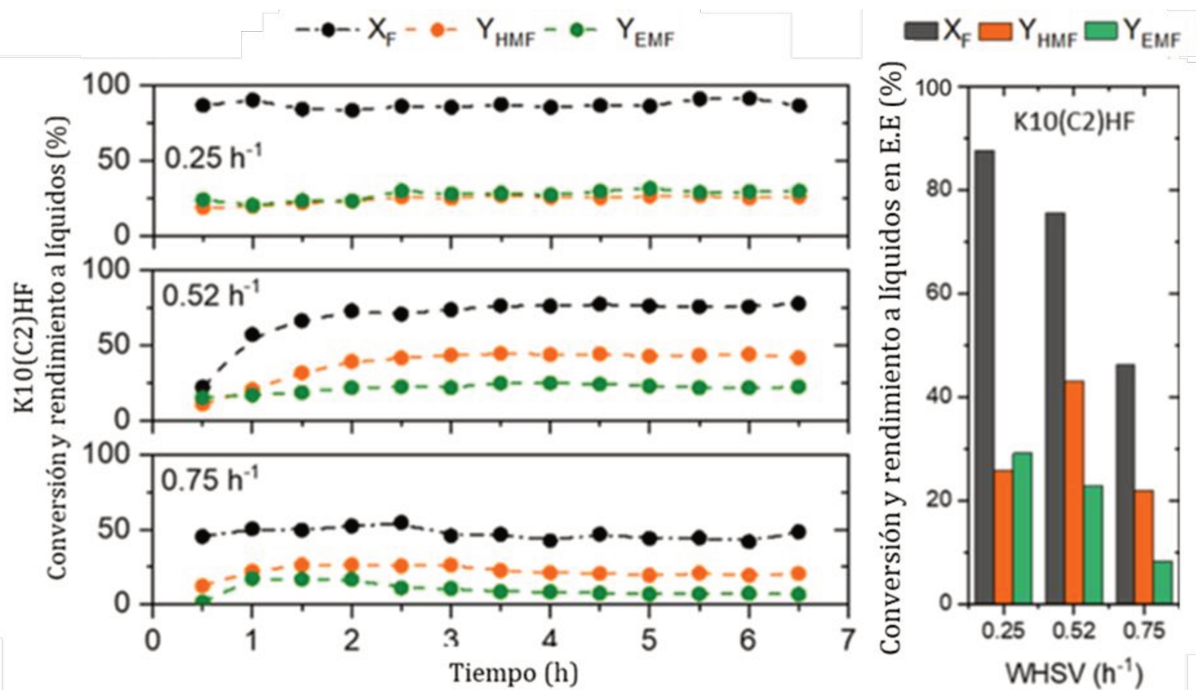


Figura 5.17 Conversión, rendimientos en función del tiempo y valores promedio en el estado estacionario a diferentes WHSV para el catalizador K10(C2)HF[1]

Bajo régimen de operación continuo, la mayor acidez y densidad de sitios ácidos que ofrece el catalizador F15(C2) (50% mayor en comparación a la acidez y densidad de sitios ácidos del catalizador K10(C2)HF conduce a un mejor desempeño catalítico. Los resultados muestran que el catalizador funcionalizado tipo FDU-12 produce un incremento en la conversión de fructosa y la producción de EMF con una baja cantidad de subproductos, mientras que con el catalizador hidrofóbico tipo KIT-6 que tiene menor acidez, se observa una menor conversión de fructosa y menor tasa de producción de EMF, pero con una mayor producción de subproductos.

Se ha reportado en algunos trabajos que la deshidratación de fructosa en sistemas continuos se lleva a cabo a valores elevados de WHSV, lo que quiere decir que se requieren menores tiempos de contacto empleando catalizadores ácidos bien diseñados y sintetizados para promover la formación del HMF. Si se trabaja con mayor tiempo de residencia se promueve la formación de productos secundarios y huminas, que eventualmente causan desactivación de los catalizadores, disminuyendo los rendimientos a HMF y EMF ocasionando un pobre desempeño catalítico en general [34-36]. Sin embargo, para alcanzar rendimientos elevados hacia los productos deseados en las reacciones secuenciales que se llevan a cabo en el proceso, se requieren tiempos de contacto elevados para que ocurra la deshidratación de fructosa y la eterificación del HMF en una sola etapa en el reactor de lecho fijo operando en flujo continuo. Con los perfiles de producción que se muestran en las Figuras 5.16 y 5.17, se observa que el estado estacionario se alcanza rápidamente para cada catalizador sobre las 2 h de reacción, donde a partir de ese instante no hay variación significativa de la composición de los productos determinados en fase líquida luego del ensayo catalítico, indicando que el sistema tiene un comportamiento estable y aceptable.

En la actualidad, no existen trabajos publicados en la literatura científica relacionados con el proceso de producción de EMF a partir de fructosa en sistemas de reacción continuo, todos los estudios en su gran mayoría se plantean en sistemas *batch*. Sin embargo, se comparan resultados mostrados en un par de trabajos en los cuales reportan la producción de 5-(t-butoximetil)furfural (BMF) y 2,5-bis(eto ximetil)furfural (BEMF) [37,38], y nuestros resultados están en concordancia con estos trabajos. Se requieren menores tiempos de contacto con una velocidad espacial intermedia para producir los alcoximetilfuranos desde fructosa.

### 5.3.2 Tasa de producción de EMF a partir de fructosa

La tasa de producción específica de los productos principales, HMF y EMF, así como los flujos másicos de los carbohidratos (fructosa no reaccionada y glucosa producida) en la corriente de salida del reactor de lecho fijo una vez alcanzado el estado estacionario se muestra en la Figura 5.18, además, se incluye la conversión de fructosa alcanzada para cada catalizador a cada WHSV evaluada. Tal como se observó durante la evaluación en reactor *batch*, el catalizador F15(C2) también exhibe la mayor conversión de fructosa en el sistema de reacción en flujo continuo en comparación con el catalizador K10(C2)HF, por lo tanto, el catalizador F15(C2) demuestra ser el mejor catalizador con un buen desempeño catalítico en ambos sistemas.

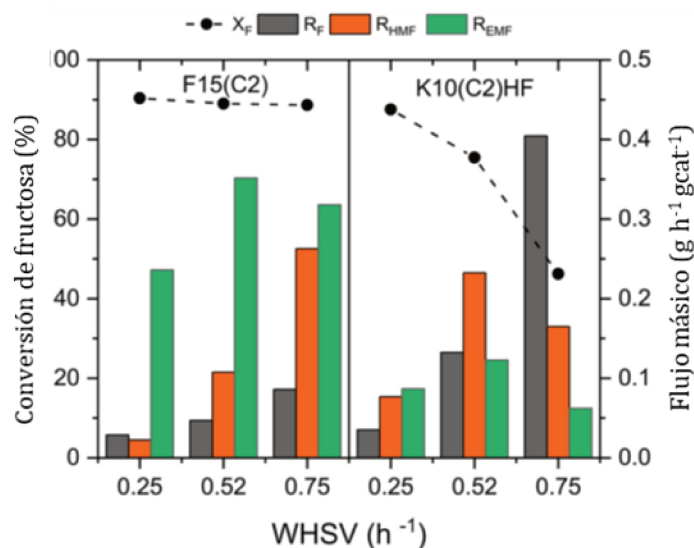


Figura 5.18 Flujos másicos de carbohidratos no reaccionados, producción de HMF y EMF en reactor de flujo continuo a diferentes WHSV, catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF [1]

De manera general, se puede observar que, a mayor velocidad espacial, hay una mejora en la producción de EMF, pero trae como consecuencia un aumento de la concentración de subproductos, disminuyendo la selectividad. Mientras que a velocidades espaciales bajas (mayor tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador), existe una mejora en la selectividad, aunque disminuye la tasa de producción de EMF. Por lo tanto, el valor intermedio de  $\text{WHSV} = 0.52 \text{ h}^{-1}$  se considera como el parámetro que define las condiciones de operación óptimas para alcanzar la mayor tasa de producción específica de EMF con un valor de  $0.35 \text{ g}_{\text{EMF}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  en estado estacionario con 95% de conversión de fructosa y un rendimiento y selectividad a EMF de 69 y 72%, respectivamente. El WHSV de  $0.52 \text{ h}^{-1}$  fue seleccionado como la condición óptima para realizar los estudios de estabilidad.

### 5.3.3 Producción de EMF: Comparación reactor *batch* y reactor de flujo continuo

En el sistema de reacción *batch* con el mismo catalizador F15(C2), para una relación de 4.5  $\text{g}_{\text{Fructosa}} \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$ . Analizando la evolución de la producción de EMF por unidad de fructosa convertida  $\text{PEMF}/\text{Fructosa} \text{g}_{\text{EMF}} \text{g}_{\text{fructosa}}^{-1}$ , la conversión de fructosa ( $X_F$ ), el rendimiento y la selectividad a EMF ( $Y_{\text{EMF}}$ ,  $S_{\text{EMF}}$ ) en función del tiempo, en la Tabla 5.5 se presenta la comparación de la producción de EMF por unidad de fructosa convertida para el catalizador F15(C2) en reactor *batch* y en reactor continuo de lecho fijo a 140 °C y 10 bar de  $\text{N}_2$ , y se observa que cada variable aumenta a medida que el tiempo transcurre y alcanza un valor de producción de EMF máximo de 0.67  $\text{g}_{\text{EMF}} \text{g}_{\text{Fructosa}}^{-1}$  con una conversión de fructosa de 98%, un rendimiento y una selectividad a EMF de 78,6 y 80.2%, respectivamente. Mientras que en el reactor continuo para una relación de 3.3  $\text{g}_{\text{Fructosa}} \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$  se obtiene una producción de EMF similar con conversión de fructosa de 90%, un rendimiento y una selectividad a EMF de 69 y 77%, respectivamente.

Tabla 5.5 F15(C2) Comparación de la producción de EMF en reactor *batch* y continuo [1]

Reactor	Relación Fructosa/ $m_{\text{cat}}$ ( $\text{g}_{\text{Fructosa}} \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$ )	Tiempo (h)	Producción ( $\text{g}_{\text{EMF}} \text{g}_{\text{Fructosa}}^{-1}$ )	$X_F$ (%)	$Y_{\text{EMF}}$ (%)	$S_{\text{EMF}}$ (%)
<i>Batch</i>	4.5	0.5	0.28	84.1	33.2	39.5
		1.5	0.50	95.2	58.7	61.7
		3.0	0.67	98.0	78.6	80.2
RFC	3.3	1-0	0.67	90.0	69.0	77.0

Las diferencias en conversión, rendimiento y selectividad pueden estar relacionadas con la diferencia en el tiempo de residencia en cada reactor debido al régimen de operación, generando una diferencia en la distribución de productos. En comparación, la producción de EMF alcanza el estado estacionario en el reactor *batch* en 3 h, mientras que el reactor continuo alcanza la misma condición para obtener la misma tasa de producción de EMF en 1 h. Es evidente que el sistema de reacción continuo mejora el proceso de producción, reduciendo considerablemente el tiempo de reacción comparado con el sistema discontinuo. Estos resultados obtenidos a una velocidad espacial óptima son prometedores y pueden ser considerados como una primera aproximación para comprender el comportamiento catalítico en este sistema de reacción con el objetivo de cambiar el régimen de operación típico de reactor *batch* por un sistema en operación continua, sentando las bases para próximos estudios con la visión de mejorar el proceso de producción en continuo de EMF utilizando la FDU-12.

### 5.3.4 Pruebas de estabilidad y caracterización de catalizadores usados

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF, se estudio la reacción consecutiva de deshidratación de fructosa y eterificación de HMF en el reactor de flujo continuo con experimentos a WHSV  $0.52 \text{ h}^{-1}$ ,  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  y 10 bar de  $\text{N}_2$ , durante 16 h, estudiando la evolución de la conversión de fructosa y los rendimientos a HMF y EMF en función del tiempo. En la Figura 5.19, se muestran la conversión de fructosa y los rendimientos a HMF, EMF y EF obtenidos. Se puede observar que ambos catalizadores muestran velocidades de estabilización distintas. La tendencia general puede estar relacionada con la acidez total de los catalizadores. El catalizador K10(C2)HF tiene menor acidez que el catalizador F15(C2) y alcanza el estado estacionario luego de 2 h de operación, mientras que este último alcanza el máximo rendimiento a EMF y la máxima conversión de fructosa a las 2.5 h, luego tiene un comportamiento decreciente y alcanza el estado estacionario luego de 8 h de operación.

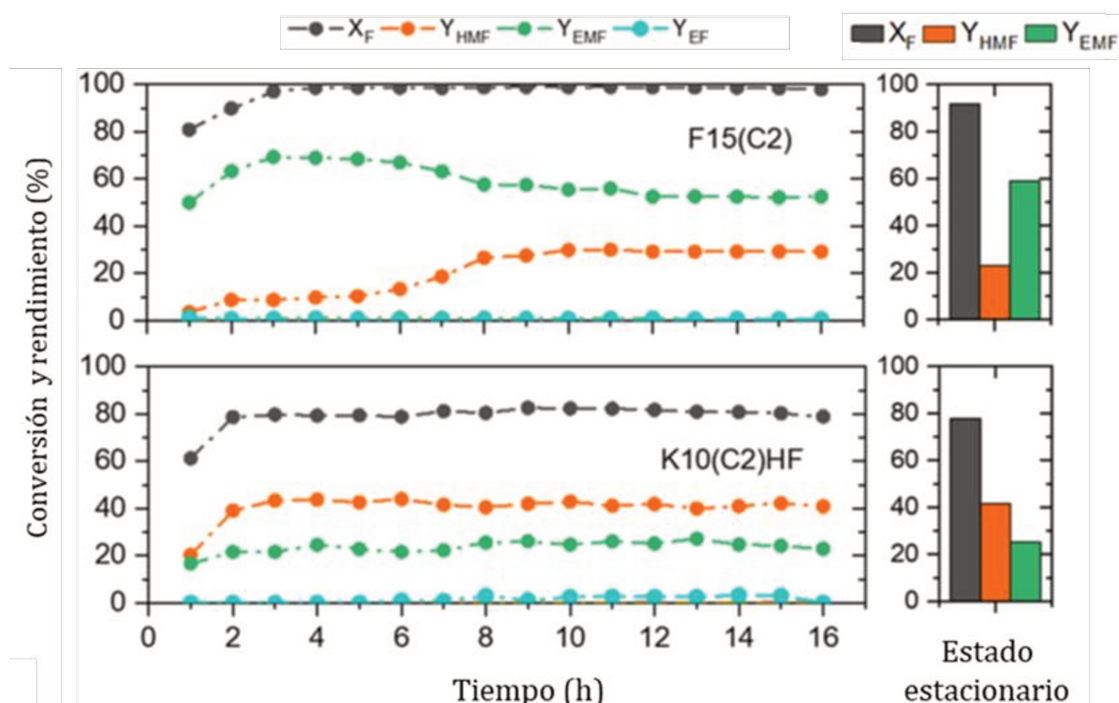


Figura 5.19 Estudio de estabilidad en términos de la conversión de fructosa y rendimientos a HMF y EMF en función del tiempo para los catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF [1]

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de la caracterización textural de los catalizadores usados luego del ensayo catalítico en el reactor de flujo continuo a una WHSV  $0.52 \text{ h}^{-1}$ ,  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 bar de  $\text{N}_2$  y 16 h. La comparación se realiza sobre las propiedades texturales obtenidas por sortometría, la acidez obtenida por titulación potenciométrica, y la cantidad de

carbón depositado mediante análisis TGA/DTG. Los resultados sugieren que los catalizadores evaluados durante la operación a 16 h sufren posibles causas de desactivación.

Tabla 5.6 Propiedades texturales, catalizadores usados K10(C2)HF y F15(C2) [1].

Catalizador usado	Acidez (mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pv (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Vmicrop (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Vmesop prim (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Carbón (%p/p)
K10(C2)HF	0.08	400	0.61	-	0.6	2.0
F15(C2)	0.68	350	0.23	0.01	0.2	5.0

En términos de acidez, para el catalizador F15(C2) se puede inferir que el elevado valor de acidez inicial puede producir velocidades de reacción mucho más altas, lo que conduce a una mayor actividad en las reacciones deseadas, pero también en la aceleración de las reacciones de descomposición de los carbohidratos y compuestos furánicos que están asociadas a la formación de huminas. En consecuencia, la estructura de la sílice sufre una disminución considerable del área S<sub>BET</sub> (alrededor del 51%) causada principalmente por la pérdida de microporosidad debido a la obstrucción de poros, sin embargo, se observa que el área mesoporosa fue afectada en mucho menor grado.

A pesar de este daño estructural, el ordenamiento del catalizador F15(C2) todavía parece ser apropiado para permitir la difusión de reactivos y productos [38], lo cual conduce a cierta estabilidad durante la operación, disminuyendo ligeramente el rendimiento a EMF desde 64.0 hasta 54.9% a partir de las primeras 8 h hasta el final del experimento. También se observa que la acidez inicial disminuye 41% luego de la reacción. Esta pérdida de la acidez tan significativa puede estar relacionada con la disminución de la cantidad de grupos sulfónicos disponibles sobre la superficie o dentro de la estructura porosa del catalizador, esta disminución del contenido de azufre puede estar atribuida a los daños que sufre el catalizador por deposición de carbón sobre la superficie causando taponamiento de los poros, además, también podría estar relacionado con la lixiviación de sitios ácidos causada por el régimen de operación en flujo continuo [37], sin embargo esto no fue verificado. Para caracterizar los catalizadores usados, los perfiles de DTG obtenidos a partir del análisis termogravimétrico (TGA) se muestran en la Figura 5.18. Para ambos catalizadores se observa un incremento del tamaño de los picos ubicados en 350 y 500 °C atribuidos a la formación de huminas.

Para el catalizador F15(C2) la deposición de carbón determinada por la deconvolución del perfil DTG, fue de 5% p/p. este valor concuerda con el balance de carbono en promedio durante el estado estacionario, el cual alcanza un valor de 95% luego de las 16 h de operación.

Durante la experiencia, a pesar de haber mostrado cierto nivel de desactivación una vez el sistema alcanzó el estado estacionario, se puede inferir que el nivel de acidez de este catalizador aún es aceptable para promover las reacciones deseadas, manteniendo la producción de EMF estable durante 8 h adicionales mostrando una conversión de fructosa elevada y una selectividad a EMF de 64%.

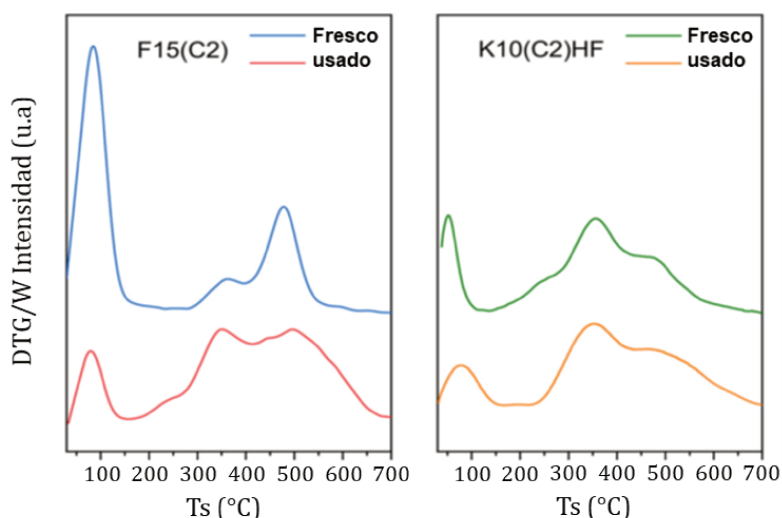


Figura 5.20 Perfiles DTG, catalizadores F15(C2) y K10(C2)HF frescos y usados luego de 16 h de reacción durante la prueba de estabilidad en reactor de flujo continuo [1]

Con respecto al catalizador KIT-6 modificado con grupos hidrofóbicos K10(C2)HF, los resultados de la caracterización luego de las 16 h de operación sugieren que la principal debilidad del catalizador puede ser el anclaje de los grupos sulfónicos, porque como se observa en la Tabla 5.6, la acidez total determinada por titulación potenciométrica disminuye en un 82%. También se puede apreciar que el área  $S_{BET}$  sufre una pérdida cercana al 27% de su valor inicial. Este detrimento observado en las propiedades texturales es menos pronunciado que el observado para el catalizador F15(C2), seguramente debido a que la formación de huminas afectó mucho menos la microporosidad del catalizador K10(C2)HF.

El análisis TGA/DTG que se muestra en la Figura 5.18, indica que el catalizador K10(C2)HF tuvo una deposición de carbón correspondiente al 2% p/p. La menor deposición de carbón es aceptable debido a los menores valores de acidez al final del test de estabilidad. El rendimiento obtenido a EMF cerca del valor de 25% fue muy bajo y se puede atribuir al nivel tan bajo de acidez. Es posible que el anclaje del TMS luego de la funcionalización y oxidación de los grupos mercaptopropil puede afectar la estabilidad del anclaje de los grupos sulfónicos,

causando ensuciamiento y posterior lixiviación por el régimen de operación en flujo continuo, disminuyendo así la cantidad total de grupos sulfónicos disponibles en la superficie o dentro de la estructura de la sílice mesoporosa ordenada. Este comportamiento observado para el catalizador K10(C2)HF en los experimentos con el reactor de flujo continuo en comparación con el reactor discontinuo, puede estar atribuido al régimen de operación, ya que una mayor tasa de producción de EMF con el catalizador hidrofóbico puede significar que el catalizador promueve rápidamente la producción de HMF y EMF pero, también puede producir una mayor tasa de desactivación debido a las reacciones de descomposición en el tiempo de contacto establecido para el test catalítico. Por lo tanto, se requiere investigar a mayor detalle este sistema catalítico hidrofóbico K10(C2)HF para entender su naturaleza y optimizar la producción de EMF en el reactor de flujo continuo.

### 5.3.5 Conclusiones parciales, eterificación en reactor continuo

En el reactor de flujo continuo, el catalizador F15(C2), exhibe su mejor desempeño a una velocidad espacial WHSV de  $0.52 \text{ h}^{-1}$ , alcanzando una tasa máxima de producción específica máxima de EMF de  $0.35 \text{ g}_{\text{EMF}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . En estas condiciones se obtuvo una conversión de fructosa, del 92%, con un rendimiento de 69% y selectividad a EMF de 77%, respectivamente, manteniéndose estable durante 6.5 h de reacción en estado estacionario. En los ensayos de estabilidad del catalizador F15(C2) se observa una caída ligera en el rendimiento a EMF de 14.2% comparando con el valor obtenido en el estado estacionario después de 16 h de reacción. Estos resultados aportan valor a la investigación relacionada con la producción de aditivos biocombustibles para diésel en reactores de estudio continuo a partir de fructosa, a pesar de que se requiere continuar con la investigación para aclarar las causas y mecanismos de desactivación y es probable que para realizar un escalado del proceso se deban mejorar los catalizadores para mejorar su estabilidad a mayores tiempos de operación, Sin embargo, la buena selectividad a EMF y la estabilidad observada luego de 16 h de reacción con el catalizador F15(C2) podría ser un resultado relevante para considerar la posible aplicación industrial de este tipo de catalizadores FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos.

- [1] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, Furanic diesel additives via fructose alcoholysis in one-pot reactor using sulfonic/hydrophobic functionalized three-dimensional ordered mesoporous silica catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 397 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113747>
- [2] D.W. Bruce, Dermot. O'Hare, R.I. Walton, *Porous materials*, Wiley, (2011).
- [3] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides*. (1999). <http://www.idealibrary.comon>.
- [4] A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. *Catal Today* 397–399 (2022) 526–539. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.019>
- [5] T.T.V. Tran, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, Highly productive xylose dehydration using a sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst. *Fuel*. 236 (2019) 1156–1163. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.089>
- [6] T.T.V. Tran, M. Obpirompoo, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, Glycerol valorization through production of di-glyceryl butyl ether with sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst. *Carbon Resources Conversion*. 3 (2020) 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2020.12.003>
- [7] D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria, Pore ordering and surface properties of FDU-12 and SBA-15 mesoporous materials and their relation to drug loading and release in aqueous environments. *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.039>
- [8] D. Das, J.F. Lee, S. Cheng, Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups. *J. Catal.* 223 (2004) 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.025>
- [9] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chemistry of Materials*. 12 (2000) 2448–2459. <https://doi.org/10.1021/cm0010304>
- [10] M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell, Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates. *Green chem* 14 (2012) 1626. <http://pubs.rsc/doi:10.1039/c2gc35102a>
- [11] M.C. Allen, A.J. Hoffman, T.W. Liu, M.S. Webber, D. Hibbitts, T.J. Schwartz, Highly Selective Cross-Etherification of 5-Hydroxymethylfurfural with Ethanol. *ACS Catal.* 10 (2020) 6771–6785. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01328>
- [12] G. Xu, B. Chen, Z. Zheng, K. Li, H. Tao, One-pot ethanolysis of carbohydrates to promising biofuels: 5-ethoxymethylfurfural and ethyl levulinato. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 12 (2017) 527–535. <https://doi.org/10.1002/apj.2095>
- [13] S. Liu, Y. Zhu, Y. Liao, H. Wang, Q. Liu, L. Ma, C. Wang, Advances in understanding the

- humins: Formation, prevention and application. *Applications in Energy and Combustion Science*. 10 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>
- [14] B. Torres-Olea, A. Pérez-Merchán, P. Díaz-Maizkurrena, J.M. Requies, R. Moreno-Tost, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, P. Maireles-Torres, Application of zeolites for the production of biofuels and furans from hexose sugars in ethanol. *Catal. Today*. 427 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114439>
- [15] X. Ge, H. Li, M. Liu, Z. Zhao, X. Jin, X. Fan, X. Gao, Microwave-assisted catalytic alcoholysis of fructose to ethoxymethylfurfural (EMF) over carbon-based microwave-responsive catalyst. *Fuel Processing Technology* 233 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107305>
- [16] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie - International Edition*. 45 (2006) 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>
- [17] M.H. Lim, A. Stein, Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials. *Chemistry of Materials*. 11 (1999) 3285–3295. <https://doi.org/10.1021/cm990369r>
- [18] T. Dowaki, H. Guo, R.L. Smith, Cascade conversion and kinetic modeling of glucose transformation into mixed-biofuels via lignin-derived Lewis-Brønsted acid biochars. *Renew Energy*. 217 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119204>
- [19] Y. Xiang, S. Wen, Y. Tian, K. Zhao, D. Guo, F. Cheng, Q. Xu, X. Liu, D. Yin, Efficient synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated organic polymer catalyst. *RSC Adv*. 11 (2021) 3585–3595. <https://doi.org/10.1039/d0ra10307a>
- [20] X. Liu, D. Yu, W. Yang, Q. Zhang, H. Wu, C. Li, Development of Sustainable Catalytic Pathways for Furan Derivatives. *Front Chem*. 9 (2021). <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.707908>
- [21] C. Bispo, K. De Oliveira Vigier, M. Sardo, N. Bion, L. Mafra, P. Ferreira, F. Jérôme, Catalytic dehydration of fructose to HMF over sulfonic acid functionalized periodic mesoporous organosilicas: Role of the acid density. *Catal Sci Technol*. 4 (2014) 2235–2240. <https://doi.org/10.1039/c4cy00137k>
- [22] Q. Zhang, M. Ren, Y. Liu, C. Zhang, Y. Guo, D. Song, Fabrication of Brønsted acidic ionic liquids functionalized organosilica nanospheres for microwave-assisted fructose valorization. *Science of the Total Environment*. 818 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151761>
- [23] C.R. Patil, C. V. Rode, Synthesis of diesel additives from fructose over PWA/SBA-15 catalyst. *Fuel*. 217 (2018) 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.027>
- [24] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, G. Mendow, G.L. Pestana, N.S. Veizaga, J.M. Grau, Etherification of hydroxymethylfurfural with ethanol on mesoporous silica catalysts of regulated acidity to obtain ethoxymethylfurfural, a bio-additive for diesel. *Microp. and Mesop. Mat*. 343 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112145>

- [25] Yihang Chen, Xuanyu Liang, Kutumova Aliya, Zhangbin Zheng, Chao He, Youzhou Jiao, Hongge Tao, Chun Chang, Guizhuan Xu. Ethanolysis of glucose into biofuel 5-ethoxymethyl-furfural catalyzed by  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  modified USY zeolite. *Bioresources*. 2 (2023) 2707–2725. <https://doi.org/10.15376/biores.18.2.2707-2725>
- [26] B. Torres-Olea, I. Fúnez-Núñez, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Influence of Lewis and Brønsted acid catalysts in the transformation of hexoses into 5-ethoxymethylfurfural. *Renew. Energy*. 207 (2023) 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.036>
- [27] K. Zhao, Y. Xiang, X. Sun, L. Chen, J. Xiao, X. Liu, Highly Efficient One-Step Conversion of Fructose to Biofuel 5-Ethoxymethylfurfural Using a UIO-66-SO<sub>3</sub>H Catalyst. *Front. Chem.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.900482>
- [28] Z. Du, F. Li, R. Yang, Q. Cao, D. Yang, J. Dai, Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural and Fructose to 5-Ethoxymethylfurfural over Sulfonated Biochar Catalysts. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*. 18 (2023) 256–267. <https://doi.org/10.9767/bcrec.18330>
- [29] P. Yan, H. Wang, Y. Liao, C. Wang, Zeolite catalysts for the valorization of biomass into platform compounds and biochemicals/biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 178 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113219>
- [30] P. Manjunathan, P.P. Upare, M. Lee, D.W. Hwang, One-pot fructose conversion into 5-ethoxymethylfurfural using a sulfonated hydrophobic mesoporous organic polymer as a highly active and stable heterogeneous catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 5816–5826. <https://doi.org/10.1039/d1cy00883h>
- [31] J.C. Manayil, A.F. Lee, K. Wilson, Functionalized periodic mesoporous organosilicas: Tunable hydrophobic solid acids for biomass conversion. *Molecules*. 24 (2019). <https://doi.org/10.3390/molecules24020239>
- [32] Y. Yin, Y. Qi, C. Ma, W. Li, S. Luo, S. Liu, Efficient conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural using a bifunctional hydrophobic SBA-15 catalyst: The effects of hydrophobicity, morphology and acidity. *Fuel Processing Technology*. 245 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107752>
- [33] H. Guo, R. Higashiguchi, Y. Abe, R.L. Smith, Effective conversion of fructose to 5-ethoxymethylfurfural with brønsted acid site (S/Cl)-functional carbon catalysts. *Journal of Biores. and Bioprod.* 7 (2022) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.11.001>
- [34] P. Yan, M. Xia, S. Chen, W. Han, H. Wang, W. Zhu, Unlocking biomass energy: Continuous high-yield production of 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chemistry*. 22 (2020) 5274–5284. <https://doi.org/10.1039/d0gc01446j>
- [35] P. Chen, A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, N. Mimura, Efficient continuous dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in ternary solvent system. *Fuel*. 334 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126632>
- [36] S. Souzanchi, L. Nazari, K.T. Venkateswara Rao, Z. Yuan, Z. Tan, C. Charles Xu, Catalytic dehydration of glucose to 5-HMF using heterogeneous solid catalysts in a biphasic

- continuous-flow tubular reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 101 (2021) 214–226. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.010>
- [37] O.H. Pardo Cuervo, S.P. Simeonov, A.F. Peixoto, M.D. Popova, H.I. Lazarova, G.P. Romanelli, J.J. Martínez, C. Freire, C.A.M. Afonso, Efficient Continuous Production of the Biofuel Additive 5-(*t*-Butoxymethyl) Furfural from 5-Hydroxymethylfurfural. *Energy Technology*. 7 (2019). <https://doi.org/10.1002/ente.201900780>
- [38] J.D. Lewis, S. Van de Vyver, A.J. Crisci, W.R. Gunther, V.K. Michaelis, R.G. Griffin, Y. Roman-Leshkov, A continuous flow strategy for the coupled transfer hydrogenation and etherification of 5HMF using Lewis acid zeolites. *ChemSusChem*. 7 (2014) 2255–2265. <http://doi.org/10.1002/cssc.201402100>



---

# CAPÍTULO VI

ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS COMPARACIÓN DE SILICES MESOPOROSAS,  
MODELADO CINÉTICO Y PROCESAMIENTO DE BIOMASA REAL.



## INDICE DE CONTENIDO

6.1 Efecto de las propiedades de los sólidos ácidos MCM-41, SBA-15, KIT-6 y FDU-12 sobre el desempeño catalítico .....	239
6.1.1 Comparación de las propiedades texturales y ácidas .....	239
6.1.2 Comportamiento catalítico en función de la densidad ácida y el régimen de operación del sistema de reacción .....	241
6.1.2.1 Rendimiento a EMF en función de la densidad ácida.....	241
6.1.2.2 Producción de EMF a partir de fructosa en reactor <i>batch</i> .....	245
6.1.2.3 Producción de EMF en reactor de flujo continuo a partir de fructosa .....	245
6.2 Modelado cinético producción de EMF desde fructosa.....	247
6.2.1 Estudio cinético y modelado para las sílices SBA-15, KIT-6 y FDU-12. ....	247
6.2.1.1 Parámetros cinéticos SBA-15 y FDU-12 .....	253
6.2.1.2 Parámetros cinéticos, KIT-6, FDU-12 y sus análogos hidrofóbicos.....	263
6.3 Conclusiones parciales, comparación de SMO's en función de la densidad ácida y parámetros cinéticos.....	268
6.4 Estudio preliminar de valorización de hidrolizados de biomasa real.....	270
6.4.1 Hidrólisis enzimática de la fécula de batata .....	270
6.4.2 Isomerización de glucosa en reactor <i>batch</i> con resinas de intercambio.....	272
6.4.3 Producción de EMF en reactor <i>batch</i> con SBA-15 y FDU-12.....	274
6.4.4 Recomendaciones y estrategias a futuro .....	276

## INDICE DE FIGURAS

Figura 6.1 Propiedades ácidas de los mejores catalizadores con mayor $Y_{EMF}$ .....	240
Figura 6.2 Rendimiento hacia EMF en función de la densidad de sitios ácidos .....	242
Figura 6.3 Camino de reacción propuesto, producción de EMF a partir de fructosa [9].....	247
Figura 6.4 Perfiles de concentración vs tiempo experimentales y calculados, para los catalizadores S10(C2) y F15(C2) .....	260
Figura 6.5 Gráficas de Arrhenius para SBA-15 y FDU-12 .....	261
Figura 6.6 Perfiles de concentración vs tiempo calculados para F15(C2), K10(C2) y sus análogos hidrofóbicos .....	265
Figura 6.7 Isomerización del jarabe, Conversión de glucosa, rendimiento y selectividad a fructosa.....	273
Figura 6.8 Proceso de integrado de hidrolisis, isomerización y fraccionamiento glucosa/fructosa.....	277

## INDICE DE TABLAS

Tabla 6.1 Propiedades estructurales y texturales de los mejores catalizadores respecto al $Y_{EMF}$ .....	239
Tabla 6.2 Conversión de fructosa, Producción, rendimiento y producción de EMF en reactor batch .....	245
Tabla 6.3 Alimentación y conversión de fructosa, Producción, rendimiento y selectividad a EMF en RFC.....	245
Tabla 6.4 Evaluación del criterio de Weisz-Prater (Difusión interna en reactor continuo) ...	253
Tabla 6.5 Parámetros estadísticos mostrando la simplificación de modelos para el catalizador S10(C2) a 140°C.....	254
Tabla 6.6 Comparación de modelos por pares considerando el $\Delta BIC$ para el catalizador S10(C2) a 130, 140 y 150°C .....	255
Tabla 6.7 Constantes de velocidad para el catalizador $SO_3H$ -SBA-15 .....	256
Tabla 6.8 Constantes de velocidad para el catalizador $SO_3H$ -FDU-12.....	257
Tabla 6.9 Energías de activación para los catalizadores $SO_3H$ -SBA-15 y $SO_3H$ -FDU-12.....	260
Tabla 6.10 Constantes de velocidad para los catalizadores $SO_3H$ -FDU-12 y $SO_3H$ -KIT-6 y sus análogos hidrofóbicos .....	264
Tabla 6.11 TOF aparente a velocidades iniciales para las SMO funcionalizadas F15(C2), K10(C2) y modificadas con grupos hidrofóbicos, F15(C2)HF y K10(C2)HF.....	267
Tabla 6.12 Caracterización de los hidrolizados obtenidos, concentración de carbohidratos y oligómeros.....	271

Tabla 6.13 Características del jarabe empleado como alimentación a la reacción de isomerización.....	272
Tabla 6.14 Características de los productos obtenidos luego de la reacción de isomerización.....	274
Tabla 6.15 Eterificación del jarabe isomerizado, Conversión de fructosa, rendimiento a productos líquidos y selectividad a EMF empleando los catalizadores SBA-15 y FDU-12 funcionalizados .....	275



En este capítulo se agrupan tres estudios complementarios necesarios para el futuro escalado de un sistema catalítico. El primero pretende encontrar una correlación entre las propiedades estructurales, texturales y ácidas de las SMO funcionalizadas y su comportamiento en reactor *batch* y en reactor continuo. El segundo presenta un estudio cinético preliminar con los catalizadores más eficientes, determinando constantes de velocidad, energías de activación y TOF en función de las velocidades iniciales. El tercero explora el comportamiento de los catalizadores más promisorios frente a hidrolizados reales de biomasa.

### 6.1 Efecto de las propiedades de los sólidos ácidos MCM-41, SBA-15, KIT-6 y FDU-12 sobre el desempeño catalítico

Para el primer análisis se recopilan los resultados obtenidos en reacción para la producción de EMF en reactor *batch*, empleando los sólidos mesoporosos funcionalizados MCM-41, SBA-15, KIT-6 y FDU-12, para comparar el desempeño catalítico en función de sus propiedades estructurales, texturales y ácidas. Luego, se compara la producción de EMF obtenida con los catalizadores SBA-15 y FDU-12 en el sistema de reacción continuo bajo las mejores condiciones de reacción identificadas.

#### 6.1.1 Comparación de las propiedades texturales y ácidas

Según se ha mostrado en capítulos IV y V, los catalizadores mesoporosos ordenados empleados en este trabajo, muestran propiedades estructurales, texturales y ácidas que condicionan fuertemente el comportamiento catalítico. A fines comparativos, en la Tabla 6.1 se resumen las propiedades estructurales, texturales y en la Figura 6.1 las propiedades ácidas de los sólidos seleccionados por ofrecer el mayor rendimiento a EMF de las series estudiadas. El catalizador MCM-41 (M15(C2)) exhibe un área específica muy elevada alrededor de 1100-1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y diámetros de poro muy estrecho de 2.4 nm. Estos canales tan estrechos limitan la difusión de moléculas voluminosas [1]. En contraste las sílices mesoporosas SBA-15 (S10(C2)), KIT-6 (K10(C2)) y FDU-12 (F15(C2)) tienen áreas específicas alrededor de 630-720 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y diámetros de poros de mayor tamaño, alrededor de 6.5 a 15.5 nm, facilitando la difusión y el acceso de los reactivos a los sitios ácidos al interior de los canales [2].

Tabla 6.1 Propiedades estructurales y texturales de los mejores catalizadores respecto al  $Y_{EMF}$

Catalizador	Geometría	Simetría	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)
M15(C2)	2D	<i>P6mm</i>	1146	0.54	2.4
S10(C2)			632	1.15	9.5
K10(C2)	3D	<i>Ia3d</i>	665	0.92	6.5
F15(C2)		<i>Fm6m</i>	720	0.72	15.5

Si bien la acidez por gramo de catalizador es elevada para el catalizador M15(C2), cuando se normaliza por unidad de área presentan valores relativamente bajos de densidad ácida en comparación con los catalizadores S10(C2) y F15(C2). Con respecto al catalizador K10(C2), este material se caracterizó por poseer la menor acidez entre los mejores catalizadores, y al tener un área de  $665 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  similar al resto de los catalizadores evaluados ofrece menor densidad de sitios ácidos. Adicionalmente, considerando que los materiales M15(C2) y K10(C2) tienen el menor volumen y distribución de diámetro de poros, entonces es posible que exista un compromiso entre accesibilidad y confinamiento de sitios ácidos [3]. Por el contrario, los catalizadores SBA-15 (S10(C2)) y FDU-12 (F15(C2)) a pesar de ser soportes con distinta geometría entre sí, son materiales que tienen una estructura porosa bien ordenada con tamaños de poros adecuados (alrededor de 9.5 y 15.4 nm) y ofrecen una densidad de sitios ácidos superior, indicando mayor distribución de sitios ácidos por unidad de área y en consecuencia mayor disponibilidad según la accesibilidad característica de las estructuras [4].

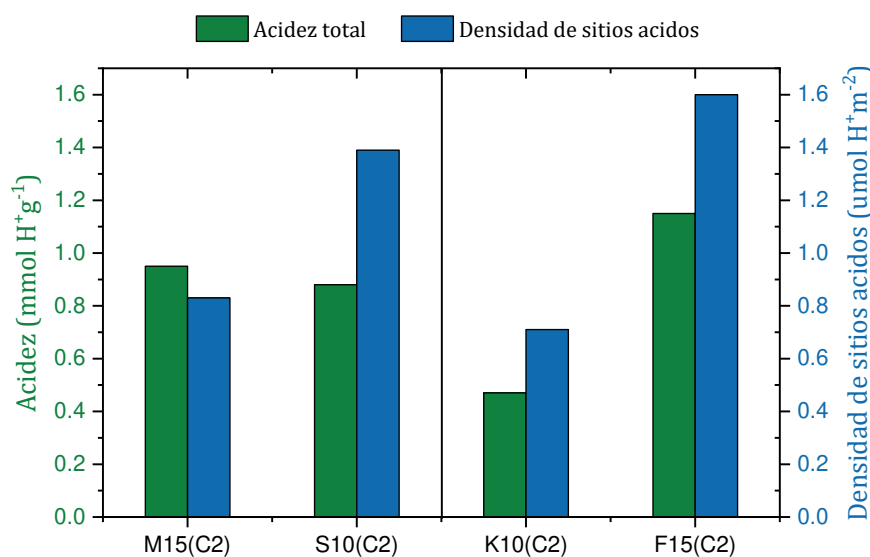


Figura 6.1 Propiedades ácidas de los mejores catalizadores con mayor  $Y_{EMF}$

Para concluir el análisis se observa que el catalizador F15(C2) tiene mayor densidad de sitios ácidos que el catalizador S10(C2), sugiriendo que la estructura porosa 3D del catalizador tipo FDU-12 favorece la distribución uniforme de sitios y mejora la accesibilidad considerablemente [5,6]. Explicando porque la disposición relativa y la densidad de sitios favorece las reacciones de deshidratación de la fructosa y la eterificación del HMF para producir EMF, evitando las rutas de descomposición de intermediarios o la transformación de productos secundarios que disminuyen el rendimiento hacia el EMF [7].

## 6.1.2 Comportamiento catalítico en función de la densidad ácida y el régimen de operación del sistema de reacción

### 6.1.2.1 Rendimiento a EMF en función de la densidad ácida

Esta discusión se realiza considerando los resultados obtenidos y presentados anteriormente en reactor *batch* empleando las sílices mesoporosas funcionalizadas MCM-41 y SBA-15 (capítulo IV), y las sílices KIT-6 y FDU-12 (capítulo V) y se basa en la comparación del desempeño catalítico para la producción de EMF en función de las propiedades texturales de materiales con geometría similar, en esta sección se muestra una comparación general de todos los materiales mesoporosos utilizados analizando el efecto de la distribución de sitios ácidos en distintas geometrías sobre el desempeño catalítico como extensión de la discusión de resultados. Al igual que en los capítulos anteriores, se utilizó la nomenclatura S, M, K y F para los materiales SBA-15, MCM-41, KIT-6 y FDU-12, respectivamente, los valores de 10 o 15 representan la relación S/Si (%mol) para cada material. Un punto clave para la comparación es el método de síntesis; en esta sección se comparan materiales sintetizados por co-condensación que consiste en la incorporación de grupos mercaptopropil y oxidación a grupos sulfónicos durante la formación de la estructura de la sílice (método C2) [8,9].

En la Figura 6.2 se muestran los rendimientos a EMF para los catalizadores seleccionados en función de la densidad de sitios ácidos y se puede observar que los mejores rendimientos a EMF se obtienen con los catalizadores S10(C2) y F15(C2). Estos sólidos definen un intervalo de densidad de sitios ácidos entre 1.4 y 1.6 mmol H<sup>+</sup> m<sup>-2</sup>, lo cual representa un resultado significativo, demostrando que existe un valor óptimo de distribución de sitios ácidos, el cual es modulado por la estructura de la sílice [4], de tal manera que el resto de los catalizadores que poseen densidad de sitios ácidos por encima o por debajo de ese intervalo exhiben rendimientos inferiores mostrando que mayor área específica y acidez no necesariamente implican mayor rendimiento hacia EMF [10]. Las topologías de las estructuras porosas evaluadas están bien diferenciadas entre sí. Los sólidos MCM-41 y SBA-15 poseen canales cilíndricos largos y uniformes con orientación bidimensional, mientras que los sólidos tipo KIT-6 y FDU-12 poseen canales porosos cilíndricos interconectados o sistemas de poros y cajas interconectados con orientación tridimensional; los resultados claramente muestran que la estructura puede modular la distribución efectiva de sitios ácidos y tener influencia sobre la ubicación de sitios ácidos y por lo tanto tendrán diferencias relacionadas a la accesibilidad de los mismos, por lo tanto se considera que la geometría es un parámetro muy influyente en el

desempeño catalítico del material funcionalizado, estableciendo el rol combinado entre acidez y accesibilidad sobre el rendimiento y la selectividad hacia el EMF [11–13].

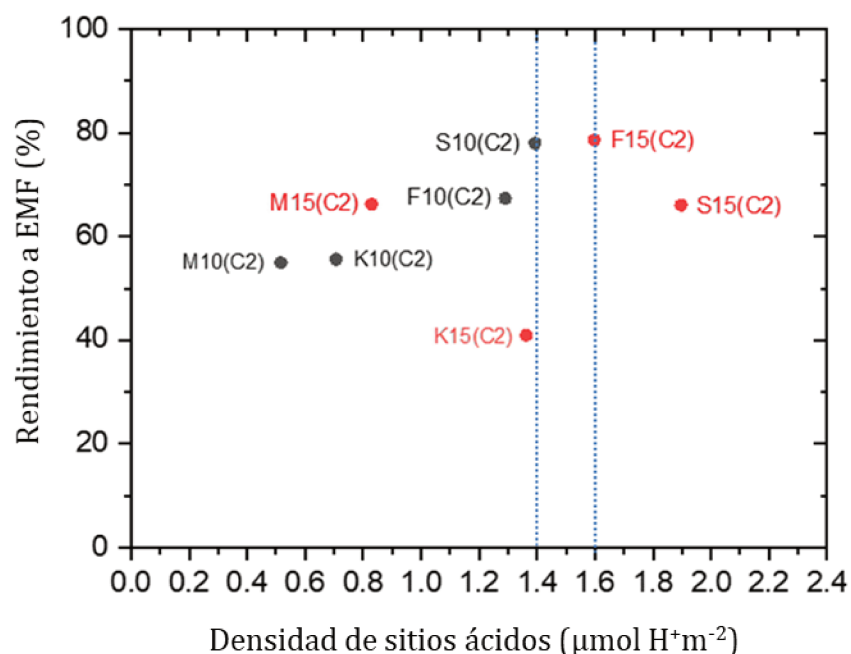


Figura 6.2 Rendimiento hacia EMF en función de la densidad de sitios ácidos

La optimización del rendimiento hacia EMF está relacionada con el desarrollo y evaluación de las sílices porosas ordenadas de tal manera que se establece una clara relación entre la densidad ácida por unidad de área y la geometría del material que determina la accesibilidad [4]. El hecho de que exista un intervalo de densidad de sitios ácidos, en donde diferentes materiales con diferente contenido de grupos sulfónicos SBA-15 (S/Si = 10%) y FDU-12 (S/Si = 15%) alcancen rendimientos similares refleja que cierta disponibilidad de sitios ácidos superficiales es necesaria y suficiente para promover la eterificación de HMF sin promover reacciones secundarias que provocan pérdida de rendimiento por la degradación de intermediarios y productos de reacción [14,15]. Fuera de ese intervalo óptimo de densidad de sitios ácidos, la limitación es netamente de accesibilidad, bien sea por exceso de acidez como lo es el caso del catalizador S15(C2), o por problemas de distribución, accesibilidad y disponibilidad de sitios ácidos como es el caso de los catalizadores M10(C2), K10(C2), M15(C2), F10(C2) y K15(C2). Según los resultados detallados en los capítulos IV y V, estos catalizadores promueven reacciones de hidratación y producción de huminas, disminuyendo el rendimiento a las reacciones deseadas, debido a la pobre distribución de sitios ácidos y se justifica este comportamiento por la influencia del método de síntesis que de manera general

al ser de co-condensación con oxidación simultánea puede generar encapsulamiento de especies activas y el bloqueo de poros por la funcionalización durante la síntesis [9].

La naturaleza estructural de cada sílice mesoporosa evaluada explica también el comportamiento observado, a pesar de tener elevada área específica y mayor contenido de azufre presentan menor densidad de sitios ácidos, esto se puede atribuir netamente a la accesibilidad, por ejemplo, en los canales estrechos de los materiales tipo MCM-41, teóricamente se requiere un incremento de la densidad ácida para compensar la restricción difusiva [16]. Los catalizadores KIT-6 y FDU-12 muestran comportamientos intermedios dependientes de la posible ubicación de los sitios ácidos en su estructura 3D con sistemas porosos interconectados; la FDU-12 con su red ordenada de canales y cajas interconectados tolera en mayor grado un elevado contenido de azufre [17,18], mientras que el sistema de poros interconectados de la KIT-6 es más susceptible a sufrir taponamientos que en consecuencia producen canales preferenciales en el sistema poroso. En este aspecto, existe una densidad efectiva accesible para cada material y esa accesibilidad implica mayor rendimiento.

Eventualmente este análisis implica el planteamiento de diseñar estrategias de caracterización y diseño de materiales, para comprender mejor el uso de la densidad ácida como descriptor de la acidez del sólido, se debe caracterizar por microscopía electrónica de barrido/transmisión, espectroscopia de rayos X por dispersión de energía y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (STEM-EDS y XPS) para obtener un mapeo de azufre, además, se deberían realizar perfiles de fuerza ácida por FTIR de piridina, estas caracterizaciones podrían permitir la normalización de resultados en función del *Turn over frequency (TOF)* donde se pueda normalizar la actividad por sitios accesibles [3,4], y tener una mejor idea de la ubicación y distribución de sitios ácidos en la estructura mesoporosa, ya que dos materiales con la misma relación S/Si presentarían comportamientos distintos, uno por ejemplo encapsula grupos funcionales dentro de la matriz o estructura silíceas y otro los dispone generando taponamiento en interconexiones críticas del sistema poroso. Por lo tanto, la optimización de la densidad ácida para cada topología parece ser el factor determinante para mejorar el desarrollo de materiales orientados a la obtención de EMF [19], considerando métodos de síntesis que permitan mantener la integridad estructural y una buena dispersión de sitios ácidos.

Desde la perspectiva de mecanismos de adsorción en superficie, la disposición relativa y la densidad de sitios explica porque algunos materiales favorecen rutas preferenciales de

transformación local y otras favorecen rutas que requieren adsorción de dos especies. Cuando los sitios están fuertemente concentrados o están aglomerados en regiones confinadas, aumenta la probabilidad de que una molécula adsorbida reaccione en múltiples pasos consecutivos sin desorberse y salir del entorno activo; esto favorece rutas secuenciales de reacción, en este caso podría ser la deshidratación de fructosa, al producir agua, esta queda cerca de las vecindades de los sitios activos y al estar confinados o aglomerados en consecuencia se favorece la formación de subproductos por hidratación o degradación [20], aumentando la producción de huminas por reacciones de condensación y polimerización. Por el contrario, en estructuras con poros más amplios que ofrecen mayor accesibilidad, la difusión de la fructosa, el HMF y el etanol es menos restrictiva [21-23]. En estos materiales una densidad ácida elevada implica una gran cantidad de sitios ácidos distribuidos por unidad de área y menor densidad ácida implica una menor cantidad de sitios por unidad de área, pero no se puede hacer distinción de la homogeneidad ni de la ubicación de los sitios, la ubicación en este estudio se relaciona con las características y la estructura de la sílice, y se extrapola en función de la accesibilidad.

Sin embargo, el comportamiento catalítico observado en las reacciones evaluadas permite inferir que cuando los sitios ácidos están muy separados entre sí, es probable que el mecanismo de reacción que ocurre sea característico de una cinética del tipo Eley-Rideal donde predomina la interacción adsorbato-sitio activo y una molécula no adsorbida, en este caso moléculas como la fructosa o el HMF estarían adsorbidas y el agua o el etanol reaccionarían con ellas desde el seno del fluido sin adsorberse [24]. Si los sitios ácidos están muy agrupados entre sí, la mayor concentración de sitios favorece la co-adsorción de varias especies reactivas en sitios cercanos como la fructosa, el HMF, el EMF, los demás subproductos, etc siguiendo una cinética de adsorción del tipo Langmuir-Hinshellwood el cual, dependiendo del entorno estructural, si los productos y otros subproductos reactivos pueden desorberse a una velocidad adecuada, se favorece la deshidratación y la eterificación. Entonces en los catalizadores evaluados una densidad ácida moderada-alta con una estructura porosa con buena accesibilidad sin muchos problemas de confinamiento puede promover la producción de EMF, por esa razón el catalizador F15(C2) combina buena relación entre conversión y selectividad en los ensayos catalíticos [25].

### 6.1.2.2 Producción de EMF a partir de fructosa en reactor *batch*

Los resultados obtenidos evaluando ambos catalizadores en reactor *batch* se reportan en la Tabla 6.2. Bajo las mismas condiciones de reacción, ambos catalizadores alcanzan conversiones elevadas cercanas al 99%, sin embargo, a pesar de que el catalizador S10(C2) presenta menor conversión, muestra mayor desempeño en términos de rendimiento y selectividad a EMF.

Tabla 6.2 Conversión de fructosa, Producción, rendimiento y producción de EMF en reactor *batch*

Catalizador	Relación Fructosa/Cat ( $\text{g}_{\text{Fru}} \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$ )	Tiempo (h)	$X_{\text{F}}$ (%)	$Y_{\text{EMF}}$ (%)	$S_{\text{EMF}}$ (%)	Prod EMF/Fructosa alim ( $\text{g}_{\text{EMF}} \text{g}_{\text{Fru}}^{-1}$ )
S10(C2)	4.5	3	96.9	80.6	83.2	0.69
F15(C2)			98.7	78.0	79.0	0.67

En comparación, ambos catalizadores ofrecen una productividad similar alrededor de  $0.7 \text{ g}_{\text{EMF}} \text{ g}_{\text{Fru}}^{-1}$ , el comportamiento observado en el reactor *batch* demuestra que ambos catalizadores son efectivos para la producción de EMF; sin embargo, el catalizador S10(C2) favorece la formación selectiva de EMF minimizando la formación de subproductos. Es probable que los canales unidimensionales del catalizador S10(C2), junto con su sistema de interconexión de poros, proporcionen un mejor equilibrio entre acidez y propiedades texturales, favoreciendo una mayor selectividad a EMF. En contraste, la estructura tridimensional de canales y cavidades interconectadas del catalizador F15(C2) podría generar un mayor tiempo de residencia de los intermediarios reactivos dentro de la red porosa. Si bien esto puede contribuir a alcanzar mayores conversiones, también incrementa la probabilidad de reacciones secundarias y procesos de degradación, afectando el rendimiento final a EMF.

### 6.1.2.3 Producción de EMF en reactor de flujo continuo a partir de fructosa

En régimen de operación continuo bajo las mismas condiciones de operación, ambos materiales muestran conversión elevada, tal como se muestra en la Tabla 6.3, el catalizador F15(C2) muestra una conversión de 90%, mientras que el catalizador S10(C2) solo produjo un 85% de conversión. Además, se observa que los rendimientos y la producción de EMF alcanzados para ambos materiales son similares alrededor de 69% y  $0.7 \text{ g}_{\text{EMF}} \text{ g}_{\text{Fru}}^{-1}$ , mientras que la selectividad hacia EMF resulta ser ligeramente mayor para el catalizador S10(C2).

Tabla 6.3 Alimentación y conversión de fructosa, Producción, rendimiento y selectividad a EMF en RFC

Catalizador	Relación Fructosa/Cat ( $\text{g}_{\text{FRU}} \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$ )	Tiempo (h)	$X_{\text{F}}$ (%)	$Y_{\text{EMF}}$ (%)	$S_{\text{EMF}}$ (%)	Prod EMF/Fructosa alim ( $\text{g}_{\text{EMF}} \text{g}_{\text{Fru}}^{-1}$ )
S10(C2)	3.3	1	85.0	69.7	82.0	0.70
F15(C2)			90.0	69.3	77.0	0.67

Estos resultados presentan cierta similitud con los resultados obtenidos empleando el reactor *batch*, esto implica que ambos catalizadores muestran un comportamiento reproducible y coherente. Aunque la producción específica expresada como gramos de EMF producidos por gramos de fructosa alimentados resulta comparable entre ambos catalizadores, y además, en reactor *batch* se obtienen menores conversiones y rendimientos; la modalidad de operación cambia la interpretación de los resultados, ya que en reactor *batch* se alcanza esa producción específica en un ciclo de tres horas de duración (además del tiempo muerto de carga, descarga y preparación), por lo que la productividad por hora se reduciría considerablemente a valores alrededor de  $0.23 \text{ g}_{\text{EMF}} \text{ g}_{\text{Fru}}^{-1}$ , mientras que en el reactor continuo la producción específica se mantiene constante de manera sostenida a  $0.7 \text{ g}_{\text{EMF}} \text{ g}_{\text{Fru}}^{-1}$  por hora, por lo que se traduce en mayor productividad en función del tiempo [25].

La operación en continuo es una buena aproximación para la optimización de variables orientando los resultados obtenidos a un posible escalado. Este tipo de sistemas facilita la producción uniforme con un mejor control del tiempo de residencia, sin embargo, tal como se observó en el capítulo V durante la prueba de estabilidad del catalizador F15(C2), la actividad se ve afectada por fenómenos de desactivación, generalmente asociados a la formación de huminas, pero se estabiliza luego de 16 h de operación y se mantiene constante en valores aceptables de conversión de fructosa y rendimiento a EMF.

## 6.2 Modelado cinético producción de EMF desde fructosa

En esta sección, se muestra el planteamiento del modelado y los parámetros cinéticos correspondientes a los catalizadores S10(C2) y F15(C2). El estudio muestra la evolución temporal de intermediarios y productos, así como constantes cinéticas y energías de activación. Estos resultados comprenden una caracterización fisicoquímica relevante para el estudio catalítico orientado al escalado, ya que es indispensable disponer de una cinética aparente confiable para diseñar o dimensionar reactores. Adicionalmente, se muestran las constantes cinéticas de los catalizadores K10(C2), F15(C2) y sus análogos hidrofóbicos, con la finalidad de extender la discusión propuesta en el capítulo V, orientada hacia el efecto de la hidrofobicidad sobre el rendimiento a EMF. Las constantes cinéticas aparentes permiten estudiar la competencia entre las reacciones involucradas. Además, permiten identificar los pasos determinantes de la velocidad de reacción global para comprender el efecto de las propiedades de los materiales evaluados sobre su desempeño catalítico.

### 6.2.1 Estudio cinético y modelado para las sílices SBA-15, KIT-6 y FDU-12.

Según la bibliografía reportada, el mecanismo de producción de EMF por eterificación de HMF empleando fructosa como reactivo, comprende un conjunto de reacciones secuenciales y en paralelo. A continuación, se muestra en la Figura 6.3, una adaptación del camino de reacción propuesto en el Esquema 5.1 del capítulo V, enumerando las constantes cinéticas para cada etapa de reacción involucrada en la producción de EMF desde fructosa.

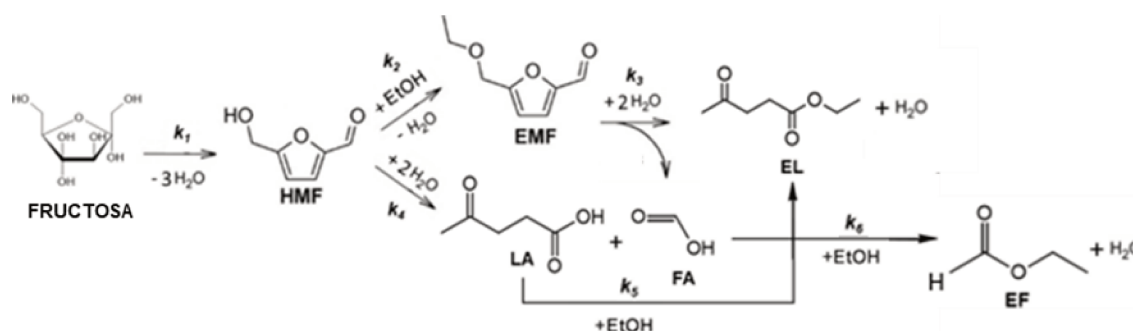
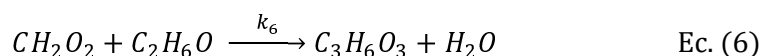
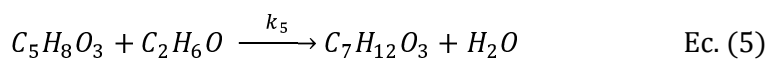
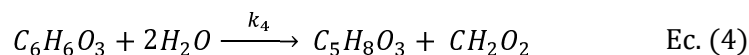
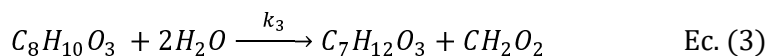
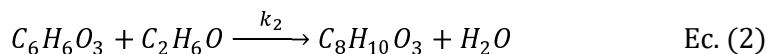
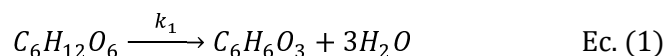


Figura 6.3 Camino de reacción propuesto, producción de EMF a partir de fructosa [9]

Como bien se ha estudiado, durante el desarrollo de esta memoria de tesis, el paso inicial de la reacción comprende la deshidratación de fructosa. En esta etapa la molécula de fructosa adsorbida sufre tres deshidrataciones consecutivas por una secuencia de protonaciones y pierde tres moléculas de H<sub>2</sub>O, cada eliminación de agua está promovida por la capacidad del sitio ácido para estabilizar cargas en la molécula, y finalmente tras la pérdida de

agua se forma la molécula de HMF [26-28]. Luego de la formación del HMF, la reacción continúa con la protonación del grupo hidroxilo del HMF adsorbido sobre el sitio ácido favoreciendo la formación de un intermediario activado en la posición CH<sub>2</sub>-OH, este intermediario se estabiliza por resonancia con el anillo furánico y luego, se produce un ataque nucleofílico con el etanol presente en el medio de reacción formando el éter mediante un mecanismo S<sub>N</sub>2 donde la protonación y el desplazamiento del -OH del etanol ocurren simultáneamente formando un compuesto adsorbido estabilizado. Finalmente ocurre la desprotonación de este compuesto adsorbido, se desorbe en forma de EMF y, en consecuencia, se libera el sitio catalítico [29-31].

Durante la reacción pueden ocurrir rutas paralelas a las reacciones deseadas en competencia relacionadas con la descomposición de productos; la principal es la hidratación del HMF que produce ácido levulínico y fórmico, también puede ocurrir la hidratación del EMF que produce etil levulinato y ácido fórmico [32]. Además, pueden ocurrir reacciones de polimerización y condensación que degradan los carbohidratos y los derivados furánicos a huminas. En este mecanismo existen reacciones en equilibrio, donde la reversibilidad del sistema va a depender de la concentración del alcohol, la fuerza de los sitios ácidos y la capacidad del sistema catalítico para eliminar agua, sin embargo, el exceso de etanol favorece la eterificación del HMF disminuyendo el desplazamiento del equilibrio hacia las reacciones de hidratación del HMF. A continuación, se presentan las ecuaciones químicas relacionadas al mecanismo de reacción descrito anteriormente (Ecuaciones 1-6).



Fructosa: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 5-hidroximetilfurfural: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 5-etoximetilfurfural: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>,  
Ácido levulínico: C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Etil levulinato: C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Ácido fórmico: CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Etil formiato: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

Para plantear el modelo cinético se adoptaron las siguientes suposiciones. El sistema se modeló mediante un enfoque pseudohomogéneo en un reactor *batch* isotérmico y perfectamente agitado, con el catalizador sólido en suspensión. Bajo este enfoque, las velocidades de reacción se expresan en función de las concentraciones de las especies en fase líquida, sin considerar de forma explícita fenómenos de adsorción, coberturas superficiales, ni balances que diferencien transferencias entre la fase sólida y la fase líquida. [22,33].

Se asume que no existen gradientes macroscópicos de concentración ni temperatura, y que los efectos de transferencia de masa externa e interna son despreciables, de modo que las concentraciones en el entorno de los sitios activos son representativas de las concentraciones en el seno del fluido. En consecuencia, las constantes cinéticas se interpretan como constantes aparentes que pueden incluir contribuciones asociadas a fenómenos de adsorción y accesibilidad a los sitios activos.

Adicionalmente, se considera que las reacciones son de primer orden respecto a las moléculas orgánicas, que todas las reacciones son unidireccionales, no se incluyen términos de inhibición que involucren constantes de adsorción de reactivos o productos, y que no hay desactivación del catalizador durante los ensayos bajo las condiciones de operación elegidas

Basado en el modelo pseudohomogéneo y los caminos posibles de reacción, se plantea el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que describe el modelo (Ecuaciones 7-13), En cada ecuación las concentraciones  $C_i$  están expresadas en unidades de ( $\text{mol L}^{-1}$ ), la variable  $t$  corresponde al tiempo (min) y las constantes cinéticas  $k_i$  están expresadas en ( $\text{min}^{-1}$ )

$$\frac{dC_F}{dt} = -k_1 C_F \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_1 C_F - (k_2 + k_4) C_{HMF} \quad \text{Ec. (8)}$$

$$\frac{dC_{EMF}}{dt} = k_2 C_{HMF} - k_3 C_{EMF} \quad \text{Ec. (9)}$$

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = k_4 C_{HMF} - k_5 C_{AL} \quad \text{Ec. (10)}$$

$$\frac{dC_{EL}}{dt} = k_3 C_{EMF} + k_5 C_{LA} \quad \text{Ec. (11)}$$

$$\frac{dC_{AF}}{dt} = k_3 C_{EMF} + k_4 C_{HMF} - k_6 C_{AF} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$\frac{dC_{EF}}{dt} = -k_6 C_{AF} \quad \text{Ec. (13)}$$

Además, para el sistema de ecuaciones se consideran las condiciones iniciales:

$$t = 0 \quad C_F = 0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ y } C_{HMF} = C_{EMF} = C_{AL} = C_{EL} = C_{AF} = C_{EF} = 0$$

Debido a la complejidad no lineal del sistema y la ausencia de solución analítica general, el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas se resolvió numéricamente. Los parámetros cinéticos  $k_i$  se ajustaron como el argumento de una función que minimiza la suma de cuadrados de los residuos (*SSE*) mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados.

$$SSE = \sum_{i,j} w_i * (C_{i,j \text{ exp}} - C_{i,j \text{ calc}})^2 \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde  $w_i$  corresponde a factores de ponderación asociados a la dispersión experimental de cada especie,  $C_{ij}$  Son las concentraciones experimentales y calculadas para cada especie  $i$  en cada instante de tiempo  $j$ .

Para evaluar la confiabilidad de los resultados se utilizaron los siguientes parámetros estadísticos: Error residual ( $\varepsilon_{ij}$ ), varianza residual estimada ( $\sigma^2$ ), desviación estándar residual ( $\sigma$ ) y error cuadrático medio (*RMSE*), donde  $n$  es el número de datos disponibles y  $p$  el número de parámetros a estimar, los estadísticos se determinan con las siguientes expresiones:

$$\varepsilon_{i,j} = C_{i,j \text{ exp}} - C_{i,j \text{ calc}} \quad \text{Ec. (15)}$$

$$\sigma^2 = (SSE/n - p) \quad \text{Ec. (16)}$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad \text{Ec. (17)}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} * SSE} \quad \text{Ec. (18)}$$

Para penalizar la complejidad del modelo y realizar un balance entre la calidad del ajuste y el número de parámetros se utilizan los criterios de información *AIC* (Akaike) y *BIC* (Bayesiano), los cuales se calculan con las expresiones:

$$AIC = n * \ln\left(\frac{SSE}{n}\right) + 2 * p \quad \text{Ec. (19)}$$

$$BIC = n * \ln\left(\frac{SSE}{n}\right) + p * \ln(n) \quad \text{Ec. (20)}$$

El criterio *AIC* estima la pérdida relativa de información asociada a un modelo, favoreciendo aquellos que describen adecuadamente los datos con un menor número posible de parámetros, mientras que el criterio *BIC* incorpora una penalización más severa por

complejidad, esta penalización es relevante cuando el número de datos es limitado. Para ambos criterios, valores mínimos indican un mejor compromiso entre complejidad, capacidad descriptiva e identificabilidad paramétrica. Además, se interpretaron diferencias significativas del  $\Delta BIC$  comparando modelos de tal manera que:

$\Delta BIC > 10$ , Evidencia muy fuerte para elegir un modelo.

$6 < \Delta BIC < 10$ , Evidencia fuerte para elegir un modelo.

$2 < \Delta BIC < 6$ , Evidencia positiva para elegir un modelo.

$\Delta BIC < 2$ , Evidencia negativa/débil para elegir el modelo.

Con el objetivo de evitar soluciones locales y asegurar la identificación del mínimo global de la función objetivo, el ajuste se realizó mediante una estrategia de condiciones iniciales aleatorias (*multistart*), ejecutando múltiples veces el algoritmo de mínimos cuadrados a partir de condiciones iniciales aleatorias dentro de rangos físicamente posibles. La solución final se seleccionó como aquella correspondiente al menor valor de la función objetivo (criterio  $\arg \min$ ) donde  $\hat{k}$  representa el vector de parámetros cinéticos  $k_i$  óptimos, que produce el menor valor de la suma de residuos al cuadrado.

$$\hat{k} = \underset{k}{\operatorname{arg\,min}} \operatorname{SSE}(k) \quad \text{Ec. (21)}$$

Dado el carácter no lineal del modelo cinético propuesto y la posible correlación entre los parámetros ajustados, la estimación de los intervalos de confianza mediante la aproximación clásica basada en la matriz de covarianza del Jacobiano resultó poco robusta, arrojando incertidumbres excesivamente amplias. Por esa razón, la estimación de la incertidumbre asociada a las constantes cinéticas se realizó mediante el procedimiento de *bootstrap* no paramétrico. El método consiste en generar conjuntos de datos sintéticos a partir del conjunto óptimo de parámetros  $\hat{k}$ , mediante la adición de ruido aleatorio a las concentraciones calculadas basado en una distribución normal  $N(0, \sigma_i)$  de media cero y desviación estándar igual a la dispersión experimental de cada especie de tal manera que.

$$C_{i,j}^{*b} = C_{i,j \text{ Calc}} + N(0, \sigma_i) \quad \text{Ec. (22)}$$

Luego para cada conjunto de datos sintético  $C_i^{*b}$ , el modelo es reajustado y se resuelve nuevamente obteniendo un nuevo vector de constantes recalculadas  $\hat{k}^{*b}$ .

$$\hat{k}^{*b} = \frac{\arg \min}{k} SSE^{*b}(k) \quad \text{Ec. (23)}$$

La repetición de este procedimiento para un número elevado de réplicas *bootstrap*  $\hat{k}^{*b} = (\hat{k}_1^{*b}, \hat{k}_2^{*b}, \dots)$ ,  $b = 1, \dots, B$ , permite obtener una distribución empírica de cada parámetro cinético, la cual refleja la variabilidad asociada a la dispersión experimental y a la estructura no lineal del modelo.

En este punto del procedimiento, el vector  $\hat{k}$  ya representa la mejor estimación puntual de los parámetros cinéticos y el conjunto de estimaciones  $\hat{k}_i^{*b}$  obtenidas se utilizan para caracterizar su incertidumbre. Por lo tanto, los intervalos de confianza del 95% ( $\alpha = 0.05$ ) para los parámetros cinéticos se estimaron mediante los percentiles de la distribución *bootstrap*, donde  $P_q$  representa el percentil  $q$  de la distribución empírica de las estimaciones obtenidas del parámetro  $k_i$  y se calculan con la ecuación 24.

$$IC_{95\%}(k_i) = \left[ P_{2.5}(\hat{k}_i^{*b}), P_{97.5}(\hat{k}_i^{*b}) \right] \quad \text{Ec. (24)}$$

Para el cálculo de las energías de activación se utilizaron los valores de las constantes cinéticas obtenidas a diferentes temperaturas y se graficó  $\ln(k_i)$  en función de  $1/T$ , donde  $T$  es la temperatura absoluta de reacción. De tal manera que linealizando la ecuación de Arrhenius (ecuación 25) se obtiene la energía de activación como la pendiente de la recta obtenida gráficamente, cuya expresión se muestra en la ecuación 26.

$$k_i = A \times \exp^{-Ea/R \times T} \quad \text{Ec. (25)}$$

$$\ln(k_i) = \ln(A) - \frac{1}{T} \frac{Ea_i}{R} \quad \text{Ec. (26)}$$

Finalmente, para identificar el modelo capaz de describir adecuadamente el sistema, se propuso una estrategia de reducción de parámetros, partiendo de un modelo cinético general que incluye todas las rutas de reacción propuestas ( $k_1$ - $k_5$ ) y luego se evaluaron versiones simplificadas del esquema cinético mediante la eliminación progresiva de parámetros  $k_i$  estadísticamente no significativos. La selección definitiva del modelo se basó evaluando el compromiso entre capacidad descriptiva e identificabilidad paramétrica considerando simultáneamente la calidad del ajuste ( $SSE, \sigma^2$ ), penalización por complejidad (AIC, BIC), significancia estadística (IC) y la interpretación fisicoquímica de los parámetros cinéticos.

La validez de los parámetros cinéticos obtenidos en el reactor *batch*, se verificó aplicando el criterio de Weisz-Prater para cada catalizador empleado. La metodología y las consideraciones para el cálculo del  $C_{WP}$  se muestran en el capítulo II, en la sección 2.5.3.3 de la metodología experimental. En la Tabla 6.4 se muestran los valores obtenidos de  $C_{WP}$ , en la que se observan resultados en orden de magnitud alrededor de  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$ , entonces, como  $C_{WP} \ll 0.03$ , se considera que no existen problemas difusionales de transferencia intrapartícula y que la reacción química es la etapa controlante del proceso. En conclusión, el modelado refleja adecuadamente la actividad catalítica aparente de cada sólido bajo las condiciones evaluadas.

Tabla 6.4 Evaluación del criterio de Weisz-Prater (Difusión interna en reactor continuo)

Catalizador		Temperatura (°C)	$C_{WP}$ (adim)
SBA15	S10(C2)	130	1.51E-03
		140	4.95E-03
		150	4.55E-03
FDU-12	F15(C2)	130	2.54E-04
		140	4.29E-04
		150	6.64E-03
	F15(C2)HF		2.17E-03
KIT-6	K10(C2)	140	8.22E-04
	K10(C2)HF		1.33E-03

### 6.2.1.1 Parámetros cinéticos SBA-15 y FDU-12

El modelo cinético fue propuesto inicialmente en función de las especies químicas detectadas por HPLC. Sin embargo, la evaluación estadística mediante criterios de información y análisis de intervalos de confianza indica que el modelo completo está sobredimensionado. Los datos experimentales disponibles no contienen información suficiente para identificar simultáneamente de manera robusta todos los parámetros cinéticos. Como primera reducción del modelo, no se consideró el parámetro  $k_6$  para el ajuste debido a la baja concentración de EF en los productos de reacción.

Con la implementación de la estrategia de reducción progresiva del modelo, evaluando combinaciones parciales de parámetros. Los resultados muestran que los datos experimentales contienen información suficiente para describir de manera confiable las reacciones principales del sistema, asociadas a  $k_1$  y  $k_2$ , mientras que las rutas secundarias no pueden ser identificadas simultáneamente sin comprometer la estabilidad del ajuste. Las reacciones de deshidratación de fructosa y eterificación de HMF dominan la cinética global, sus constantes asociadas

presentan intervalos de confianza estrechos y conducen a energías de activación con sentido fisicoquímico coherente, por lo tanto, se considera que están bien condicionadas por el modelo.

Si bien los parámetros  $k_3$ ,  $k_4$  y  $k_5$ , no pueden identificarse de forma robusta en forma conjunta, el análisis de modelos reducidos revela que ciertas rutas secundarias adquieren relevancia dependiendo del catalizador empleado. Por ej., para el catalizador SBA-15 el modelo con  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_4$  muestra un buen ajuste, mientras que para el catalizador FDU-12 se destaca la contribución de  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ . A pesar de que los modelos de tres parámetros, están penalizados por una mayor complejidad, permiten una mejor representación de las rutas secundarias de reacción y aportan información relevante sobre la selectividad. Dado que los parámetros estimados presentan valores físicamente consistentes y una incertidumbre acotada, el modelo de tres parámetros fue considerado adecuado para analizar el comportamiento del sistema.

Un ejemplo de la aplicación de la estrategia de reducción del modelo cinético mediante el análisis estadístico se muestra a continuación. En la Tabla 6.5 se resumen todos los parámetros estadísticos obtenidos para el catalizador S10(C2) a 140 °C, los resultados permiten visualizar cómo la simplificación progresiva conduce al modelo de tres parámetros. La caracterización estadística del modelo (1) ( $k_1$ - $k_5$ ) muestra que al reducir progresivamente el número de parámetros se produce una disminución de los errores residuales indicando mejoras significativas en el ajuste. Es decir, los resultados muestran que el modelo (6) ( $k_1$  y  $k_2$ ) presenta la menor suma de errores al cuadrado (SSE), menor error cuadrático medio (RMSE) y menor desviación residual ( $\sigma$ ), además, alcanza valores de AIC y BIC inferiores sugiriendo que es el mejor ajuste de las opciones evaluadas. Sin embargo, es interesante observar que los modelos (4) ( $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ ) y (5) ( $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_4$ ) muestran parámetros estadísticos en el mismo orden de magnitud que el modelo (6) y valores de BIC relativamente similares. Por lo tanto, según los valores de BIC los modelos (4), (5) y (6) son los más probables y se pueden ordenar de mayor a menor en función de la probabilidad tal que:  $BIC_6 > BIC_4 > BIC_5$ .

Tabla 6.5 Parámetros estadísticos mostrando la simplificación de modelos para el catalizador S10(C2) a 140°C

#	Modelo	SSE	RMSE	$\sigma$	$\sigma^2$	AIC	BIC
1	$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$	2.13E-02	1.80E-02	1.87E-02	3.50E-04	-521	-510
2	$k_1, k_2, k_3, k_4$	1.18E-02	1.34E-02	1.38E-02	1.90E-04	-562	-553
3	$k_1, k_2, k_4, k_5$	2.24E-02	1.84E-02	1.90E-02	3.61E-04	-519	-511
4	$k_1, k_2, k_3$	4.30E-03	8.07E-03	8.26E-03	6.82E-05	-630	-624
5	$k_1, k_2, k_4$	6.23E-03	9.71E-03	9.94E-03	9.89E-05	-606	-599
6	$k_1, k_2$	3.12E-03	6.87E-03	6.98E-03	4.87E-05	-653	-649

El análisis estadístico mediante el criterio de información bayesiano (BIC), permite comparar los modelos calculando el  $\Delta\text{BIC}$ , además, el estudio se puede extender considerando todas las temperaturas evaluadas. Comparando los modelos (1 y 6) tal como se muestra en la Tabla 6.6, se observan valores de;  $\Delta\text{BIC}_{130^\circ\text{C}} = 21.7$ ,  $\Delta\text{BIC}_{140^\circ\text{C}} = 139.5$  y  $\Delta\text{BIC}_{150^\circ\text{C}} = 40.3$ . Estos valores de  $\Delta\text{BIC} \gg 10$ , sugieren una evidencia favorable muy fuerte para simplificar el modelo (1) y elegir el modelo (6), estos resultados confirman que las reacciones de deshidratación y eterificación asociadas a  $k_1$  y  $k_2$  son identificables de manera robusta con el conjunto de datos a través del modelo más reducido. De la misma manera, calculando los  $\Delta\text{BIC}$  para comparar los modelos (1 y 4) y luego (1 y 5), los resultados  $\Delta\text{BIC} \gg 10$ , también muestran evidencia muy fuerte de la simplificación del modelo (1), justificando la posible elección de los modelos (4) y (5). Así, los modelos más probables ordenados según el  $\Delta\text{BIC}$  serían los modelos (6) > (4) > (5).

Tabla 6.6 Comparación de modelos por pares considerando el  $\Delta\text{BIC}$  para el catalizador S10(C2) a 130, 140 y 150°C

Comparación de modelos	$\Delta\text{BIC}$ 130 (°C)	$\Delta\text{BIC}$ 140 (°C)	$\Delta\text{BIC}$ 150 (°C)
1 - 2	3.3	43.3	26.9
1 - 3	3.9	1.0	3.5
1 - 4	17.1	114.1	37.0
1 - 5	10.0	89.6	34.7
1 - 6	21.7	139.5	40.3
4 - 6	4.6	25.4	3.3
5 - 6	11.7	49.9	5.6

Analizando los valores de  $\Delta\text{BIC}$  para los modelos (4 y 6) a todas las temperaturas evaluadas, se puede observar que hay evidencia positiva que justifica eliminar el parámetro  $k_3$  para 130 y 150 °C, porque ( $2 < \Delta\text{BIC} < 6$ ), mientras que para 140 °C hay evidencia muy fuerte para eliminar el parámetro  $k_3$  ( $\Delta\text{BIC} > 10$ ), sin embargo la evidencia positiva para dos temperaturas no es concluyente, por lo tanto es posible seleccionar el modelo (4) sobre el modelo (6) con el objetivo de describir rutas químicas adicionales aceptando la penalización estadística. Sin embargo, el modelo (4) se descarta porque una de las energías de activación obtenidas ( $E_{a3}$ ) no tiene significado físico.

Finalmente se comparan los valores de  $\Delta\text{BIC}$  para los modelos (5 y 6) a todas las temperaturas evaluadas, donde se puede observar el mismo comportamiento anterior, hay evidencia positiva pero no concluyente que justifica eliminar el parámetro  $k_4$  para 130 y 150 °C, mientras que, a 140 °C hay evidencia muy fuerte para eliminar el parámetro  $k_4$ . Siguiendo el mismo criterio anterior y verificando el sentido fisicoquímico de los parámetros obtenidos, es posible seleccionar el modelo (5) para describir el sistema para el catalizador S10(C2).

El criterio BIC penaliza de forma muy severa la inclusión de parámetros adicionales, favoreciendo modelos altamente simples y eficientes. Las diferencias de BIC ( $\Delta\text{BIC}$ ) utilizadas para comparar modelos, muestran evidencia muy fuerte a favor del modelo con menor BIC cuando  $\Delta\text{BIC} > 10$ . Si bien el modelo (6) presentó el menor BIC, modelos ligeramente más complejos (4) y (5) fueron considerados para el análisis cinético porque la evidencia positiva no es concluyente. En general, la selección final del modelo no se basa únicamente en criterios estadísticos, sino también en la interpretación química del sistema, el modelo extendido de tres parámetros aporta información química adicional relevante para analizar la contribución de reacciones secundarias, aun cuando la mejora estadística penaliza el parámetro adicional.

La estrategia de reducción de modelos se aplicó de forma sistemática con el modelado para todos los catalizadores y condiciones evaluadas. La discusión de resultados se enfoca en los modelos cinéticos seleccionados luego de la reducción de parámetros, mientras que los modelos sobre parametrizados, incluyendo parámetros descartados por alta incertidumbre o falta de sentido físico, se reportan en el anexo.

Los parámetros cinéticos obtenidos para los catalizadores SBA-15 y FDU-12 se muestran en las Tablas 6.7 y 6.8, respectivamente. De acuerdo con el modelado cinético que mejor describe los datos experimentales, los resultados indican que luego de la deshidratación de fructosa a HMF ( $r_1$ ), se observa un comportamiento dependiente del catalizador, de tal manera que para el catalizador SBA-15 ocurren en paralelo las reacciones  $k_2$  y  $k_4$ , y para el catalizador FDU-12 ocurren las reacciones consecutivas  $k_2$  y  $k_3$ . Estos resultados muestran una influencia directa del catalizador sobre el camino de reacción, modificando la selectividad de los productos secundarios.

Tabla 6.7 Constantes de velocidad para el catalizador  $\text{SO}_3\text{H-SBA-15}$

Catalizador	Modelo	T (°C)	Constantes cinéticas ( $\text{min}^{-1}$ )		Intervalos de confianza	
S10(C2)	$k_1, k_2, k_4$	130	$k_1$	4.70E-02	3.73E-02	6.00E-02
			$k_2$	2.28E-03	1.79E-03	2.86E-03
			$k_4$	7.25E-05	2.83E-05	1.18E-04
		140	$k_1$	1.49E-01	1.29E-01	1.74E-01
			$k_2$	2.00E-02	1.49E-02	2.53E-02
			$k_4$	5.26E-04	1.33E-04	9.60E-04
		150	$k_1$	1.46E-01	1.01E-01	2.65E-01
			$k_2$	3.11E-02	2.35E-02	4.17E-02
			$k_4$	2.77E-04	9.02E-05	5.14E-04

Respecto al catalizador S10(C2), en la Tabla 6.7 se observa que el valor de la constante de deshidratación ( $k_1$ ) aumenta fuertemente con la temperatura entre 130 y 140 °C, pero se estabiliza a 150 °C, lo que podría indicar el posible inicio de rutas competitivas (hidratación o formación de huminas). Mientras que para el catalizador F15(C2) en la Tabla 6.8 se puede observar que todas las constantes cinéticas aumentan en función de la temperatura.

Tabla 6.8 Constantes de velocidad para el catalizador SO<sub>3</sub>H-FDU-12

Catalizador	Modelo	T (°C)	Constantes cinéticas (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
F15(C2)	$k_1, k_2, k_3$	130	$k_1$	8.06E-02	6.55E-02	1.05E-01
			$k_2$	7.17E-03	5.97E-03	9.04E-03
			$K_3$	1.19E-06	9.76E-07	1.86E-06
		140	$k_1$	1.42E-01	1.18E-01	1.90E-01
			$k_2$	2.02E-02	1.73E-02	2.39E-02
			$K_3$	2.37E-05	1.39E-11	4.97E-05
		150	$k_1$	2.09E+00	1.62E-01	1.27E+01
			$k_2$	2.79E-02	2.19E-02	3.91E-02
			$K_3$	1.35E-05	2.59E-14	2.88E-05

Para ambos catalizadores se infiere que la reacción de eterificación  $r_2$  es lenta a bajas temperaturas y se torna significativa recién a 140-150 °C, esto sugiere que para maximizar la velocidad de reacción  $r_2$  se necesita elevar la temperatura, sin embargo, existe el riesgo de degradación de la fructosa, el HMF o el EMF por efecto de condensación y polimerización a huminas [22]. Respecto a la selectividad, se observa que para el catalizador S10(C2) el modelo describe la aparición de AL y AF mediante la ruta de degradación de HMF por hidratación. Los valores obtenidos para  $k_4$  en función de la temperatura sugieren que la competencia de las reacciones  $r_2/r_4$  dada por  $k_2/k_4$  es débil, probablemente esta competencia esté controlada por la presencia de agua cerca de los sitios activos. Siguiendo este análisis, para el catalizador F15(C2) el modelo describe la aparición del AF y EL por la degradación del EMF, a pesar de que el valor de la constante  $k_3$  es relativamente bajo a 140 °C, al aumentar la temperatura a 150 °C el valor de  $k_3$  aumenta un orden de magnitud, esto sugiere que 140 °C es un punto de compromiso entre el camino de eterificación y la degradación del EMF [32].

Con los valores obtenidos de  $k_1$  y  $k_2$ , se observa que a 130 °C el catalizador F15(C2) favorece con mayor rapidez la reacción de deshidratación y eterificación en comparación con el catalizador S10(C2). Sin embargo, al aumentar la temperatura a 140 °C la velocidad de reacción de deshidratación y eterificación son comparables para ambos catalizadores. Luego al operar a 150 °C, la velocidad de deshidratación se ve favorecida para el catalizador F15(C2), mientras que la velocidad de eterificación es similar para ambos catalizadores. Si bien las

constantes cinéticas muestran una fuerte dependencia con la temperatura, los resultados también sugieren la presencia de un efecto estructural asociado a la geometría de la sílice y a la distribución de los sitios ácidos. El catalizador F15(C2) presenta mayor acidez y densidad de sitios ácidos que el catalizador S10(C2). Sin embargo, a 140 °C ambos catalizadores exhiben velocidades de reacción comparables para las etapas de deshidratación y eterificación.

Este comportamiento indica que la velocidad aparente no depende exclusivamente de la cantidad total de sitios ácidos, sino también de la geometría y accesibilidad de los canales mesoporosos. Sugiriendo que la estructura 2D con canales hexagonales lineales de la SBA-15 puede favorecer una mayor accesibilidad de la fructosa hacia los sitios activos, compensando su menor densidad de sitios ácidos y resultando en velocidades de reacción similares a las observadas con el catalizador FDU-12. Aunque el catalizador FDU-12 presenta una estructura 3D de poros interconectados y una mayor densidad de sitios ácidos, la mayor tortuosidad podría limitar parcialmente la accesibilidad efectiva a dichos sitios, aun cuando no se observaron limitaciones difusivas internas según el criterio de Weisz-Prater. indicando que estos efectos sobre las constantes cinéticas pueden ser de naturaleza estructural.

Aunque las rutas secundarias  $r_3$  y  $r_4$  presentan constantes cinéticas de menor orden de magnitud en comparación con  $r_1$  y  $r_2$ , el análisis cinético permite identificar tendencias sobre la selectividad del sistema en función de la temperatura. En particular, con el F15(C2) la hidratación de EMF hacia EL y FA ( $r_3$ ) se intensifica al aumentar de 130 a 140 °C, pero disminuye a 150 °C posiblemente debido al predominio de rutas competitivas, lo que sugiere que 140 °C constituye una condición de compromiso entre la formación de EMF y su posterior degradación. Así mismo, con el S10(C2) la hidratación de HMF hacia AL y FA ( $r_4$ ) presenta una contribución limitada y parece estar más influenciada por la presencia de agua en el entorno catalítico que por la temperatura. Adicionalmente, la mayor contribución relativa de la formación de EL, asociada a la descomposición del EMF observada para el catalizador FDU-12 sugiere un posible efecto de confinamiento dentro de la estructura de poros interconectados 3D, que podría favorecer reacciones consecutivas dentro del sólido. En consecuencia, la velocidad global observada es resultado del compromiso entre densidad de sitios, accesibilidad y geometría del material, lo que sugiere que la distribución espacial de los sitios ácidos juega un rol relevante en la cinética de deshidratación y eterificación.

Los perfiles de concentración calculados para los catalizadores S10(C2) y F15(C2) se muestran en la Figura 6.4, y se observa que el modelado reproduce satisfactoriamente las tendencias experimentales, representando el consumo de fructosa, la aparición y consumo del HMF y la producción de EMF. Al comparar el comportamiento de los catalizadores, ambos muestran una formación marcada de HMF a tiempos tempranos, y favorecen una acumulación rápida y estable de EMF. Sin embargo, el modelo propuesto no pretende describir de manera detallada los mecanismos elementales de reacción. El modelo debe considerarse como una aproximación útil para describir las tendencias del sistema y comparar el comportamiento de distintos catalizadores bajo condiciones equivalentes. En ese sentido, a pesar de las suposiciones realizadas, especialmente considerando el enfoque pseudohomogéneo adoptado, el número limitado de puntos experimentales y la incertidumbre asociada a las mediciones, el modelo resulta adecuado para describir la evolución temporal de las especies principales para analizar el efecto del catalizador sobre los caminos de reacción y la selectividad.

Las energías de activación se reportan en la Tabla 6.9. Los valores obtenidos muestran un comportamiento bien diferenciado entre los catalizadores SBA-15 y FDU-12. El catalizador S10(C2) presenta una menor energía de activación para la reacción de deshidratación de fructosa ( $Ea_1$  80.8 kJ mol<sup>-1</sup>), mientras que el catalizador F15(C2) exhibe una barrera moderada para la reacción de eterificación de HMF ( $Ea_2$  96.7 kJ mol<sup>-1</sup>). Estos valores coinciden en orden de magnitud con energías de activación reportadas por otros autores para este sistema de reacción [22], y se consideran moderados. En contraste, el catalizador S10(C2) presenta una energía de activación elevada para la reacción de eterificación ( $Ea_2$  186.5 kJ mol<sup>-1</sup>), mientras que el catalizador F15(C2) exhibe una energía de activación muy elevada para la reacción de deshidratación de fructosa ( $Ea_1$  229.6 kJ mol<sup>-1</sup>), evidenciando diferencias bien marcadas en la eficiencia de cada etapa según el catalizador empleado. Se puede sugerir que la eficiencia de cada etapa está modulada por la estructura porosa y la distribución de sitios ácidos, parámetros que influyen directamente en la accesibilidad y actividad catalítica del sistema. Para el catalizador F15(C2), el valor moderado de  $Ea_2$ , en conjunto con el aumento observado de  $k_2$  sugieren que la etapa de eterificación es químicamente controlante bajo las condiciones evaluadas. Mientras que para el catalizador S10(C2) el valor elevado de  $Ea_1$  y el aumento gradual de  $k_1$  sugieren que la etapa de deshidratación de fructosa a HMF constituye la etapa controlante, de tal manera que el aumento de la temperatura hasta cierto punto mejora la conversión sin promover significativamente reacciones secundarias.

Tabla 6.9 Energías de activación para los catalizadores  $SO_3H$ -SBA-15 y  $SO_3H$ -FDU-12

Catalizador	Energías de activación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )				Coeficiente $R^2$			
	$Ea_1$	$Ea_2$	$Ea_3$	$Ea_4$	$Ea_1$	$Ea_2$	$Ea_3$	$Ea_4$
S10(C2)	80.8	186.5	-	96.6	0.75	0.88	-	0.45
F15(C2)	229.6	96.7	174.2	-	0.89	0.92	0.60	-

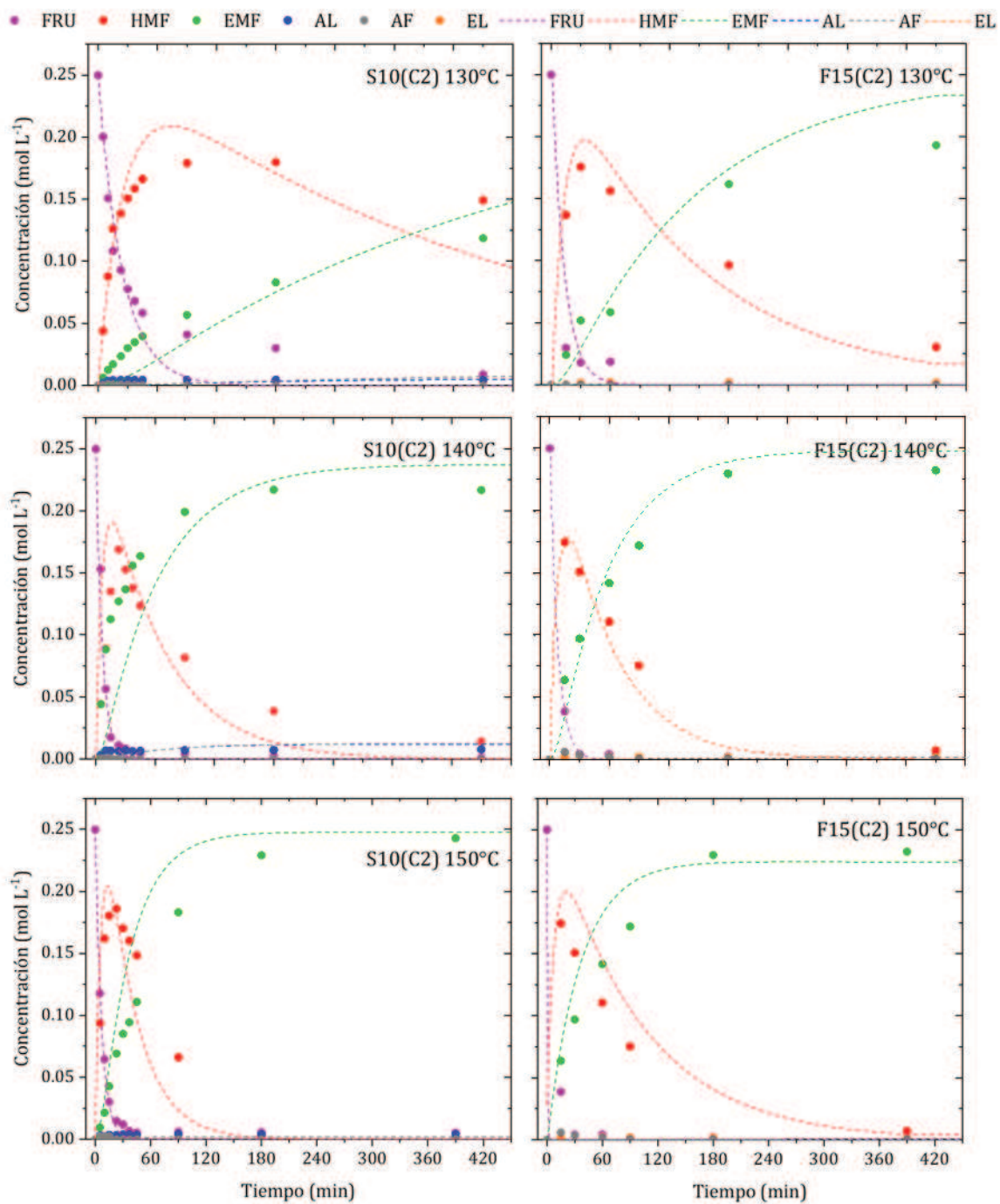


Figura 6.4 Perfiles de concentración vs tiempo experimentales y calculados, para los catalizadores S10(C2) y F15(C2)

Para el catalizador S10(C2) la reacción de eterificación de HMF a EMF presenta una energía de activación elevada y valores de  $k_2$  muy bajos a 130 °C, los cuales aumentan notablemente a 140-150 °C, este comportamiento indica que la eterificación es altamente sensible tanto a la temperatura como a la disponibilidad de sitios activos. Por lo tanto, para favorecer la producción a EMF no solo conviene incrementar la temperatura a 140 °C, sino garantizar condiciones que faciliten la interacción del HMF-EtOH con el sitio activo, lo cual se logra con la selección de un material con una estructura, textura y acidez adecuada. Además, el efecto térmico permite manipular la selectividad del sistema [34].

En las gráficas de Arrhenius que se muestran en la Figura 6.5, las líneas punteadas corresponden a los ajustes lineales del modelo, mientras que los puntos representan los datos experimentales. Se corrobora que cada catalizador presenta pendientes diferenciadas, reflejando la distinta sensibilidad térmica de las etapas de deshidratación, eterificación y rutas secundarias.

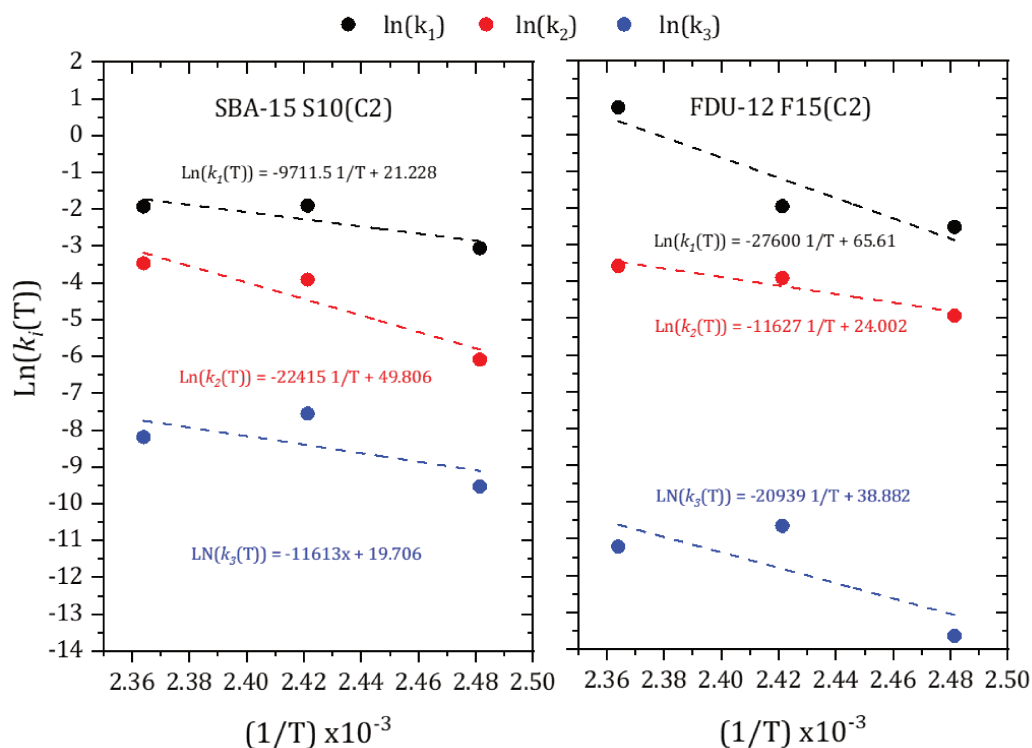


Figura 6.5 Gráficas de Arrhenius para SBA-15 y FDU-12

Desde el punto de vista estructural, el material tipo SBA-15, con canales lineales en 2D, podría favorecer la deshidratación mediante efectos de confinamiento, favoreciendo la reacción ofreciendo una menor  $Ea_1$ , sin embargo, el entorno más rígido podría resultar menos

favorable para reacciones que requieran reorientación molecular, como la eterificación, la cual puede verse limitada por restricciones geométricas. En cambio, el catalizador FDU-12, con su estructura 3D de canales y cajas interconectadas ofrece mayor accesibilidad y flexibilidad conformacional, proporcionando un entorno más favorable para la formación del EMF en función de la ubicación y distribución de sitios ácidos dentro de la red mesoporosa del catalizador.

Las rutas secundarias de hidratación de HMF y EMF también presentan un comportamiento cinético contrastante entre sí. En la Tabla 6.9 se observa que el catalizador S10(C2) presenta una energía de activación moderada para la reacción de hidratación de HMF a AF y AL ( $Ea_4$  96.6 kJ mol<sup>-1</sup>). Los valores de  $k_4$  aumentan con la temperatura y luego disminuyen, lo que sugiere que esta reacción no está gobernada exclusivamente por efecto térmico, posiblemente se encuentra influenciada por la presencia de agua en el entorno cercano de los sitios activos. En consecuencia, la tasa de hidratación del HMF no incrementa de forma monótona con la temperatura, sino que depende de las interacciones simultáneas del HMF con el agua y los sitios activos. Por otro lado, la ruta de hidratación del EMF exhibe una energía de activación elevada ( $Ea_3$  174.2 kJ mol<sup>-1</sup>), y los valores de la constante  $k_3$  también muestran un incremento seguido de una disminución con el aumento de la temperatura. Este comportamiento sugiere la existencia de un límite térmico, donde superar el umbral de 140 °C incrementa las pérdidas por degradación del EMF y reduce su rendimiento neto. En este contexto, la reacción de hidratación del EMF con el catalizador F15(C2) se vuelve una vía competitiva a temperaturas elevadas [35,36].

A partir del análisis global del sistema, se observa que la principal limitante para la formación de EMF viene dada por la formación del HMF ( $r_1$ ), la competencia entre las reacciones de eterificación ( $r_2$ ), la hidratación del HMF para producir AL y AF ( $r_4$ ), y la estabilidad del EMF frente a su hidratación ( $r_3$ ), siendo la contribución relativa de cada reacción dependiente del catalizador y las condiciones de operación. Dado que la reacción de hidratación del EMF ( $r_3$ ) es altamente dependiente de la temperatura, operar a 140 °C representa un punto óptimo de compromiso, donde  $k_3$  es relativamente despreciable y se maximiza la selectividad hacia EMF. En contraste, la reacción de hidratación del HMF ( $r_4$ ) se ve favorecida principalmente por el aumento de la concentración de agua cerca de los sitios activos, especialmente en sólidos con estructuras confinadas operando a tiempos de contacto elevados.

Finalmente, luego de realizar el análisis cinético se concluye que operar el reactor discontinuo con el catalizador S10(C2) a 140 °C permite maximizar la velocidad de deshidratación de fructosa ( $r_1$ ) y hacer competitiva la eterificación del HMF ( $r_2$ ) sin activar significativamente la ruta de degradación hacia AL y AF ( $r_4$ ). De manera análoga, operar con el catalizador F15(C2) a las mismas condiciones, permite maximizar la velocidad de reacción de eterificación ( $r_2$ ) promoviendo de manera eficiente la producción EMF sin activar la ruta de degradación del EMF para producir EL ( $r_3$ ). Si bien ambos catalizadores son selectivos a EMF, se puede mejorar mucho más la inhibición de las rutas de reacción hacia la formación de productos secundarios y una de las estrategias más eficientes para mejorar la selectividad en este tipo de sistemas consiste en reducir la concentración de agua del medio de reacción y aumentar la probabilidad de interacción HMF-EtOH en los sitios activos [37,38].

#### 6.2.1.2 Parámetros cinéticos, KIT-6, FDU-12 y sus análogos hidrofóbicos

La optimización de rutas selectivas desde fructosa hacia EMF requiere no solo de catalizadores activos sino también de catalizadores que ofrezcan una mejor accesibilidad y disponibilidad de sitios activos mediante un balance entre sus propiedades estructurales, texturales y ácidas. Como se observó en el capítulo V, la modificación de la hidrofobicidad superficial del catalizador K10(C2) con la incorporación de trimetil(metoxi)silano (TMS) por *grafting* produjo una mejora considerable sobre el rendimiento a EMF, sin embargo, para el catalizador F12(C2) modificado no se observaron mejoras, por lo tanto para estudiar este comportamiento, se determinaron los parámetros cinéticos de los catalizadores FDU-12, KIT-6 y sus análogos hidrofóbicos para evaluar la competencia entre las reacciones de deshidratación ( $r_1$ ), eterificación ( $r_2$ ) y hidratación ( $r_3$  y  $r_4$ ).

Comparar los parámetros cinéticos característicos de las sílices mesoporosas con sus análogos hidrofóbicos en conjunto con el análisis de velocidad inicial aparente  $TOF_0$ , permite evaluar el efecto de la hidrofobicidad sobre las reacciones involucradas en función de la accesibilidad de los sitios ácidos en cada estructura porosa. El análisis considerando un enfoque práctico desde el punto de vista cinético que puede permitir comprender cómo influye la combinación de estos parámetros sobre la selectividad hacia EMF.

En base a la estrategia de reducción de modelos cinéticos, aplicando los criterios estadísticos discutidos en la sección 6.2.1.1, se determinó que el modelo reducido conformado por las constantes  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  describe adecuadamente los datos experimentales para la serie de

catalizadores evaluados, considerando la penalización por incluir el parámetro  $k_3$ . En consecuencia, la discusión que sigue se centra principalmente en estas tres constantes cinéticas. Igualmente, los modelos sobre parametrizados, incluyendo los parámetros descartados por alta incertidumbre, se reportan en el anexo.

Las constantes cinéticas de reacción obtenidas para cada catalizador se muestran en la Tabla 6.10, al comparar los catalizadores KIT-6 y FDU-12 con sus pares hidrofóbicos, respecto a la reacción de deshidratación de fructosa ( $r_1$ ), el catalizador F15(C2)HF muestra una ligera disminución de  $k_1$  (7%). Mientras que el K10(C2)HF muestra un aumento considerable de  $k_1$  (61%). Estos resultados sugieren que la modificación de la hidrofobicidad de los materiales puede tener un efecto sobre la reacción de deshidratación de fructosa dependiente de la estructura mesoporosa. En estructuras 3D altamente interconectadas como la KIT-6, la modificación con TMS puede favorecer la remoción de agua y reducir efectos de inhibición, mejorando así la velocidad aparente de deshidratación. En contraste, en materiales tipo FDU-12, con sistema de canales y cajas, el mayor confinamiento estructural podría atenuar o contrarrestar este efecto, resultando en un impacto neutro o ligeramente negativo sobre  $k_1$ .

Tabla 6.10 Constantes de velocidad para los catalizadores  $SO_3H$ -FDU-12 y  $SO_3H$ -KIT-6 y sus análogos hidrofóbicos

Modelo	Catalizador	Constantes cinéticas (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , k <sub>3</sub>	F15(C2)	k <sub>1</sub>	1.25E-01	1.22E-01	1.29E-01
		k <sub>2</sub>	1.88E-02	1.61E-02	2.12E-02
		K <sub>3</sub>	2.60E-05	2.54E-06	5.24E-05
	F15(C2)HF	k <sub>1</sub>	1.16E-01	1.08E-01	1.23E-01
		k <sub>2</sub>	1.24E-02	1.02E-02	1.52E-02
		K <sub>3</sub>	5.84E-05	2.82E-05	8.70E-05
	K10(C2)	k <sub>1</sub>	4.40E-02	3.04E-02	5.94E-02
		k <sub>2</sub>	2.00E-02	1.47E-02	2.79E-02
		K <sub>3</sub>	3.71E-05	2.15E-05	5.20E-05
	K10(C2)HF	k <sub>1</sub>	7.10E-02	6.35E-02	7.91E-02
		k <sub>2</sub>	1.66E-02	1.43E-02	1.91E-02
		K <sub>3</sub>	2.04E-05	5.22E-06	3.60E-05

Respecto a la reacción de eterificación de HMF ( $r_2$ ), ambos catalizadores hidrofóbicos presentan una disminución de la constante cinética ( $k_2$ ), lo que indica que la hidrofobicidad superficial puede afectar negativamente esta etapa, posiblemente debido a cambios en el entorno ácido de los sitios activos, influyendo en menor estabilización de intermediarios adsorbidos. La mayor disminución observada para  $k_2$  en F15(C2)HF (34%), sugiere que la eterificación es más sensible a la modificación superficial en materiales con mayor efecto de confinamiento, mientras que en K10(C2)HF la disminución resulta menos pronunciada (17%).

Al analizar la constante cinética  $k_3$  asociada a la reacción de hidratación de EMF como ruta competitiva que puede limitar la producción de EMF, los resultados muestran un comportamiento fuerte dependiente del catalizador. Para el catalizador K10(C2)HF, el entorno hidrofóbico produce una disminución considerable (45%) de la constante  $k_3$ , sugiriendo la inhibición de la degradación del EMF, y por lo tanto una mejora en su producción. Mientras que para el catalizador F15(C2)HF se observa un aumento drástico del valor de  $k_3$ , activando fuertemente la formación de subproductos. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que la distribución local de agua en el entorno de los sitios activos juega un rol clave en la competencia entre las rutas de reacción, y la estructura es capaz de modular de manera distinta la selectividad y la estabilidad de las rutas cinéticas.

En la Figura 6.6 se muestran los perfiles de concentración vs tiempo calculados para los catalizadores F15(C2), K10(C2) y sus análogos hidrofóbicos, F15(C2)HF y K10(C2)HF.

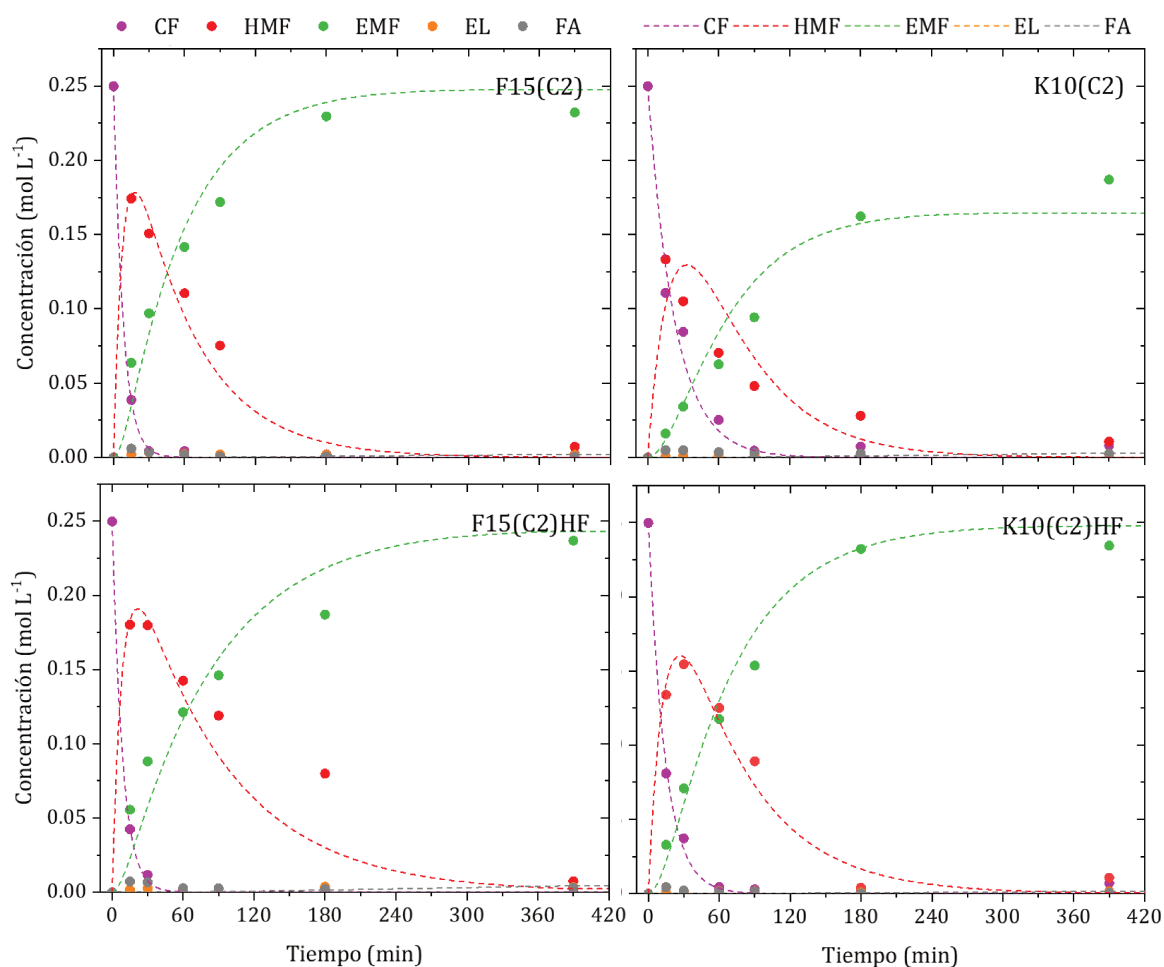


Figura 6.6 Perfiles de concentración vs tiempo calculados para F15(C2), K10(C2) y sus análogos hidrofóbicos

Los perfiles de concentración obtenidos mediante modelado cinético evidencian el comportamiento contrastante entre las sílices FDU-12, KIT-6 y sus análogos hidrofóbicos y son consistentes con los datos experimentales. Luego del análisis, se concluye que la estructura de cada sílice influye sobre la respuesta de forma diferente. El catalizador K10(C2)HF muestra una mejora considerable en la reacción de deshidratación y para ambos catalizadores hidrofóbicos se ve desfavorecida la eterificación, sugiriendo que la hidrofobicidad impacta sobre las reacciones involucradas mediante dos mecanismos principales; (i) Altera el efecto de solvatación local de los sitios activos y especies reaccionantes. (ii) Modula la accesibilidad efectiva de los sitios activos función de la tortuosidad y conectividad de la estructura porosa [6,9,39,40]. De manera general el catalizador K10(C2)HF es más eficiente que el catalizador K10(C2) en cuanto a la producción de HMF porque mejora considerablemente a velocidad de la reacción de deshidratación de fructosa ( $r_1$ ) e inhibe considerablemente la reacción de hidratación del HMF ( $r_4$ ).

A continuación, se plantea el método de velocidades iniciales para realizar el cálculo del TOF inicial aparente; este parámetro se determina a partir de la velocidad inicial de formación del producto de interés (EMF) y la acidez total del catalizador normalizada por unidad de masa.

$$TOF_{EMF(0)} = \frac{v_{0EMF} \times V_{mezcla\ reaccionante}}{acidez \times m_{cat}} = (min^{-1}) \quad Ec. (27)$$

El procedimiento se aplicó empleando datos de concentración de EMF en función del tiempo, para determinar la tasa inicial de producción de EMF cuando la conversión de fructosa es baja y las tasas de velocidad de reacción están estrictamente en control químico. La velocidad inicial se obtiene a partir de la derivada temporal de la concentración del producto (EMF) en  $t \rightarrow 0$  expresada en  $mol\ L^{-1}\ min^{-1}$ , esta derivada se obtiene gráficamente a través de la recta tangente a la curva de concentración en función del tiempo en el instante inicial.

$$v_{0EMF} = \left. \frac{d[EMF]}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} \quad Ec. (28)$$

$$v_{0EMF} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta[EMF]}{\Delta t} \quad Ec. (29)$$

En este contexto, con el fin de extender el análisis para estudiar de manera directa el rol del agua en el entorno de los sitios activos y su influencia sobre la competencia entre las rutas de eterificación y hidratación del EMF, se analizaron las velocidades iniciales de producción de EMF para los catalizadores KIT-6 y FDU-12 y sus análogos hidrofóbicos. A

continuación, en la Tabla 6.11 se muestran los  $\text{TOF}_{\text{EMF}}$  iniciales obtenidos para los catalizadores evaluados, los resultados sugieren cómo la modificación de la hidrofobicidad superficial, altera la actividad aparente por sitio activo en la etapa inicial de la reacción de eterificación de HMF desde fructosa en función de la estructura del catalizador.

Tabla 6.11  $\text{TOF}$  aparente a velocidades iniciales para las SMO funcionalizadas F15(C2), K10(C2) y modificadas con grupos hidrofóbicos, F15(C2)HF y K10(C2)HF

Catalizador	K10(C2)	K10(C2)HF	F15(C2)	F15(C2)HF
$\text{TOF}_{\text{EMF}(0)}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.44	0.53	0.24	0.23

El incremento del  $\text{TOF}_{\text{EMF}(0)}$  tras la modificación con grupos hidrofóbicos para el catalizador K10(C2)HF confirma una mayor productividad aparente por sitio ácido en la etapa inicial de formación de EMF. Este resultado es consistente con un efecto de reducción de la inhibición por la presencia de agua en el entorno de los sitios activos. Si bien los valores de la constante cinética  $k_2$  disminuyen alrededor de un 17% para el catalizador hidrofóbico K10(C2)HF, el aumento significativo del 61% de  $k_1$  asociado a una mayor velocidad de formación de HMF, compensa la menor eficiencia intrínseca por sitio activo de la etapa de eterificación, en consecuencia la mayor cantidad de HMF disponible favorece la velocidad inicial normalizada hacia EMF.

Asimismo, la inhibición de la reacción de hidratación es coherente con la disminución local de la actividad del agua por efecto de la hidrofobicidad superficial, lo que contribuye a favorecer la transformación del HMF hacia EMF frente a rutas de degradación. En contraste, el valor prácticamente constante del  $\text{TOF}_{\text{EMF}(0)}$  observado para los catalizadores F15(C2) y F15(C2)HF sugiere que la modificación con grupos hidrofóbicos no incrementa la actividad aparente por sitio activo en la etapa inicial de la reacción. Este comportamiento es consistente con las reducciones observadas de  $k_1$  y  $k_2$  mediante el análisis cinético, y sugiere que la modificación hidrofóbica superficial causada por la incorporación de TMS a este sistema, también puede generar limitaciones de accesibilidad de las moléculas hacia los sitios activos, desfavoreciendo las reacciones deseadas.

En conclusión, la modificación de la hidrofobicidad puede resultar beneficiosa en estructuras como KIT-6, donde se reduce la inhibición por agua sin penalizar significativamente la accesibilidad, mientras que en estructuras como FDU-12 la accesibilidad puede estar comprometida.

### 6.3 Conclusiones parciales, comparación de SMO's en función de la densidad ácida y parámetros cinéticos

Los resultados muestran que la optimización del rendimiento hacia EMF depende tanto de la densidad ácida efectiva como de la geometría y accesibilidad de la estructura mesoporosa. Existe un intervalo óptimo de densidad de sitios en el que materiales con diferentes relaciones S/Si alcanzan rendimientos comparables debido a que disponen de suficientes sitios accesibles para promover la eterificación sin incrementar de forma significativa las reacciones secundarias. Fuera de ese intervalo, los catalizadores presentan algunas limitaciones, tales como exceso de acidez (promoviendo hidratación y producción de huminas) o una baja relación entre distribución y accesibilidad de sitios asociada a encapsulamiento y taponamiento derivados del método de síntesis por co-condensación y funcionalización.

Adicionalmente, la topología de la estructura porosa es un factor decisivo. Materiales con canales amplios e interconexiones ordenadas como FDU-12 toleran mayor contenido de azufre, manteniendo buena accesibilidad efectiva, mientras que estructuras con poros más estrechos o interconexiones susceptibles al bloqueo presentan una pérdida en selectividad. A nivel de mecanismos, la disposición y proximidad de sitios pueden modular el modo de adsorción y reacción, por lo tanto, sería de interés futuro la realización de experimentos adicionales y la recolección de un conjunto de datos más amplio para evaluar un modelo más complejo tipo Eley-Rideal o Langmuir-Hinshelwood, con el objetivo de explicar el hecho de que una densidad de sitios ácidos moderada/alta en una topología accesible trae como consecuencia una mejora en el rendimiento a EMF sobre las rutas secuenciales y formación de subproductos.

El análisis de los resultados obtenidos es coherente tanto en reactor *batch* como en el reactor continuo. Los catalizadores FDU-12 y SBA-15 muestran comportamiento reproducible y tendencias similares entre modalidades operativas. No obstante, la modalidad de operación cambia la interpretación práctica de los datos. Aunque la producción específica ( $\text{g}_{\text{EMF}} \text{g}_{\text{fructosa}}^{-1}$ ) pueda ser comparable entre catalizadores, en *batch* esa producción se alcanza en un ciclo de larga duración (3 h más tiempos muertos), reduciendo la productividad por unidad de tiempo. En comparación, el régimen continuo mantiene la producción específica de forma sostenida, traduciéndose en mayor productividad temporal y mayor factibilidad para el escalado.

Asimismo, la operación continua facilita el control fino del tiempo de residencia, factor crítico para maximizar la producción de EMF y minimizar la formación de subproductos.

Los estudios cinéticos realizados sobre las reacciones involucradas permiten concluir que la selectividad y el rendimiento están gobernados por la competencia entre las reacciones de deshidratación ( $r_1$ ), la eterificación ( $r_2$ ), la descomposición por hidratación ( $r_4$ ) y las rutas de degradación del producto ( $r_3$ ). También se puede inferir que las esterificaciones secundarias ( $r_5$ ,  $r_6$ ) prácticamente son despreciables ya que se observaron trazas de etil formiato y se verificó que el etil levulinato provenía mayoritariamente de la hidratación del EMF. La modificación de la hidrofobicidad de los catalizadores mediante la incorporación de TMS altera el entorno de los sitios activos de tal manera que para el catalizador K10(C2)HF se reduce considerablemente la hidratación del HMF y se eleva la actividad aparente inicial hacia EMF ( $\text{TOF}_{\text{EMF}(0)}$ ), mientras que para el catalizador F15(C2)HF no se observa una mejora neta de la actividad aparente ni de la eterificación, indicando que la modificación hidrofóbica también puede afectar negativamente la accesibilidad a los sitios activos en estructuras 3D altamente interconectadas.

En conjunto, estos resultados demuestran que la respuesta catalítica frente a la modificación de hidrofobicidad depende de la arquitectura del soporte. Las estructuras tipo KIT-6 y FDU-12 muestran cambios cualitativos y cuantitativos distintos respecto a la acidez, la densidad de sitios ácidos, parámetros cinéticos, lo que permite correlacionar de manera directa la química superficial con la porosidad y la accesibilidad efectiva de los materiales, evidenciando el rol de las características del entorno de los sitios activos como un parámetro clave en el diseño de catalizadores selectivos hacia EMF.

#### **6.4 Estudio preliminar de valorización de hidrolizados de biomasa real**

El desarrollo de nuevas tecnologías y procesos para la valorización de subproductos agroindustriales es de gran importancia en el aprovechamiento de la materia orgánica de origen vegetal, orientado a la producción de compuestos químicos de mayor valor agregado. En esta sección se realiza un estudio preliminar del proceso de extracción y aprovechamiento de carbohidratos presentes en descartes de tubérculos provenientes de las plantas de procesamiento y clasificación de hortalizas regionales, trabajando en colaboración con investigadores del PROVADE (Programa de Valorización, Desarrollo y Escalado de Procesos Agroindustriales), el cual pertenece a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y se encuentra conformado por Investigadores y Becarios de CONICET y docentes de UNL.

Los recursos agroindustriales subutilizados, denominados descartes, se consideran matrices vegetales ricas en almidón. En este contexto, los descartes de papa, batata, mandioca y zanahoria han sido objeto de estudio en el PROVADE por su alto contenido de polisacáridos susceptibles a la transformación en azúcares mediante procesos enzimáticos. Estas materias primas de descarte están altamente disponibles en regiones del centro-norte y el litoral de la provincia de Santa Fe, representando una fuente estratégica para la producción de intermediarios químicos de origen renovable y permite trabajar en un esquema de economía circular. El proceso enzimático para la extracción de carbohidratos a partir de la fécula de batata se basa en el proceso de hidrólisis controlada, utilizando enzimas específicas y selectivas que rompen los enlaces glucosídicos para liberar azúcares simples como glucosa, maltosa y oligosacáridos [41]. Este enfoque permite obtener jarabes ricos en carbohidratos fermentables, con capacidad de ser utilizados en diversas aplicaciones en las industrias de alimentos, química, biotecnología y bioenergía.

##### **6.4.1 Hidrólisis enzimática de la fécula de batata**

Las etapas típicas del proceso de extracción de carbohidratos a partir de la fécula consisten en la gelatinización, la hidrólisis y la filtración para su posterior concentración. En la gelatinización del almidón, se dispersa la fécula en agua y se calienta (70-75 °C) logrando hinchar de forma irreversible los gránulos de fécula y generar cambios en su estructura cristalina, volviéndola más susceptible a la digestión enzimática. Durante la etapa de hidrólisis enzimática se adiciona una mezcla de enzimas comerciales ( $\alpha$ -amilasa, glucoamilasa e

isoamilasa) que catalizan la ruptura de los enlaces  $\alpha$ -glucosídicos en posiciones  $\alpha$ -1,4 (extremos) o en posiciones  $\alpha$ -1,6 (ramificaciones) [42]. Por último, en la etapa de filtración y concentración de los carbohidratos se separan los sólidos no hidrolizados por centrifugación y se concentra el jarabe rico en glucosa mediante evaporación en rotavapor con vacío. Luego el jarabe concentrado puede ser utilizado como alimentación en procesos posteriores para la obtención de distintos derivados con diversas aplicaciones.

La materia prima consiste en soluciones de 100 g L<sup>-1</sup> de fécula de batata disuelta en agua, se realizaron ensayos de hidrólisis a diferentes temperaturas (35-65 °C), pH (4-8), concentración de enzima (10 g L<sup>-1</sup>) y tiempo de reacción (1-5 h). Cumplido el tiempo de hidrólisis, la mezcla se llevó a 85 °C por 15 min para lograr la coagulación de la mezcla de enzimas, para luego separarlas del líquido por centrifugación a 3000 rpm por 10 min. En la Tabla 6.12 se muestran las concentraciones de carbohidratos obtenidos luego de la etapa de hidrólisis de la fécula de batata. En los productos se observaron valores de glucosa (75 %p/p), menor proporción de maltosa (15 %p/p) y baja cantidad de maltotriosa, dextrinas y otros compuestos, indicando adecuadas condiciones de reacción. Los mejores valores de obtención de glucosa se reportaron para la muestra B2, obtenida a mayor temperatura, bajo pH, baja concentración de la mezcla de enzimas y bajo tiempo de reacción, coincidente con resultados previos reportados en el grupo.

Tabla 6.12 Caracterización de los hidrolizados obtenidos, concentración de carbohidratos y oligómeros.

Muestra	Glucosa (g L <sup>-1</sup> )	Fructosa (g L <sup>-1</sup> )	Galactosa/maltosa (g L <sup>-1</sup> )	Otros (g L <sup>-1</sup> )
B1	59.10	2.22	0.08	38.60
B2	75.01	1.27	0.31	23.41
B3	81.01	1.63	0.34	17.01

Los carbohidratos obtenidos con el hidrolizado B2, fueron utilizados como precursores para la isomerización de glucosa a fructosa y la posterior síntesis de EMF vía deshidratación de fructosa y eterificación de HMF con etanol. Conociendo la proporción de carbohidratos mediante análisis por HPLC-UV se determina la relación másica de glucosa/jarabe. El jarabe obtenido fue sometido a evaporación controlada empleando un rotavapor hasta alcanzar la consistencia viscosa característica del jarabe de glucosa industrial, luego se realizaron ensayos para determinar el contenido de humedad, que resultó ser 17%. Finalmente, a partir del jarabe caracterizado y concentrado se preparó una solución acuosa de glucosa con una concentración de 46 g L<sup>-1</sup>.

Esta solución de glucosa concentrada fue empleada como materia prima para estas experiencias preliminares y exploratorias de procesamiento de biomasa de descarte y se trabajó considerando un proceso en dos etapas, inicialmente se llevó a cabo la reacción de isomerización de glucosa a fructosa empleando dos relaciones resina/sustrato y luego se realizó la reacción de deshidratación de fructosa hacia HMF y eterificación de HMF con etanol en un solo paso empleando las condiciones de reacción determinadas durante el desarrollo de esta tesis para la producción de EMF en reactor *batch* partiendo desde fructosa como reactivo y molécula modelo.

#### 6.4.2 Isomerización de glucosa en reactor *batch* con resinas de intercambio

La solución de glucosa proveniente de la muestra B2 fue dividida en dos porciones para realizar dos reacciones de isomerización empleando resinas de intercambio iónico aniónicas, previamente activadas con NaOH. Las condiciones de activación de las resinas y de la reacción de isomerización fueron definidas considerando experiencias previas realizadas en el grupo de investigación isomerizando glucosa proveniente de hidrolizados de papel [43]. Se trabajó con un volumen de reacción de 45 mL, en reactor *batch* presurizado a 10 bar de N<sub>2</sub>, con una temperatura de 80 °C durante 3 h. Para cada reacción se varió la relación resina/glucosa en dos niveles R/G= 1.5 y 2.0 evaluando el impacto de este parámetro sobre la conversión de glucosa, el rendimiento y la selectividad hacia fructosa. En la Tabla 6.13 se muestra la masa de carbohidratos (glucosa, galactosa/maltosa y fructosa), así como el balance a oligómeros y otros compuestos presentes en la alimentación de las reacciones de isomerización.

Tabla 6.13 Características del jarabe empleado como alimentación a la reacción de isomerización

Muestra	Glucosa (g)	Galactosa (g)	Fructosa (g)	Otros (g)
RI1	2.1967	0.0340	0.4703	0.6323
RI2	2.2621	0.0301	0.5419	0.6634

Los resultados obtenidos luego de la reacción de isomerización con resinas de intercambio se presentan en la Figura 6.7 en términos de conversión de glucosa, rendimiento y selectividad de fructosa y el respectivo ajuste del balance de carbono. Al incrementar la relación resina/glucosa de 1.5 a 2 la conversión de glucosa estuvo alrededor de 22-25%. Además, también se puede observar que el rendimiento a fructosa estuvo alrededor de 15-22% para ambas experiencias y la selectividad a fructosa aumenta desde 67 hasta 87%. El incremento de la cantidad de resina mejora ligeramente la conversión de glucosa porque hay más sitios activos disponibles, mejorando el rendimiento y la selectividad hacia fructosa, este

comportamiento puede atribuirse a que las rutas de degradación de carbohidratos son similares para ambos casos, tal como se ve reflejado en los valores obtenidos para el balance de carbono, ambos cercanos al 95%.

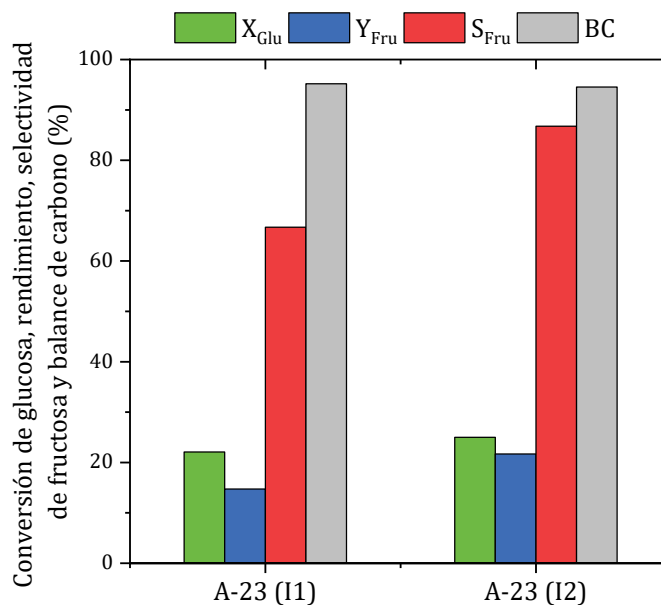


Figura 6.7 Isomerización del jarabe, Conversión de glucosa, rendimiento y selectividad a fructosa

Luego de la reacción de isomerización no se alcanzó la masa de fructosa esperada, sin embargo, se mezclaron ambos productos de reacción para concentrar toda la fructosa obtenida en los productos resultantes de ambos experimentos y utilizarlo como materia prima para evaluar el comportamiento catalítico de los mejores catalizadores en la reacción de eterificación frente a una solución de carbohidratos proveniente de biomasa real. En la Tabla 6.14 se muestra a la masa de carbohidratos (glucosa, galactosa/maltosa y fructosa) presentes en los productos de las reacciones de isomerización, y la suma de ambas. Esta mezcla fue concentrada en rotavapor para disminuir el volumen de agua y concentrar el jarabe isomerizado. Se necesitan al menos 2.25 gramos de fructosa en el producto de isomerización para preparar una solución de  $45 \text{ g L}^{-1}$  de fructosa disuelta en 50 mL de etanol/agua 9:1 v/v para evaluar los catalizadores en la reacción de eterificación utilizando una solución de biomasa real para mantener las condiciones de reacción que fueron empleadas durante el desarrollo de esta tesis, sin embargo, solo se obtuvieron 1.70 g de fructosa. Finalmente, con esa cantidad de fructosa obtenida, se preparó una solución de 50 mL en etanol/agua 9:1 v/v con una concentración de fructosa de  $34 \text{ g L}^{-1}$  para la evaluación de los catalizadores SBA-15 y FDU-12 funcionalizados con S/Si 10 y 15%, respectivamente.

Tabla 6.14 Características de los productos obtenidos luego de la reacción de isomerización

Muestra	Glucosa (g)	Galactosa (g)	Fructosa (g)	Otros (g)
A-23(P11)	1.7112	0.0654	0.7943	0.6018
A-23(P12)	1.6966	0.0701	0.9130	0.6273
Mezcla	3.4078	0.1355	1.7073	1.2291

Si bien no se obtuvieron conversiones adecuadas en la transformación de glucosa a fructosa, se continuaron los ensayos catalíticos como estudio preliminar para evaluar el desempeño de los catalizadores en la reacción de producción de EMF frente a una solución de biomasa real para establecer una base y dirigir la línea de investigación a futuro al procesamiento con alimentaciones más complejas.

#### 6.4.3 Producción de EMF en reactor *batch* con SBA-15 y FDU-12

La evaluación catalítica en la reacción de deshidratación de fructosa y eterificación de HMF en una sola etapa en el reactor *batch* se llevó a cabo utilizando el jarabe isomerizado obtenido anteriormente, concentrado y disuelto en etanol/agua 9:1 v/v. Se alimentó al reactor 25 mL de mezcla reaccionante con 0.25 g de catalizador, la reacción se llevó a cabo a 140 °C con el reactor presurizado 10 bar de N<sub>2</sub>. En la Tabla 6.5 se muestran los resultados obtenidos luego de la evaluación catalítica que se realizó con los catalizadores SBA-15 y FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos, los resultados se presentan en términos de la conversión de fructosa, y los rendimientos de productos líquidos determinados por HPLC.

La tendencia general observada no es favorable, sin embargo, como primera aproximación es un resultado que muestra el comportamiento catalítico de los mejores catalizadores evaluados frente a una alimentación compleja. En la Tabla 6.15, se observa que se obtienen conversiones de fructosa bajas alrededor de 26% para el catalizador SBA-15 - S10(C2) y que no superan el 32.6% para el catalizador FDU-12 - F15(C2). El mayor rendimiento observado hacia el compuesto intermediario HMF fue de 12.0% para el catalizador S10(C2). El rendimiento al producto de eterificación fue prácticamente despreciable y estuvo alrededor de 0.3% para ambos catalizadores. El balance de carbono cercano al 85-90% indica que la mayor parte de materia orgánica fue identificada, sin embargo, el rendimiento a productos deseados fue escaso. Se destaca la eterificación de los ácidos orgánicos producidos por hidratación del HMF, cuyo rendimiento a pesar de ser menor a 1%, es mayor que el rendimiento observado hacia el producto de interés EMF.

Tabla 6.15 Eterificación del jarabe isomerizado, Conversión de fructosa, rendimiento a productos líquidos y selectividad a EMF empleando los catalizadores SBA-15 y FDU-12 funcionalizados

Cat	X <sub>Fru</sub> (%)	Y <sub>HMF</sub> (%)	Y <sub>EMF</sub> (%)	Y <sub>AL</sub> (%)	Y <sub>EL</sub> (%)	Y <sub>AF</sub> (%)	Y <sub>EF</sub> (%)	S <sub>EMF</sub> (%)	BC (%)
S10(C2)	25.65	12.00	0.32	0.21	0.93	0.25	0.47	1.25	90.83
F15(C2)	32.55	9.91	0.29	0.18	0.70	0.15	0.33	0.89	85.44

Los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización de glucosa, y luego en las reacciones consecutivas de deshidratación de fructosa y eterificación de HMF muestran que los catalizadores no son aptos para procesar carbohidratos distintos a la fructosa. La alta concentración de oligómeros y glucosa presente en el jarabe dificultan el proceso catalítico e influyen negativamente sobre el desempeño en reacción. Los oligómeros son compuestos que poseen mayor tamaño molecular, en consecuencia, tienen menor movilidad y por lo tanto presentan problemas de difusión, además tienen acceso limitado a los sitios activos. Adicionalmente, los oligómeros compiten con carbohidratos más simples por adsorción sobre los sitios activos y en caso de adsorberse, no reaccionan debido a la complejidad de su estructura, bloqueando la actividad efectiva del sitio catalítico [44].

Si la alimentación contiene una gran cantidad de oligómeros, la ruta de producción de HMF/EMF estará comprometida ya que los catalizadores solo cuentan con sitios ácidos Brønsted que son sitios efectivos para promover la deshidratación de fructosa y la eterificación de HMF. Para transformar la glucosa a fructosa en una misma etapa, se requiere la presencia de sitios ácidos Lewis que activan la glucosa y promueven la reacción de isomerización. Distintos trabajos han demostrado que un balance adecuado entre sitios Brønsted/Lewis son efectivos en la transformación directa de lixiviados reales de biomasa ricos en glucosa hacia derivados furánicos [32,45-47]. Se ha reportado que la glucosa no es reactiva hacia la deshidratación en presencia de sitios ácidos Brønsted, por el contrario, se ha reportado que este tipo de sitios puede promover la polimerización y condensación de la glucosa produciendo huminas. Es posible que el poco HMF formado haya reaccionado por vías de degradación limitando su producción y posterior eterificación, sin embargo, como los rendimientos hacia los subproductos de degradación del HMF son muy bajos, y el balance de carbono es relativamente cercano a 100%, entonces el comportamiento observado se atribuye a la incapacidad de los catalizadores de transformar la alimentación para producir HMF y posteriormente EMF, ya que la fructosa reactiva este impedida o imposibilitada para alcanzar los sitios activos por la presencia de glucosa que compete con la adsorción y los oligómeros que

se adsorben y bloquean los sitios ácidos accesibles y disponibles en la superficie del catalizador, considerando entonces que los oligómeros ensucian y producen un bloqueo irreversible impidiendo la interacción de la fructosa con los sitios ácidos afectando la transformación efectiva de la fructosa presente en la alimentación.

#### 6.4.4 Recomendaciones y estrategias a futuro

Para mejorar la eficiencia global del proceso catalítico a partir de jarabes reales provenientes de biomasa, se deben optimizar las etapas previas de procesamiento, en este caso, luego de la hidrólisis la cantidad remanente de oligómeros (~20% %p/p) afecta las etapas catalíticas posteriores. En este sentido, para mejorar las actividades *upstream* podría incorporarse una etapa de pretratamiento ácido suave, orientada a maximizar la conversión de oligómeros en hexosas. Luego podría optimizarse el proceso de hidrólisis enzimática, con el objetivo de obtener un jarabe concentrado en glucosa.

Este producto, con una fracción reactiva de carbohidratos optimizada, podría constituir la materia prima para alimentar un esquema de biorrefinería integrada. Las etapas *Downstream* en la biorrefinería, comenzarían mediante la alimentación del jarabe rico en glucosa a un reactor de isomerización glucosa a fructosa (R1). Las condiciones de esta etapa podrían optimizarse mediante el control de variables como: pH, relación resina/sustrato, temperatura y tiempo de reacción, considerando las limitaciones termodinámicas propias del equilibrio de isomerización.

Una alternativa para incrementar la concentración efectiva de fructosa en la corriente de proceso, sería incorporar una etapa de separación selectiva mediante una columna de separación con operación cíclica, rellena con resinas de intercambio iónico con afinidad preferencial hacia la fructosa. En este esquema, mientras en el ciclo (1) la columna retiene selectivamente la fructosa de la corriente proveniente de la etapa de isomerización y recicla la glucosa no retenida al reactor de isomerización, en el ciclo (2) la columna opera en etapa de regeneración, recuperando la fructosa previamente adsorbida mediante una corriente de agua de elución que es enviada al evaporador/cristalizador de vacío en donde se recuperarían los cristales de fructosa.

Este tipo de configuración, basada en ciclos alternados de adsorción-elución, reportado previamente por Takasaki [48], permitiría obtener una corriente enriquecida en fructosa o fructosa cristalizada. En la Figura 6.8 se muestra un diagrama de flujo del proceso integrado.

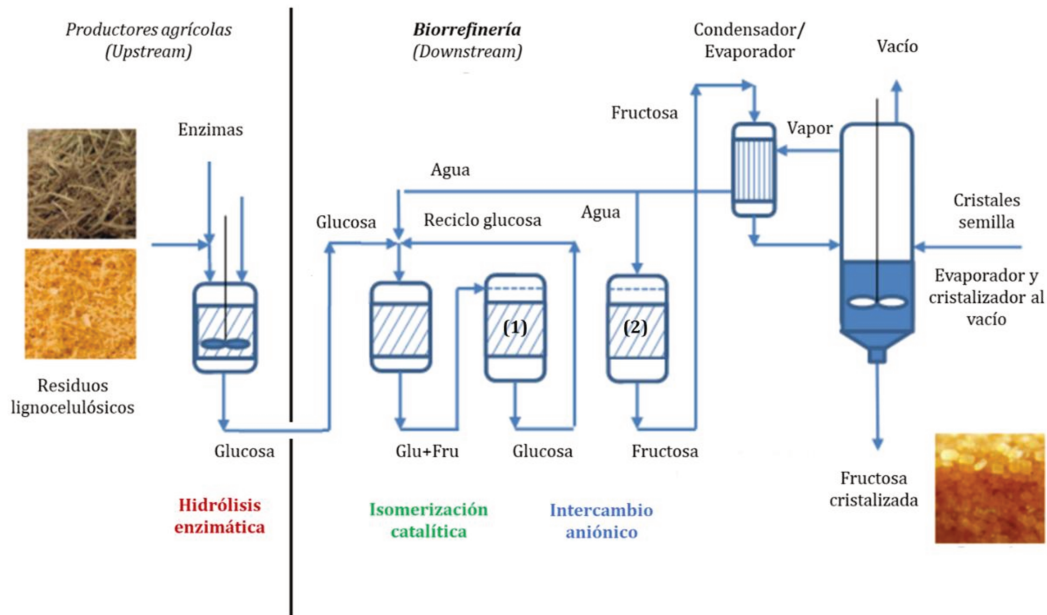


Figura 6.8 Proceso de integrado de hidrólisis, isomerización y fraccionamiento glucosa/fructosa

Luego en una etapa de acondicionamiento de materia prima, la fructosa obtenida, podría ser diluida en soluciones alcohol/agua de manera de alimentar el reactor continuo de deshidratación/eterificación utilizando los catalizadores más promisorios y las condiciones de operación definidas en este trabajo. Este enfoque integrado permitiría articular de manera racional las etapas de conversión bioquímica y catalítica, avanzando hacia un esquema de proceso continuo y escalable para la producción de EMF a partir de corrientes reales de biomasa, en el marco conceptual de una biorrefinería orientada a la valorización de carbohidratos con fines energéticos.

- [1] A. Liu, Z. Zehui, Z. Fang, B. Liu, K. Huang, Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose in ethanol catalyzed by MCM-41 supported phosphotungstic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20 (2014) 1977–1984. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.020>
- [2] M. Niakan, M. Masteri-Farahani, F. Seidi, Catalytic fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural on the surface of sulfonic acid modified ordered mesoporous SBA-16. *Fuel*. 337 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127242>
- [3] C. Bispo, K. De Oliveira Vigier, M. Sardo, N. Bion, L. Mafra, P. Ferreira, F. Jérôme, Catalytic dehydration of fructose to HMF over sulfonic acid functionalized periodic mesoporous organosilicas: Role of the acid density. *Catal Sci Technol*. 4 (2014) 2235–2240. <https://doi.org/10.1039/c4cy00137k>
- [4] D.Y. Murzin, Acid Site Density as a Kinetic Descriptor of Catalytic Reactions over Zeolites. *Chemistry*. 4 (2022) 1609–1623. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040105>
- [5] D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria, Pore ordering and surface properties of FDU-12 and SBA-15 mesoporous materials and their relation to drug loading and release in aqueous environments. *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.039>
- [6] Y. Yin, Y. Qi, C. Ma, W. Li, S. Luo, S. Liu, Efficient conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural using a bifunctional hydrophobic SBA-15 catalyst: The effects of hydrophobicity, morphology and acidity. *Fuel Processing Technology*. 245 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107752>
- [7] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, H.J. Heeres, A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. *Green Chemistry*. 8 (2006) 701–709. <https://doi.org/10.1039/b518176c>
- [8] L.G. Tonutti, M.A. Maquirriain, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, Synthesis of sulfonic SBA-15 by co-condensation and soxhlet extraction: optimization by shortening the preparation time. *Journal of Porous Materials*. 30 (2023) 33–42. <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01321-2>
- [9] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, Furanic diesel additives via fructose alcoholysis in one-pot reactor using sulfonic/hydrophobic functionalized three-dimensional ordered mesoporous silica catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 397 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113747>
- [10] J. Heda, P. Niphadkar, S. Nandanwar, V. Bokade, Effect of acidity and mesoporosity in H-USY on conversion of wheat straw to ethyl levulinate (Biofuel additive). *Journal of the Indian Chemical Society*. 100 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.100883>
- [11] J.P.V. Lima, P.T.A. Campos, M.F. Paiva, J.J. Linares, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural: Effects of Acidity and Porosity of Different Catalysts in the Conversion, Selectivity, and Yield. *Chemistry*. 3 (2021) 1189–1202. <https://doi.org/10.3390/chemistry3040087>

- [12] Y. Patiño, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, Biodiesel production from wastewater sludge using exchange resins as heterogeneous acid catalyst: Catalyst selection and sludge pre-treatments. *Journal of Water Process Engineering*. 44 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102335>
- [13] P. Maneechakr, S. Karnjanakom, Selective conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural over green catalyst. *Research on Chemical Intermediates*. 45 (2019) 743–756. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3640-5>
- [14] S. Liu, Y. Zhu, Y. Liao, H. Wang, Q. Liu, L. Ma, C. Wang, Advances in understanding the humins: Formation, prevention and application. *Applications in Energy and Combustion Science*. 10 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>
- [15] I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresour Technol*. 238 (2017) 716–732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>
- [16] S.T. Pham, M.B. Nguyen, G.H. Le, T.D. Nguyen, C.D. Pham, T.S. Le, T.A. Vu, Influence of Brønsted and Lewis acidity of the modified Al-MCM-41 solid acid on cellulose conversion and 5-hydroxymethylfurfural selectivity. *Chemosphere*. 265 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129062>
- [17] H. Hafizi, A. Najafi Chermahini, M. Saraji, G. Mohammadnezhad, The catalytic conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural over acid-functionalized KIT-6, an ordered mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*. 294 (2016) 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.082>
- [18] A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. *Catal Today*. 397–399 (2022) 526–539. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.019>
- [19] Zhang, R., Chen, J., Song, X., Li, J., Xiong, J., Yu, Z., & Lu, X. (2025). Production of 5-Ethoxymethylfurfural from Glucose Using Bifunctional Catalysts. *BioResources*. (2025) 20(2) 2962–2978. <https://ojs.bioresources.com/index.php/BRJ/article/view/24341>
- [20] H. Zheng, Z. Sun, X. Yi, S. Wang, J. Li, X. Wang, Z. Jiang, A water-tolerant C<sub>16</sub>H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>CrO<sub>39</sub> catalyst for the efficient conversion of monosaccharides into 5-hydroxymethylfurfural in a micellar system. *RSC Adv*. 3 (2013) 23051–23056. <https://doi.org/10.1039/c3ra43408g>
- [21] B. Xiang, Y. Wang, T.Q. Yang, H.Q. Yang, C.W. Hu. Promotion catalytic role of ethanol on bronsted acid for the sequential dehydration etherification of fructose to 5-ethoxymethylfurfural. *Journal of Catalysis*. 352 (2017) 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.031>
- [22] B. Chen, G. Xu, C. Chang, Z. Zheng, D. Wang, S. Zhang, K. Li, C. Zou, Efficient One-Pot Production of Biofuel 5-Ethoxymethylfurfural from Corn Stover: Optimization and Kinetics. *Energy and Fuels*. 33 (2019) 4310–4321. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00357>

- [23] R. Weingarten, J. Cho, R. Xing, W.C. Conner, G.W. Huber, Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions. *ChemSusChem*. 5 (2012) 1280–1290. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100717>
- [24] D. Soukup-Carne, B. Hillman, C.M.A. Parlett, X. Fan, J. Esteban, Dehydration of xylose to furfural in a biphasic system: catalyst selection and kinetic modelling discrimination. *React Chem Eng*. 10 (2025) 839–855. <https://doi.org/10.1039/d4re00572d>
- [25] J. Tacacima, S. Derenzo, J.G.R. Poco, Synthesis of HMF from fructose using Purolite® strong acid catalyst: Comparison between BTR and PBR reactor type for kinetics data acquisition. *Molecular Catalysis*. 458 (2018) 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.021>
- [26] Y. Jia, H. Zhao, Y. Chen, X. Liang, H. Tao, G. Xu, C. Chang, Experimental study combined with density functional theory and molecular dynamics simulation on the mechanism of glucose alcoholysis reaction. *Asia Pacific Journal of Chem Eng*. 18 (2023) 1932–2135. <https://doi.org/10.1002/apj.2901>
- [27] Y. Kim, A. Mittal, D. Robichaud, H.M. Pilath, B.D. Etz, P.C. St. John, D.K. Johnson, S. Kim. Prediction of Hydroxymethylfurfural Yield in Glucose Conversion through Investigation of Lewis Acid and Organic Solvent Effects. *ACS Catalysis*. 10 (2020) 14707–14721. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04245>
- [28] J. Zhang, Y. Xiao, Y. Zhong, N. Du, X. Huang, Alcohol effect and the related mechanism on fructose dehydration into 5-hydroxymethylfurfural in the deep eutectic solvent of [Emim]Cl/alcohol. *ACS Sustain Chem Eng*. 4 (2016) 3995–4002. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00882>
- [29] S. Wang, Y. Chen, Y. Jia, C. Wang, G. Xu, Y. Jiao, C. He, C. Chang, Q. Guo, DFT and dynamic analysis of glucose alcoholysis conversion to 5-ethoxymethylfurfural and ethyl levulinate. *Fuel*. 326 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125075>
- [30] X. Ge, H. Li, M. Liu, Z. Zhao, X. Jin, X. Fan, X. Gao, Microwave-assisted catalytic alcoholysis of fructose to ethoxymethylfurfural (EMF) over carbon-based microwave-responsive catalyst. *Fuel Processing Technology*. 233 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107305>
- [31] L. Zhang, Y. Zhu, L. Tian, Y. He, H. Wang, F. Deng, One-pot alcoholysis of carbohydrates to biofuel 5-ethoxymethylfurfural and 5-methoxymethylfurfural via a sulfonic porous polymer. *Fuel Processing Technology*. 193 (2019) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.001>
- [32] T. Dowaki, H. Guo, R.L. Smith, Cascade conversion and kinetic modeling of glucose transformation into mixed-biofuels via lignin-derived Lewis-Brønsted acid biochars. *Renew Energy*. 217 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119204>
- [33] J. Pu, D. Laurenti, C. Geantet, M. Tayakout-Fayolle, I. Pitault, Kinetic modeling of lignin catalytic hydroconversion in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*. 386 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122067>

- [34] W. Guo, Z. Zhang, J. Hacking, H.J. Heeres, J. Yue, Selective fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural from a fructose-glucose mixture over a sulfuric acid catalyst in a biphasic system: Experimental study and kinetic modelling. *Chemical Engineering Journal*. 409 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128182>
- [35] E. Nzediegwu, M.J. Dumont, Optimization and mechanistic kinetic model: Toward newsprint waste conversion to levulinic acid. *J Environ Chem Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106637>
- [36] N.A.S. Ramli, N.A.S. Amin, Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 283 (2016) 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.044>
- [37] M.A. Maquirriain, L.G. Tonutti, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, M.L. Pisarello, Glycerine esterification with free fatty acids using SBA-15 functionalized catalysts: Effect of hydrophobicity. *Appl. Catal. A. Gen.* 650 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.119014>
- [38] M.S. Zanuttini, L.G. Tonutti, C.A. Neyertz, C. Ferretti, B.S. Sánchez, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, Production of a high molecular weight jet-fuel precursor from biomass derived furfural and 2-methylfuran using propyl sulfonic SBA-15 catalysts. *Appl. Catal. A. Gen.* 665 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119383>
- [39] J.C. Manayil, A.F. Lee, K. Wilson, Functionalized periodic mesoporous organosilicas: Tunable hydrophobic solid acids for biomass conversion. *Molecules*. 24 (2019). <https://doi.org/10.3390/molecules24020239>
- [40] P. Manjunathan, P.P. Upare, M. Lee, D.W. Hwang, One-pot fructose conversion into 5-ethoxymethylfurfural using a sulfonated hydrophobic mesoporous organic polymer as a highly active and stable heterogeneous catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 5816–5826. <https://doi.org/10.1039/d1cy00883h>
- [41] X. Lin, Z. Wu, C. Zhang, S. Liu, S. Nie, Enzymatic pulping of lignocellulosic biomass. *Ind Crops Prod.* 120 (2018) 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.033>
- [42] J. Yang, C. Gao, X. Yang, Y. Su, S. Shi, L. Han, Effect of combined wet alkaline mechanical pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn stover and its mechanism. *Biotech. for Biofuels and Bioproducts*. 15 (2022). <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02130-0>
- [43] C. Saucina, V.I. Rodriguez, N.S. Veizaga, A. Storani, S. Guerrero, A. Iglesias, J.M. Grau, Isomerización/Deshidratación catalítica de azúcares obtenidos por hidrólisis enzimática de papel con resinas de intercambio iónico para obtención de 5-HMF. [www.unl.edu.ar/cac2019](http://www.unl.edu.ar/cac2019)
- [44] C. Antonetti, D. Licursi, A.M.R. Galletti, New intensification strategies for the direct conversion of real biomass into platform and fine chemicals: What are the main improvable key aspects?. *Catalysts*. 10 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/catal10090961>
- [45] K. Karupphasamy, J. Theerthagiri, A. Selvaraj, D. Vikraman, H. Parangusan, R. Mythili, M.Y. Choi, H.S. Kim, Current trends and prospects in catalytic upgrading of lignocellulosic

- biomass feedstock into ultrapure biofuels. *Environ. Res.* 226 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115660>
- [46] H. Hafizi, G. Walker, M.N. Collins, Efficient production of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and carbohydrates over lewis/brønsted hybrid magnetic dendritic fibrous silica core-shell catalyst. *Renew. Energy.* 183 (2022) 459–471. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.036>
- [47] B. Torres-Olea, I. Fúnez-Núñez, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Influence of Lewis and Brønsted acid catalysts in the transformation of hexoses into 5-ethoxymethylfurfural. *Renew. Energy.* 207 (2023) 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.036>
- [48] Takasaki, Y. Process for separating fructose from glucose-fructose mixtures, U.S. Patent 3,806,363, 1974. <https://patents.google.com/patent/US3806363A/en>.

---

# CAPÍTULO VII

OTROS COMPUESTOS DE INTERES,  
PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LEVULINICO Y 2,5-DIMETILFURANO.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

7.1 Conversión de fructosa a ácido levulínico (AL) sobre carbón funcionalizado .....	287
7.1.1 Ácido levulínico como derivado energético .....	287
7.1.2 Caracterización del carbón funcionalizado HTC/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	288
7.1.2.1 Propiedades texturales.....	288
7.1.2.2 Estabilidad térmica .....	290
7.1.2.3 Acidez superficial .....	290
7.1.2.4 Composición elemental .....	291
7.1.3 Evaluación de actividad catalítica.....	293
7.1.3.1. Efecto de la concentración de fructosa .....	294
7.1.3.2 Efecto de la carga del catalizador .....	295
7.1.3.3 Efecto de la temperatura.....	296
7.1.3.4 Efecto del tiempo de reacción.....	297
7.1.4 Balance de carbono estimado.....	298
7.1.5 Comparación de nuestros resultados con los publicados en la literatura. ....	299
7.1.6 Conclusiones parciales, producción de ácido levulínico .....	300
7.2 Hidrogenación/hidrogenólisis de HMF a 2,5-DMF sobre Pd/zeolitas HY y HL .....	302
7.2.1 Importancia del 2,5 DMF como biocombustible.....	302
7.2.2 Caracterización de catalizadores de Pd soportado en Zeolitas de diferente acidez...	304
7.2.2.1 Propiedades texturales.....	304
7.2.2.2 Propiedades ácidas de los catalizadores .....	306
7.2.2.3 Propiedades metálicas de los catalizadores.....	307
7.2.3 Reactividad en hidrogenación de HMF a 2,5-DMF empleando Pd/Zeolitas.....	308
7.2.3.1 Descripción del experimento realizado .....	308
7.2.3.2 Discusión de los resultados obtenidos en conversión de HMF a 2,5-DMF sobre Pd/zeolitas.....	309
7.2.4. Conclusiones parciales, hidrogenación de HMF. ....	310

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 7.1 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> , DTP del catalizador (HTC) [1].....	289
Figura 7.2 Difractograma para carbono tratado hidrotermalmente (HTC) [1].....	289
Figura 7.3 Perfiles TGA/DTG de carbono tratado hidrotermalmente (HTC) [1].....	290
Figura 7.4 Curvas de titulación potenciométricas del catalizador (HTC) [1].....	291
Figura 7.5 Micrografías SEM de cáscara de arroz (RH) (A,B,C,D) y catalizador HTC (F,G,H,I) con diferentes aumentos: A,F) 200 μm, B,G) 100 μm, C,H) 20 μm y D,I) 10 μm [1].....	292
Figura 7.6 Espectro EDS de la cascarilla de arroz (A) y el catalizador HTC (B) [1].....	293
Figura 7.7 Esquema de formación de HMF, ácido fórmico y ácido levulínico a partir de fructosa [1].....	294
Figura 7.8 Efecto de la concentración fructosa sobre la conversión y el rendimiento a AL [1].....	295
Figura 7.9 Efecto de la carga de catalizador sobre la conversión y el rendimiento. Condiciones de reacción: 150 °C, 3 h, concentración de fructosa 10% en peso [1].....	296
Figura 7.10 Efecto de la temperatura sobre la conversión y el rendimiento. Condición de reacción: 0,9 g de HTC, 3 h, concentración de fructosa 10% en peso [1].....	297
Figura 7.11 Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión y el rendimiento. Condición de reacción - 0,9 g HTC, 150 °C, concentración de fructosa 10% en peso [1].....	298
Figura 7.12 Camino de reacción para la obtención de 2,5-DMF a partir de glucosa.....	303
Figura 7.13 Isotermas de Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las zeolitas [89].....	305
Figura 7.14 TPD de NH <sub>3</sub> de los catalizadores [89].....	306
Figura 7.15 Imágenes TEM de los catalizadores [89].....	307
Figura 7.16 Reactividad de los catalizadores en hidrogenación de HMF.....	310

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 7.1 Conversión de fructosa a ácido levulínico mediante diversos catalizadores [1]......	300
Tabla 7.2 Resumen de propiedades texturales, ácidas y metálicas de los catalizadores.....	306
Tabla 7.3 Reactividad de catalizadores Pd/zeolitas en hidrogenación de HMF a 2,5-DMF ....	309

En los capítulos previos hemos especificado que el paso clave para la síntesis de derivados furánicos es la deshidratación de fructosa para formar 5-hidroximetilfurfural (HMF), compuesto plataforma a partir del cual se pueden obtener diferentes productos de interés dependiendo del catalizador y la estabilidad del HMF en el medio de reacción. En este capítulo se recopilan resultados adicionales relacionados con la obtención de dos compuestos furánicos de interés, el ácido levulínico (AL), obtenido por hidratación de HMF, y el 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), obtenido por hidrogenación/hidrogenólisis del HMF.

### **7.1 Conversión de fructosa a ácido levulínico (AL) sobre carbón funcionalizado**

Como aporte a esta tesis, se colaboró con otro grupo de investigación en el ajuste de parámetros operativos y análisis del efecto de variables de reacción para maximizar la producción a AL en medio acuoso, empleando fructosa como reactivo y un catalizador de carbón activado funcionalizado con ácido fosfórico sintetizado a partir de cáscara de arroz [1].

#### **7.1.1 Ácido levulínico como derivado energético**

Reconocido por el Departamento de Energía de EE. UU, el AL se encuentra entre los diez productos químicos más valiosos derivados de la biomasa [2-5]. El AL contiene grupos funcionales versátiles, como cetonas, grupos carbonilo y ácidos carboxílicos. Este compuesto puede transformarse en una amplia gama de productos, como, disolventes, aditivos para combustibles, materiales poliméricos, lubricantes, adhesivos, saborizantes alimentarios, anticongelantes, pinturas, plastificantes y herbicidas/pesticidas. Entre los ejemplos más destacados de estos valiosos derivados se encuentran la  $\gamma$ -valerolactona, los ésteres de levulinato, junto con otros compuestos deseables como lactonas, el ácido difenólico y el ácido  $\delta$ -aminolevulínico [6].

La obtención de AL a partir de carbohidratos es catalizada por ácidos. Numerosos catalizadores convencionales y homogéneos, como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, se han utilizado ampliamente en la síntesis de AL a partir de azúcares. Estos catalizadores ofrecen ventajas como disponibilidad, tiempos de reacción cortos y alta actividad catalítica [7-11]. Sin embargo, presentan inconvenientes, como la dificultad para purificar los productos de reacción y, además, debido a su naturaleza ácida causan corrosión al reactor. Los catalizadores heterogéneos surgen como solución, ofreciendo una separación fácil de las mezclas de productos y su posible reutilización en reacciones posteriores. Se han explorado diversos materiales sólidos ácidos para la producción de AL, entre ellos sílice funcionalizada y zeolitas

[12-18], resinas de intercambio iónico [19-21] y óxidos metálicos [22-24], así como materiales carbonosos [25-28]. Estos catalizadores han sido ampliamente investigados debido a su practicidad y sus características ecológicas. Por otro lado, existe una vía prometedora y sostenible que implica el uso de materiales de carbono porosos derivados de precursores de biomasa renovable, como fuentes lignocelulósicas y residuos agrícolas [29-32]. Estos materiales tienen un potencial considerable como catalizadores para la valorización de la biomasa. Su viabilidad económica, su extensa superficie con estructura porosa, su excelente estabilidad física y química, y la capacidad de introducir funcionalidades superficiales mediante modificación química o la incorporación de metales y grupos funcionales ácidos, son atributos que mejoran el rendimiento catalítico [33-36] y promueven una economía circular.

En esta sección se analiza el comportamiento de un catalizador de carbón poroso sintetizado mediante tratamiento hidrotérmico con ácido fosfórico de cascarilla de arroz y posterior pirólisis a 750 °C, utilizado para la conversión, en un solo reactor, de fructosa a AL en un sistema acuoso. El objetivo es desarrollar un método rentable para transformar residuos lignocelulósicos en ácido levulínico, reduciendo al mismo tiempo el impacto ambiental.

### **7.1.2 Caracterización del carbón funcionalizado HTC/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

#### **7.1.2.1 Propiedades texturales**

Las características texturales del catalizador se evaluaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Figura 7.1). La HTC presenta una isoterma de tipo II con un bucle de histéresis tipo H4, según la IUPAC [41], con ramificaciones paralelas de adsorción y desorción en el rango de presión relativa de 0.4 a 1.0. Este comportamiento indica la presencia de microporosidad y mesoporosidad. De igual manera, la cascarilla de arroz también presenta una isoterma de tipo II con un bucle de histéresis de tipo H4 [42]. Para la HTC, el área específica (SBET) fue de 158 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, el volumen de poros total fue de 0.157 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y el tamaño medio de poro fue de 4.1 nm. En contraste, la cascarilla de arroz presentó un área específica significativamente menor, de solo 6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, con un volumen de poros total de 0.0097 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y un tamaño medio de poro de 10.2 nm [42]. El aumento considerable de 25 veces en el área específica se atribuye a la activación inducida por el tratamiento hidrotérmico con ácido fosfórico y la temperatura. Estudios previos han reportado que el ácido fosfórico promueve cambios estructurales en la red porosa, resultando en un aumento significativo del área específica, demostrando la consistencia de los resultados obtenidos [43, 44].

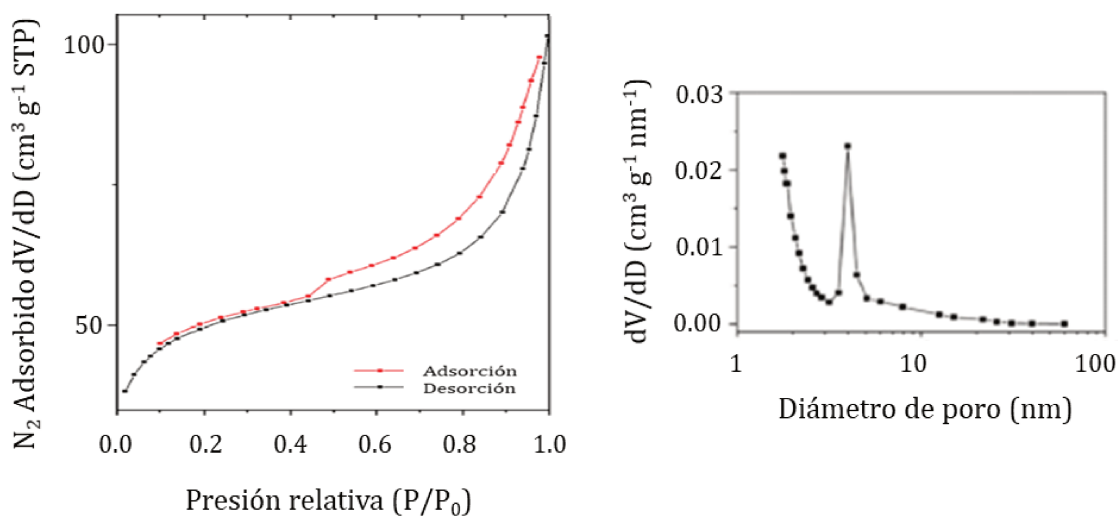


Figura 7.1 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, DTP del catalizador (HTC) [1]

La Figura 7.2 muestra el difractograma de Rayos X del catalizador. Como se puede observar, el material presenta un pico a 23.5° correspondiente al carbono grafitico C (002) [45]. En la zona de 43°, correspondiente al carbono turboestrático (forma de carbono sin la estructura tridimensional ordenada del grafito) (100) [46], la señal es muy baja. Este resultado concuerda con el encontrado por Rong et al. [47], quienes sintetizaron carbón activado a partir de cascarilla de arroz y también reportaron un pico de C (100) de baja intensidad en su difractograma. Además, cerca de la señal C (002), se observa un pico característico de SiO<sub>2</sub> (22,2°) [43], lo que lleva a la superposición de ambas señales [48].

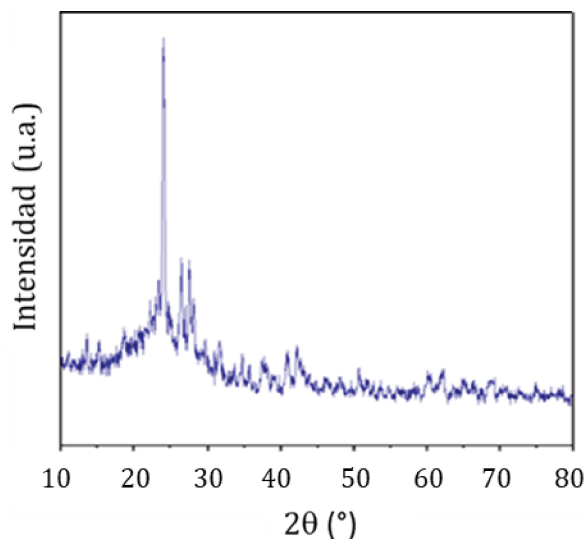


Figura 7.2 Difractograma para carbono tratado hidrotérmicamente (HTC) [1].

### 7.1.2.2 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica del catalizador se estudió mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de  $N_2$ , en un rango de temperatura de 25 a 900 °C. Los resultados se muestran en la Figura. 7.3.

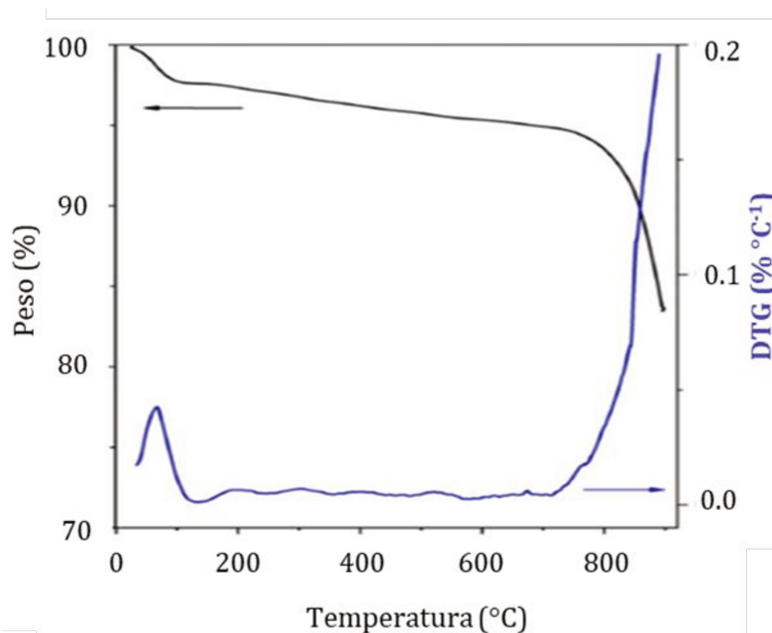


Figura 7.3 Perfiles TGA/DTG de carbono tratado hidrotérmicamente (HTC) [1].

La primera pérdida de peso observada (2.4%) se produjo en el rango de 25 a 120 °C, debido a la eliminación del agua adsorbida. El aumento de la temperatura a 200 °C resultó en una pérdida de peso insignificante (aprox. 0.3%), del 97.6% al 97.3%. La segunda etapa de pérdida de peso se produjo entre 200 y 750 °C, con una disminución del 2.8%. A esto le siguió una etapa final de 750 a 900 °C, en la que la pérdida de peso aumentó al 11.7%. Estas reducciones de peso se pueden atribuir a la importante gasificación de compuestos orgánicos volátiles residuales [49], junto con la descomposición de estructuras similares a la lignina [50]. Los resultados del TGA confirman que el catalizador sintetizado presenta una alta estabilidad térmica dentro del rango de temperatura de reacción catalítica (130-170 °C).

### 7.1.2.3 Acidez superficial

La acidez del catalizador se evaluó mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina para estimar tanto la fuerza como la cantidad de sitios ácidos en la fase líquida. El potencial inicial del electrodo ( $EI^0$ ) indica la máxima fuerza ácida disponible. Cuando  $EI^0 > 100$

mV, los sitios ácidos se consideran muy fuertes; valores entre 0 y 100 mV indican sitios ácidos fuertes, mientras que  $E^0 < 0$  sugiere sitios ácidos débiles o muy débiles [51,52]. Además, el volumen de n-butilamina necesario para alcanzar la meseta en la curva de potencial vs. Volumen de butilamina agregado, correspondiente al punto de inflexión en la curva  $dE/dV$ , proporciona una estimación del número total de sitios ácidos. Como se muestra en la Figura 7.4, el catalizador HTC presentó un potencial inicial de 478 mV.

Según la clasificación mencionada, este valor indica la presencia de sitios ácidos muy fuertes. El punto de inflexión observado en la curva  $dE/dV$  corresponde a una concentración total de sitios ácidos de  $1.28 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1} \text{ cat}$ . Además, se observan dos picos pronunciados en la curva  $dE/dV$ , lo que podría atribuirse a una distribución de sitios ácidos con diferente naturaleza o densidad ácida superficial. Por lo tanto, el tratamiento hidrotérmico con ácido fosfórico proporciona un método sencillo y rentable para impartir la acidez adecuada a los materiales de carbón activado para la conversión de fructosa en AL.

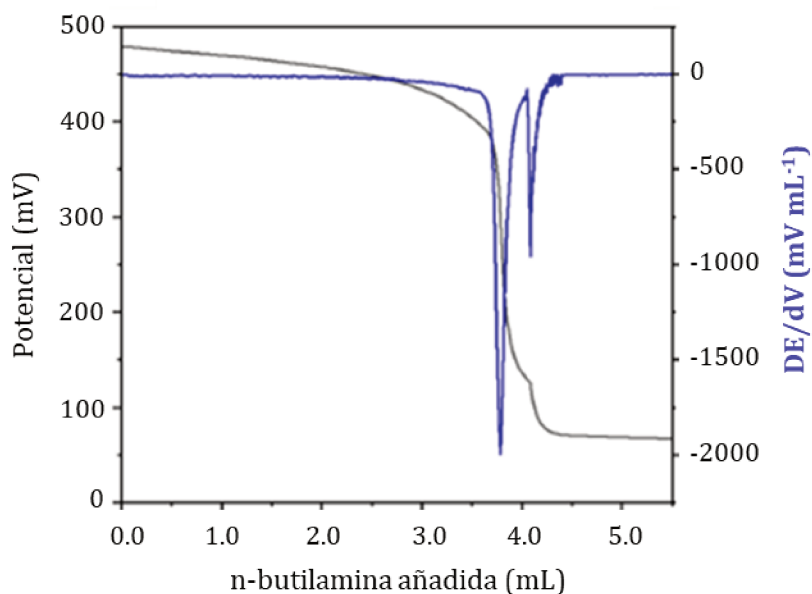


Figura 7.4 Curvas de titulación potenciométricas del catalizador (HTC) [1].

#### 7.1.2.4 Composición elemental

Las Figura 7.5 muestra las imágenes SEM de la cascarilla de arroz (Figura 7.5 A,B,C,D) y el catalizador tratado hidrotérmicamente HTC (Figura 7.5 F,G,H,I), Las micrografías SEM muestran cómo la cáscara de arroz conserva inicialmente una estructura ordenada con

patrones naturales (A-D), y tras el tratamiento hidrotérmico se transforma en superficie más rugosas e irregulares (F-I), evidenciando la degradación parcial de la matriz lignocelulósica y la formación de carbono amorfo. Estas modificaciones morfológicas son consistentes con la obtención de un catalizador de carbon activado, donde la combinación de porosidad y funcionalización química favorece tanto la adsorción como la actividad catalítica.

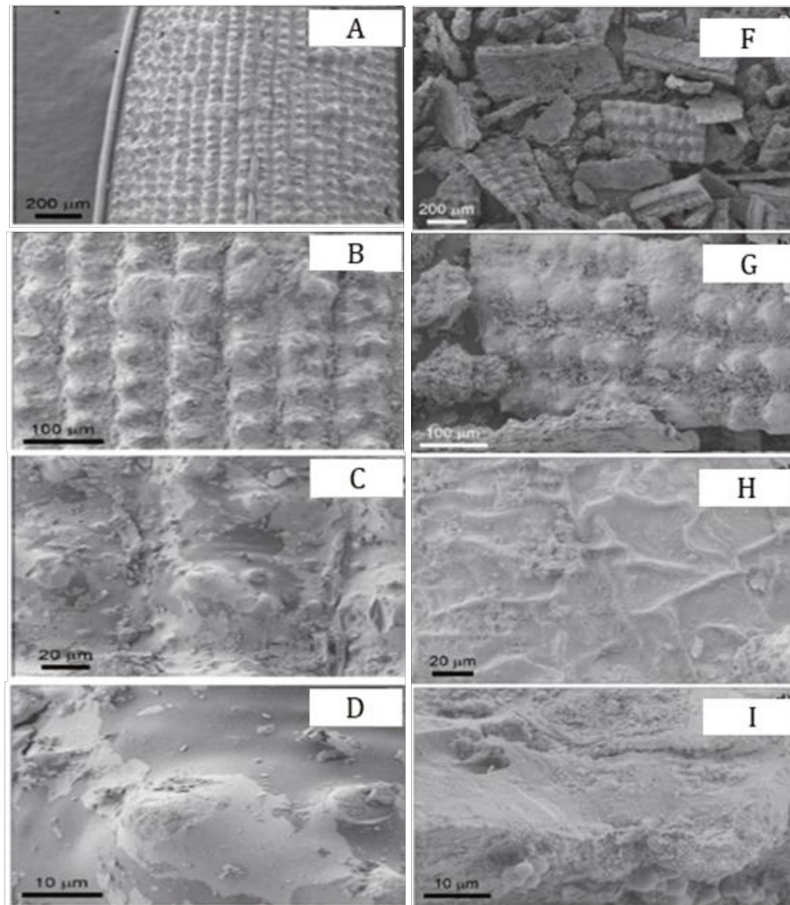


Figura 7.5 Micrografías SEM de cáscara de arroz (RH) (A,B,C,D) y catalizador HTC (F,G,H,I) con diferentes aumentos: A,F) 200  $\mu\text{m}$ , B,G) 100  $\mu\text{m}$ , C,H) 20  $\mu\text{m}$  y D,I) 10  $\mu\text{m}$  [1]

La composición elemental de las muestras de cascarilla de arroz y el catalizador HTC determinado por EDS se muestra en la Figura 7.6. El análisis de la cascarilla de arroz (Figura 7.6 A) reveló una composición dominada por oxígeno (45.7 %p/p) y silicio (32.4 %p/p), con un 21.9 %p/p de carbón. Esto refleja la capa externa característica de la cascarilla rica en sílice y la matriz orgánica compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina. Cabe destacar la ausencia de fósforo en la materia prima. Tras el tratamiento hidrotérmico proceso en el que se lleva a

cabo la carbonización en presencia de ácido fosfórico, se observaron cambios significativos en la composición elemental (Figura 7.6 B). El contenido de carbono aumentó notablemente hasta 40.0 %p/p, mientras que el oxígeno disminuyó a 31.9 %p/p y el silicio se redujo a 8.0 %p/p. Además, se encontró fósforo en un 20.0 %p/p, lo que confirma su incorporación favorable a partir del  $H_3PO_3$  durante el proceso de activación química. Estos cambios se producen por una deshidratación y carbonización extensas de la biomasa, junto con una lixiviación parcial de la sílice.

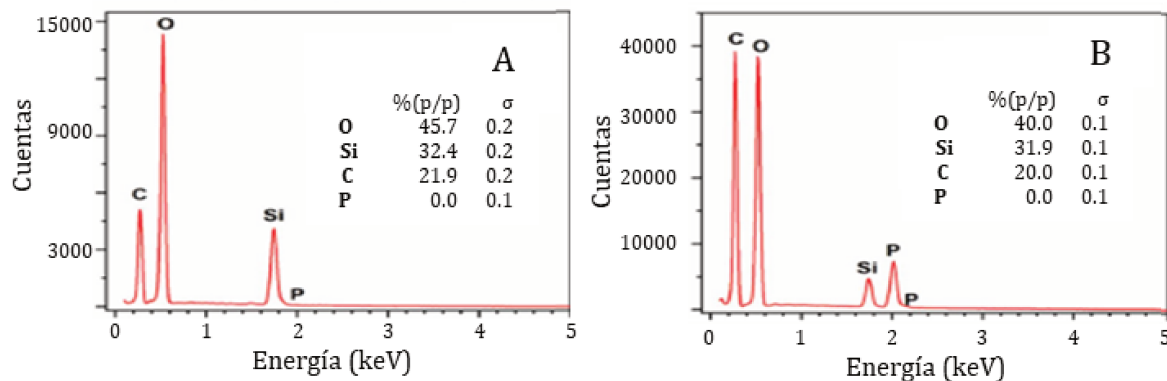


Figura 7.6 Espectro EDS de la cascarilla de arroz (A) y el catalizador HTC (B) [1]

### 7.1.3 Evaluación de actividad catalítica

Los ensayos de evaluación catalítica se realizaron en un reactor discontinuo agitado *batch*. Los parámetros de reacción estudiados fueron: concentración de fructosa en la solución de alimentación, relación másica fructosa/catalizador, temperatura de reacción y tiempo de reacción. Para cada ensayo, se preparó la solución de fructosa con agua desionizada a la concentración requerida, la masa de catalizador agregada fue variable dependiendo de las condiciones de cada experimento. El volumen de solución cargado se mantuvo en 30 mL para todos los ensayos. Luego de cargar el reactor con la solución de fructosa y el catalizador suspendido, el reactor se cierra y se purga con flujo de  $N_2$  para eliminar el oxígeno en el interior del mismo, luego se presurizó a 10 bar de  $N_2$ . La mezcla reaccionante y el catalizador se agitaron a una velocidad constante de 1000 rpm y se calentó a la temperatura deseada con una tasa de calentamiento de  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Una vez alcanzada la temperatura deseada, se inició la reacción. Por último, para detener la reacción, el reactor se enfrió en un baño de agua y el producto de reacción colectado se filtró a través de un filtro de jeringa (tamaño de poro de  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ).

La Figura 7.7 muestra un esquema con el camino de conversión de fructosa a AL. Este proceso consta de dos pasos: (i) en el primero, la fructosa se deshidrata para formar HMF, y (ii) en el segundo, el HMF se hidrata para producir AL y ácido fórmico (FA); ambas reacciones son catalizadas por sitios ácidos. También se muestran las vías de reacción secundarias que pueden consumir parte del producto intermedio, HMF, o del AL. La polimerización o formación de huminas también es catalizada por sitios ácidos en el catalizador y dependerá del tipo y la fuerza ácida del catalizador, así como de las condiciones de reacción en las que se utilice [67, 68]. Sin embargo, en este caso, la estructura de soporte es crucial, ya que puede limitar el progreso de estas reacciones no deseadas mediante la selectividad de forma. La energía de activación de cada etapa de reacción es diferente, y la velocidad de progreso dependerá de la temperatura a la que se lleven a cabo. Para el catalizador propuesto, cuya síntesis determina una determinada estructura porosa interna, distribución y concentración de sitios ácidos, es esencial estudiar el efecto de la concentración del reactivo, el número de sitios activos presentes, la temperatura de reacción establecida y el tiempo de contacto para establecer una condición de producción continua lo suficientemente atractiva como para intentar ampliar la escala. El ensayo en blanco (sin catalizador, utilizando una concentración de fructosa del 10% en peso a 150 °C durante 3 h) mostró una tasa de conversión de fructosa menor, cercana al 5%. El rendimiento de HMF fue inferior al 2% y no se detectó la formación de AL ni ácido fórmico.

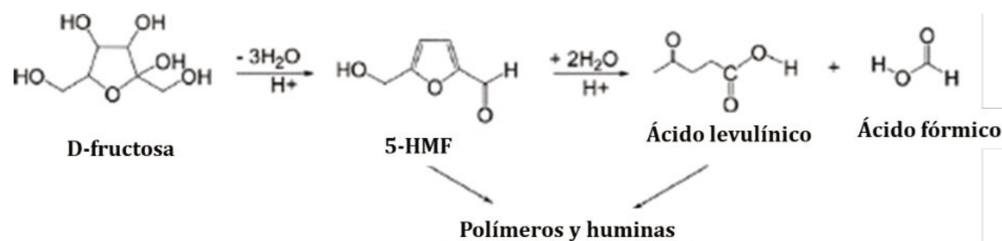


Figura 7. 7 Esquema de formación de HMF, ácido fórmico y ácido levulínico a partir de fructosa [1]

### 7.1.3.1. Efecto de la concentración de fructosa

La Figura 7.8 muestra la conversión de fructosa y el rendimiento a HMF, AL y FA en función de la concentración de fructosa en la solución acuosa cargada en el reactor, que oscila entre el 5 y el 20% en peso. La reacción se llevó a cabo durante 3 h a 150 °C, con una carga de HTC de 0.3 g. Al aumentar la concentración de fructosa del 5 al 10% en peso, la conversión mejoró del 93 al 98% y posteriormente se estabilizó a concentraciones iniciales de fructosa más altas. El rendimiento de AL aumentó del 7 al 11%, mientras que el de HMF disminuyó del

52 al 35%. Un aumento adicional en la concentración inicial de fructosa resultó en una disminución en los rendimientos de AL y HMF. Una tendencia similar a la observada para AL se observó para FA. La alta cantidad inicial de precursor de carbono, junto con su conversión completa, podría explicar la formación sustancial de huminas [8, 69]. Con base en el análisis de este comportamiento, se puede concluir que se recomienda una concentración de fructosa del 10% en peso para obtener una alta conversión de fructosa y un buen rendimiento de AL.

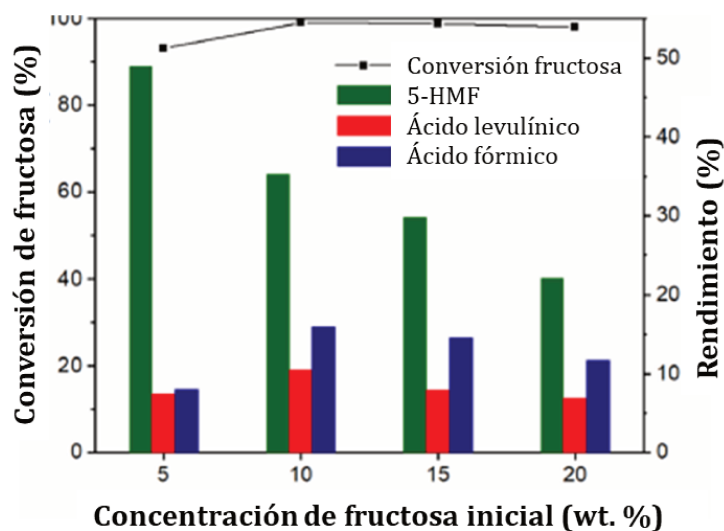


Figura 7.8 Efecto de la concentración fructosa sobre la conversión y el rendimiento a AL [1]

### 7.1.3.2 Efecto de la carga del catalizador

La carga del catalizador en el reactor tiene un impacto significativo en la conversión de reactivos. Esto se atribuye a la presencia de sitios activos y a la accesibilidad de las moléculas al sistema de poros. Cabe destacar que el HTC presentó micro y mesoporosidad con una alta área específica de  $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo que sugiere una excelente superficie de contacto que favorece la interacción de la fructosa con los sitios activos. La Figura 7.9 muestra el efecto de la carga del catalizador en la conversión de fructosa y el rendimiento de HMF, AL y FA a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 3 h, a partir de una solución acuosa con un 10% en peso de fructosa. En todos los casos, la conversión de fructosa se mantuvo consistente alrededor del 98%. Al aumentar la carga del catalizador de 0.3 a 0.9 g, el rendimiento hacia AL aumentó del 10 al 25%. Sin embargo, una mayor cantidad de catalizador HTC no solo mejora la deshidratación de fructosa a AL, sino que también desencadena la degradación de HMF y AL en subproductos adicionales, incluyendo huminas [9, 69]. Bisen et al. [18] reportaron un resultado similar con una

conversión de fructosa del 99%. En consecuencia, se identificó una carga óptima de HTC de 0.9 g, que produce la mayor producción de AL. Considerando que el volumen de carga del reactor es de 30 mL, la relación másica de fructosa a HTC que proporciona una conversión completa de fructosa con un rendimiento del 25% de AL es de 3.7  $\text{g}_{\text{Fructosa}} \text{g}_{\text{HTC}}^{-1}$ .

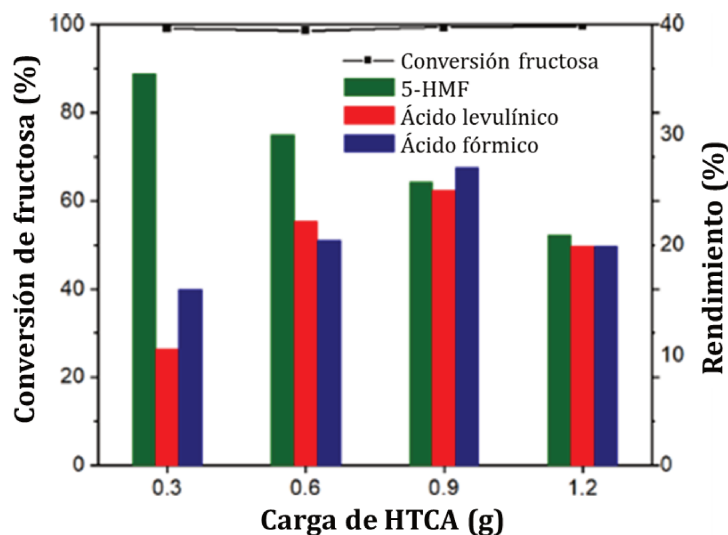


Figura 7.9 Efecto de la carga de catalizador sobre la conversión y el rendimiento. Condiciones de reacción: 150 °C, 3 h, concentración de fructosa 10% en peso [1]

### 7.1.3.3 Efecto de la temperatura

La Figura 7.10 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de fructosa y el rendimiento de HMF, AL y FA. El experimento se realizó con una carga de catalizador de 0.9 g durante 3 h, partiendo de una solución acuosa con un 10% en peso de fructosa. Si bien la conversión de fructosa se mantuvo relativamente estable, la formación de AL dependió en gran medida de la temperatura de reacción [70]. A la temperatura de reacción más baja, 130 °C, el rendimiento nominal de AL fue aproximadamente de 5%. Mientras tanto, se alcanzó un rendimiento máximo de LA del 25% a 150 °C. Sin embargo, un aumento adicional de la temperatura de reacción a 170 °C resultó en una disminución del rendimiento de AL (22 %). El rendimiento máximo de HMF (26%) se obtuvo a 150 °C, pero disminuyó drásticamente a 5% a 170 °C. De hecho, una temperatura de 150 °C es ideal para transformar una solución acuosa de fructosa en LA. Un aumento de temperatura favorece la polimerización directa del HMF, más que su deshidratación.

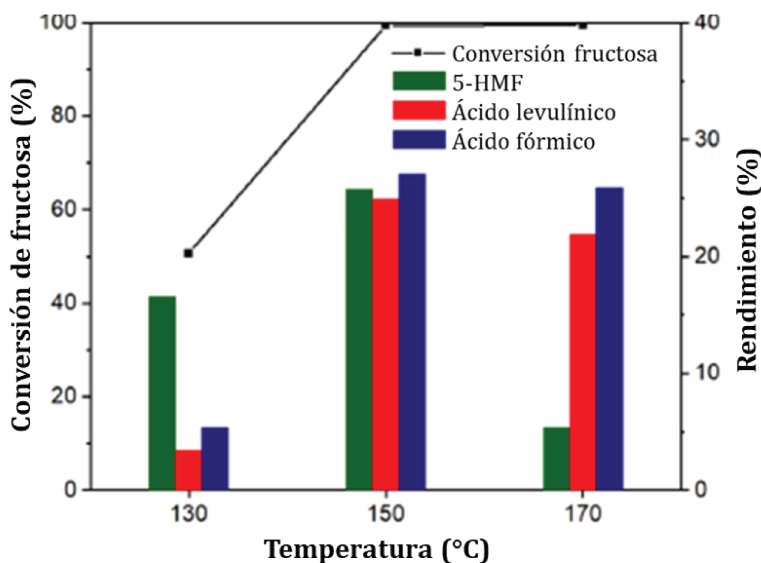


Figura 7.10 Efecto de la temperatura sobre la conversión y el rendimiento. Condición de reacción: 0.9 g de HTC, 3 h, concentración de fructosa 10% en peso [1]

#### 7.1.3.4 Efecto del tiempo de reacción

Al limitar la relación másica de fructosa a HTC y la temperatura de reacción para evitar alcanzar la energía de activación necesaria para la polimerización de la especie intermediaria HMF, y considerando que la concentración de HMF se mantiene elevada después de 3 h de reacción, el único paso restante a evaluar es aumentar el tiempo de contacto para mejorar el rendimiento a AL. El efecto del tiempo de reacción se estudió utilizando 0.9 g de HTC a 150 °C, partiendo de una solución acuosa de fructosa al 10% en peso. El tiempo de reacción se varió de 1 a 7 h para determinar el tiempo óptimo para la producción selectiva de AL. La Figura 7.11 muestra la conversión de fructosa y el rendimiento del producto. En la primera hora de reacción, la conversión de fructosa ya era del 83%, con rendimientos del 11.5, 3.5 y 7,1% de HMF, AL y FA, respectivamente. A medida que la reacción continuaba, los rendimientos de AL y FA aumentaron gradualmente, y a las 3 h, la conversión de fructosa alcanzó casi el 100%. Sin embargo, el rendimiento de HMF disminuyó significativamente al extenderse el tiempo de reacción a 5 h, lo que indica la formación de productos finales, principalmente AL y FA. El HMF podría contribuir a la formación de huminas debido a su reactividad, dada por los grupos aldehído e hidroxilo que lo conforman [8,69], pero limitar la temperatura a 150 °C impide este camino de degradación. Además, los rendimientos de AL y FA también disminuyeron al extenderse el tiempo de reacción a 7 h. Este comportamiento podría explicarse asumiendo que la formación de huminas a tiempos de reacción altos puede provenir de la polimerización del

AL, ya que su rendimiento disminuye bruscamente, mientras que el rendimiento a HMF se modifica ligeramente de 5 a 7 h. Por lo tanto, en presencia del catalizador HTC, se logró una conversión casi completa de fructosa en 5 h de reacción, con un rendimiento a AL del 55% cuando la temperatura se limitó a 150 °C y la relación másica fructosa/HTC se mantuvo en 3.7.

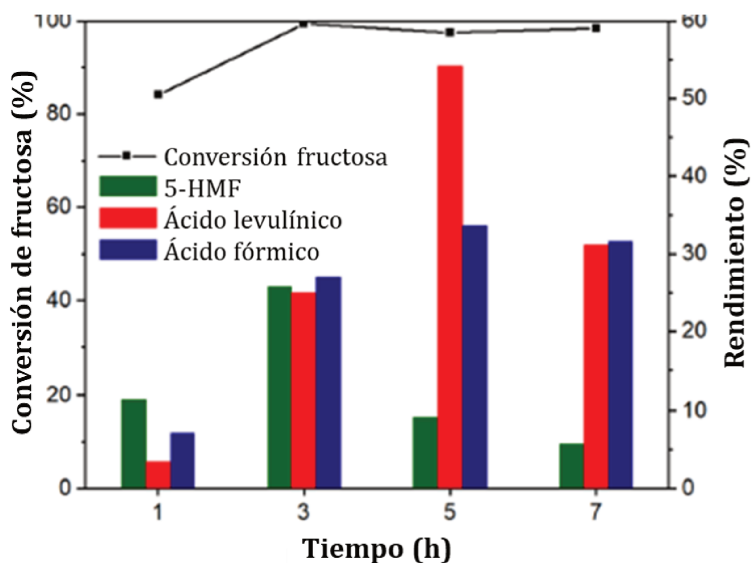


Figura 7.11 Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión y el rendimiento. Condición de reacción - 0,9 g HTC, 150 °C, concentración de fructosa 10% en peso [1]

En general, el AL y el FA se formaron en cantidades aproximadamente equimolares, como se esperaba tras la hidratación del HMF. Sin embargo, se observó una desviación de esta tendencia para el tiempo de reacción de 5 h, donde el rendimiento de AL superó significativamente al rendimiento a ácido fórmico. Esta discrepancia puede atribuirse a la degradación parcial o volatilización del ácido fórmico en condiciones de reacción prolongadas, ya que se sabe que el ácido fórmico es menos estable térmicamente que el AL. Además, el ácido fórmico puede experimentar reacciones secundarias, como la condensación o la incorporación a estructuras similares a las huminas, lo que reduce su concentración medible en la fase acuosa.

#### 7.1.4 Balance de carbono estimado

El balance de carbono en la fase líquida osciló entre el 35 y el 80%, lo que indica una retención de baja a moderada del carbono inicial en los productos detectados. La fracción de carbono no recuperada (20-65%) probablemente esté asociada a la formación de subproductos sólidos, como huminas, productos líquidos o gaseosos menores no detectados, y posibles pérdidas durante el muestreo y el análisis. Estos resultados concuerdan con los

valores reportados en la literatura para procesos similares de conversión de azúcares catalizados por ácido [71,72].

### 7.1.5 Comparación de nuestros resultados con los publicados en la literatura.

Una comparación exhaustiva de diversos catalizadores para la conversión de fructosa en AL, resumida en la Tabla 7.1, revela importantes tendencias en la eficiencia catalítica, la sostenibilidad y las condiciones operativas. Si bien la mayoría de los catalizadores alcanzaron altas tasas de conversión de fructosa, a menudo superiores al 90%, los rendimientos de AL correspondientes variaron significativamente, oscilando entre el 21 y el 65%. Esto demuestra que la conversión por sí sola no es suficiente para evaluar el comportamiento catalítico y que la selectividad del catalizador hacia el AL desempeña un papel crucial.

Los ácidos minerales homogéneos, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ , proporcionaron conversiones de fructosa casi completas y rendimientos de AL de hasta el 65%. Sin embargo, su naturaleza corrosiva, su imposibilidad de reutilización y los riesgos ambientales limitan su aplicabilidad en procesos catalíticos sostenibles. Por el contrario, los catalizadores ácidos sólidos heterogéneos, como Amberlyst 15,  $\text{WO}_3/\text{ZSM-5-CVN}$  y el carbón tratado hidrotérmicamente desarrollado en este estudio, ofrecen un rendimiento competitivo con las ventajas adicionales de reutilización, facilidad de separación y una mejor alineación con los principios de la química verde. Materiales como la zeolita H- $\beta$  sulfonada, el óxido de grafeno sulfonado y  $\text{La}_2(\text{SO}_3)_3$  produjeron rendimientos moderados de AL (43-61%), aunque algunos requirieron condiciones más severas, incluyendo tiempos de reacción más largos o temperaturas más elevadas.

En general, el uso de catalizadores derivados de biomasa, como HTC y biocarbón sulfonado, demuestra la viabilidad de transformar residuos agrícolas en sólidos ácidos eficientes para la valorización de la biomasa, lo que apoya el desarrollo de procesos químicos circulares y respetuosos con el medio ambiente. El catalizador HTC, en particular, demostró una alta actividad, logrando una conversión completa de fructosa y un rendimiento a AL de 55% en condiciones moderadas (150 °C, 5 h, 10% en peso de fructosa), lo que lo convierte en uno de los catalizadores sólidos más efectivos evaluados y especialmente atractivo debido a su preparación a partir de cáscara de arroz, un residuo agrícola de bajo costo.

Tabla 7.1 Conversión de fructosa a ácido levulínico mediante diversos catalizadores [1].

Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fructosa (p/p %)	Carga de catalizador	X <sub>F</sub> (%)	Y <sub>AL</sub> (%)	Ref.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	2	14	0.1 M	>99	57	[60]
Ácido p-toluen sulfónico	100	12	18	1 M	90	30	[55]
Ácido metanosulfónico	188	1	6	0.4 M	>99	65	[61]
HCl	200	3	10	pH 1.51	n.d.	52	[62]
HNO <sub>3</sub>	200	3	10	pH 1.46	n.d.	51	[62]
Amberlyst BD20	120	24	9	0.32 M	99	46	[19]
Amberlyst 15	160	2	10	1 M	96	52	[63]
Dowex DR-2030	110	12	10	150 g/L	42	21	[20]
Zeolita H-BEA sulfonada	160	7	20	14 g/L	98	43	[17]
SBA-NaCl	180	7	0.5	2 g/L	>99	30	[12]
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	200	2	11	0.62 M	>99	36	[64]
TiO <sub>2</sub>	120	6	5	0.03 M	80	49	[65]
WO <sub>3</sub> /ZSM-5-CVN	170	2.5	1.6	10 g/L	100	53	[24]
Biocarbón sulfonado	180	6	1	1 g/L	n.d.	33	[28]
sGO	160	1	4	6.7 g/L	>99	61	[56]
HTC	150	5	10	30 g/L	>99	55	Este estudio

n.d.: no disponible. Solvente: agua. Reactor discontinuo

### 7.1.6 Conclusiones parciales, producción de ácido levulínico

Se sintetizó un catalizador sólido ácido y ecológico mediante tratamiento hidrotérmico de cascarilla de arroz con ácido fosfórico, seguido de pirólisis. Este proceso, que utiliza residuos agrícolas renovables, se alinea con los principios de la química verde y permite la conversión selectiva de carbohidratos derivados de la biomasa en productos químicos de alto valor. El catalizador se diseñó para la producción eficiente de ácido levulínico a partir de fructosa, un monosacárido modelo en la valorización de la biomasa. Durante la síntesis, el ácido fosfórico desempeñó una doble función: facilitar la carbonización e introducir grupos funcionales ácidos para conferir la actividad catalítica. La caracterización del material confirmó que el catalizador alcanzó una estructura micro y mesoporosa con gran área específica, térmicamente estable y con un número significativo de sitios ácidos activos, factores favorables para el rendimiento catalítico.

El sistema promueve la deshidratación de la fructosa a 5-hidroxiacetilfurfural y su posterior hidratación a AL. En condiciones operativas óptimas (10 % de fructosa, 150 °C, 5 h, una relación fructosa/masa de catalizador de 3.7) se obtuvo una conversión completa de fructosa y un rendimiento a AL del 55%. Estos valores resaltan el potencial del catalizador sintetizado como una solución rentable y ambientalmente sostenible para la valorización de la biomasa, ofreciendo una vía prometedora para la producción escalable de productos químicos de plataforma renovable.

## 7.2 Hidrogenación/hidrogenólisis de HMF a 2,5-DMF sobre Pd/zeolitas HY y HL

Luego de observar la estabilidad del HMF en n-butanol se hicieron ensayos de hidrogenación de HMF para obtener 2,5-DMF utilizando zeolitas FAU y LTL en su versión básica y protonada e impregnadas con paladio (Pd). Estos resultados comprenden un aporte basado en la producción de compuestos de importancia como precursores en la química orgánica con gran aplicación industrial.

### 7.2.1 Importancia del 2,5 DMF como biocombustible.

En el entorno de biorrefinería, el 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) es un biocombustible que puede reemplazar a los aditivos elevadores de octanos derivados del petróleo como el MTBE, y puede usarse como aditivo biocombustible para mejorar las propiedades de la nafta, o del etanol debido a sus excelentes propiedades similares [79]. La densidad energética del 2,5-DMF (31.5 MJ/L) es similar al de la nafta (35 MJ/L) y un 40% superior al del etanol (23 MJ/L) [80,81]. Además, el 2,5-DMF (p. eb. 92-94 °C) es menos volátil que el etanol (p. eb. 78 °C), es inmiscible en agua y tiene un índice de octano de 119 RON. Con estas características es posible proyectar un buen futuro para la aplicación del 2,5-DMF como combustible líquido alternativo para el transporte.

El método ampliamente aceptado en la literatura relacionada para obtener 2,5-DMF consiste principalmente en la reducción de los grupos funcionales formilo e hidroxilo del 5-hidroximetilfurfural (HMF) mediante procesos de hidrogenación, utilizando catalizadores bifuncionales metálicos soportados, hidrógeno y disolventes orgánicos (Figura 7.12). La hidrogenación catalítica del grupo aldehído (-CHO) y la hidrogenólisis del anillo furánico del HMF pueden llevarse a cabo en forma simultánea [82], por lo que se requiere un cuidadoso control de las condiciones de reacción para mejorar la selectividad a 2,5-bis(hidroximetil)furano (2,5-BHF) como principal precursor del 2,5-DMF, ya que se obtienen rendimientos similares a 2,5-BHF y 2,5-bishidroximetil-tetrahidrofurano (2,5-BHTHF) sobre catalizadores convencionales de hidrogenación, tales como níquel Raney y diferentes catalizadores metálicos soportados (cobre, platino, paladio, cobalto, cromo, molibdeno) en H<sub>2</sub>O como disolvente a alta temperatura y alta presión de hidrógeno [83].

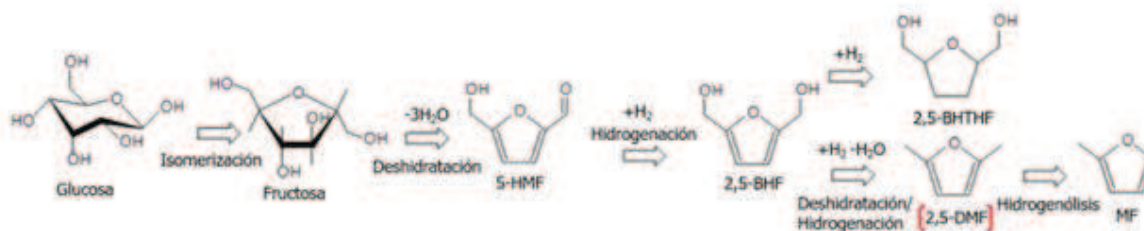


Figura 7.12 Camino de reacción para la obtención de 2,5-DMF a partir de glucosa

Inicialmente los investigadores Roman-Leshkov y col. [84] y Binder/Raines [85] propusieron un sistema en dos etapas para obtener 2,5-DMF. La primera etapa consiste en la deshidratación de fructosa en fase acuosa catalizada por HCl en un reactor bifásico utilizando solventes orgánicos para extraer el HMF. Y en la segunda etapa se produce la hidrogenólisis selectiva de los enlaces C-O del HMF, y la hidrogenación que genera el 2,5-DMF con un buen rendimiento (79%) sobre un catalizador de Cu-Ru/C utilizando butanol como disolvente.

Luijckx y col. [86] han obtenido 2,5-DMF por hidrogenación de HMF con un catalizador de paladio (Pd/C) en propanol, aunque durante la reacción el intermediario principal es el 2,5-BHTHF. Sin embargo, empleando dioxano como disolvente en la reacción se forma el 2,5-BHF como producto principal. Iriondo y col. [87] observaron que el cobre soportado en zirconia (Cu/ZrO<sub>2</sub>) es selectivo hacia el 2,5-DMF en la hidrogenólisis de soluciones sintéticas y reales de HMF. Upare y col. [88] diseñaron un proceso integrado continuo para la obtención de 2,5-DMF a partir de fructosa (15%) usando resina Amberlyst 15 para la deshidratación y RuSn/ZnO para la hidrogenólisis con n-butanol como solvente. A pesar de los avances logrados en los procesos de transformación catalítica de carbohidratos a derivados furánicos, se necesitan mejoras en el diseño de catalizadores para lograr la aplicación comercial de estos procesos con cargas reales de biomasa. En este caso debe priorizarse la selección de un catalizador sólido ácido que reemplace los ácidos inorgánicos. Además, es fundamental el desarrollo de catalizadores soportados, que trabajen en forma continua, estable y que sean de costo accesible para poder escalarlos disminuyendo el impacto ambiental del proceso. Se plantea utilizar alcoholes en reemplazo de solventes orgánicos utilizados comúnmente, para encontrar un medio de reacción que no sea agresivo con el medio ambiente y que permita estabilizar los reactivos, intermediarios y separar sin inconveniente el producto deseado.

Este estudio preliminar de conversión de HMF a 2,5-DMF tiene como alcance analizar el efecto de la acidez y del tamaño de poro de dos zeolitas comerciales utilizadas como soporte, sobre la dispersión y el tamaño de partícula del Pd seleccionado como metal hidrogenante, y sobre el rendimiento global de la reacción de hidrogenación/hidrogenólisis de HMF a 2,5-DMF, tanto sobre la actividad metálica como sobre la selectividad a 2,5-DMF. Para este estudio se utilizaron cuatro catalizadores preparados en laboratorio por nuestro grupo de trabajo y caracterizados en colaboración con un grupo de investigación español. Los catalizadores fueron sintetizados originalmente para analizar su comportamiento en la reacción de hidrodechloración de clorometanos [89]. A continuación, se describen los pasos de preparación y reproducimos algunos resultados de la caracterización, a fin de poder analizar el comportamiento de los mismos en el nuevo sistema reaccionante frente a una solución de HMF en n-butanol en presencia de H<sub>2</sub> bajo condiciones típicas de reacción para producir 2,5-DMF.

Los soportes comerciales utilizados fueron cuatro zeolitas: Na-Y, H-Y, K-L y H-L. En todos los casos se parte de zeolitas comerciales las cuales son tratadas térmicamente e intercambiadas con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> para generar acidez tal como se describe en el capítulo II. Una vez modificada la acidez del soporte se les incorpora Pd como fase activa de acuerdo al método de impregnación a humedad incipiente, mediante una solución de PdCl<sub>2</sub> de concentración adecuada de modo de obtener 1% p/p de Pd en el catalizador final. Después de la impregnación, los catalizadores se secan a temperatura ambiente durante 24 h y luego en estufa durante 12 h. Seguidamente, se calcinan a 450 °C en flujo de aire (60 mL min<sup>-1</sup>), se enfrían y purgan bajo flujo inerte de N<sub>2</sub>. Finalmente, la fase metálica activa se obtiene por reducción del catalizador calcinado en flujo de H<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) a 500°C durante 1 h. Los catalizadores se identificaron (con y sin intercambio con NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) como PdHL, PdHY y PdKL, PdNaY.

## **7.2.2 Caracterización de catalizadores de paladio Pd soportados en zeolitas de diferente acidez**

### **7.2.2.1 Propiedades texturales**

La textura porosa de los catalizadores se estudió mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C en un equipo ASAP 2020. Todas las muestras se desgasificaron previamente a 200 °C bajo vacío (10<sup>-6</sup> Torr) durante 6 h. Se utilizó la ecuación BET y el método t-plot para calcular

el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y el volumen de microporos ( $V_{\text{pMIC}}$ ). El volumen total de poros se cuantificó mediante la adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $P/P_0 = 0,99$  ( $V_{\text{pTOT}}$ ).

La Figura 7.13 muestra las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores a  $-196$  °C. Según la clasificación IUPAC, las isotermas de la zeolita K-L son de tipo I, con la mayor parte de la adsorción de  $\text{N}_2$  a baja presión relativa y ciclos de histéresis insignificantes, característicos de materiales microporosos. Por otro lado, el catalizador Na-Y muestra una isoterma de tipo IV, característica de materiales mesoporosos con presencia de microporosidad, con un ciclo de histéresis H4 asociado a la condensación capilar de  $\text{N}_2$  en los mesoporos [90]. Además, este catalizador presenta mayor capacidad de adsorción de  $\text{N}_2$  y, por lo tanto, una textura porosa más desarrollada. El intercambio iónico con amonio resultó en una disminución significativa de la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido, especialmente a bajas presiones relativas, lo que indica una reducción del volumen de microporos. Esta reducción de la porosidad es consecuencia del proceso de intercambio catiónico, que, según los resultados de espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), redujo la cantidad de Na del 7.5% al 0.2% para Na-Y e H-Y, respectivamente, y de forma similar redujo el contenido de K del 11.8% al 0.2% para los catalizadores K-L y H-L, respectivamente.

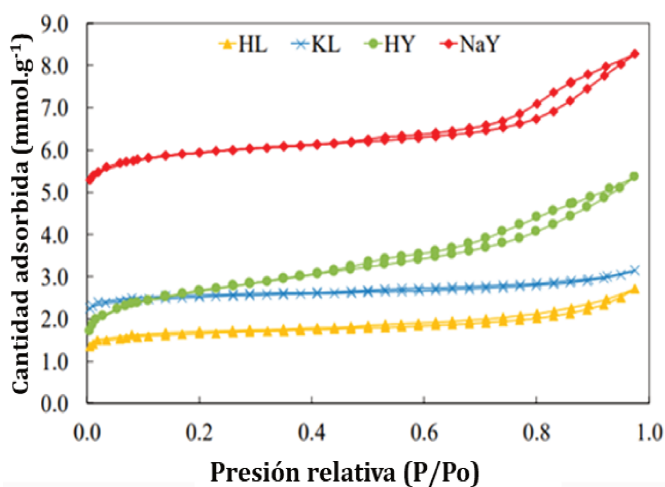


Figura 7.13 Isotermas de Adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las zeolitas [89]

La Tabla 7.2 resume el área específica, volumen total de poros y volumen de microporos, obtenidos de las isotermas adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . Los catalizadores muestran  $S_{\text{BET}}$  moderadas, entre 98 y 342  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , similares a las que se reportan en la literatura [91-93]. La impregnación con un 1% p/p de Pd, podría bloquear una parte de la porosidad del soporte.

Los valores de área específica  $S_{\text{BET}}$  confirman que las zeolitas tratadas mediante intercambio iónico, H-Y y H-L, sufrieron una reducción significativa de su porosidad. Después del intercambio iónico, la zeolita H-Y mostró una reducción del área  $S_{\text{BET}}$  cercana al 50%, indicando deterioro de la estructura zeolítica, este comportamiento se verificó por análisis de difracción de rayos X (DRX).

Tabla 7.2 Resumen de propiedades texturales, ácidas y metálicas de los catalizadores

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{pTOT}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{pMIC}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Acidez ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$\text{MPS}_{\text{Pd}}$ (nm)	D (%)
PdKL	145	0.109	0.075	0.37	6.3	18
PdNaY	342	0.287	0.177	1.49	4.2	26
PdHL	98	0.094	0.043	1.75	1.4	79
PdHY	174	0.186	0.164	1.96	2.3	48

### 7.2.2.2 Propiedades ácidas de los catalizadores

La acidez de los catalizadores se midió mediante  $\text{NH}_3$ -TPD. Para ello 0.2 g de catalizador se saturaron con 25 mL de una mezcla gaseosa de  $\text{NH}_3/\text{He}$  al 5% a 100 °C. Posteriormente, el  $\text{NH}_3$  se desorbió aumentando la temperatura a 5 °C  $\text{min}^{-1}$  desde 100 °C hasta 940 °C y se monitoreó con un TDC. La evolución de la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbida en función de la temperatura se muestra en la Figura 7.14.

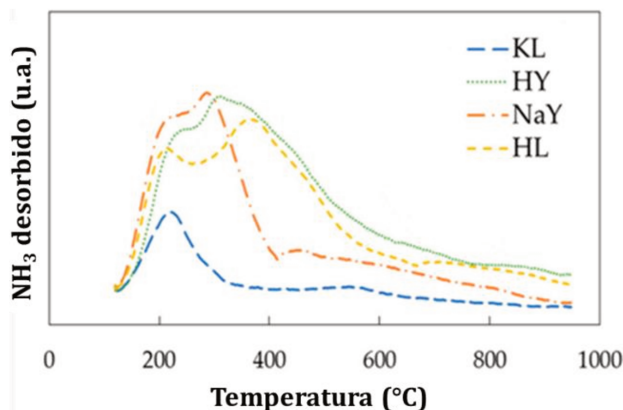


Figura 7.14 TPD de  $\text{NH}_3$  de los catalizadores [89]

La temperatura de los picos de desorción y su intensidad se correlacionan con la fuerza y el número de sitios ácidos, respectivamente. El catalizador K-L presenta la menor acidez, con un único pico de baja intensidad a 210 °C, asociado a sitios ácidos débiles. Los picos de desorción de  $\text{NH}_3$  de Na-Y fueron más intensos por debajo de 400 °C, lo que indica un mayor número de sitios ácidos, aunque aún débiles. Por el contrario, H-Y y H-L mostraron mayor

acidez según sus perfiles de desorción, y ambas muestras presentaron sitios ácidos que se desorbieron a temperaturas superiores a 400 °C (sitios ácidos más fuertes). Si evaluamos el área debajo de cada curva se puede determinar el amoníaco total desorbido. Los valores están resumidos en la Tabla 7.2. La acidez superficial de los catalizadores se puede ordenar de tal manera que  $H-Y > H-L > Na-Y > K-L$ .

### 7.2.2.3 Propiedades metálicas de los catalizadores

La Figura 7.15 muestra imágenes TEM representativas de los diferentes catalizadores y la distribución del tamaño de partícula de Pd. Las imágenes muestran partículas de Pd de distintos tamaños, dependiendo del soporte utilizado, con forma cuasi esférica y una distribución relativamente homogénea.

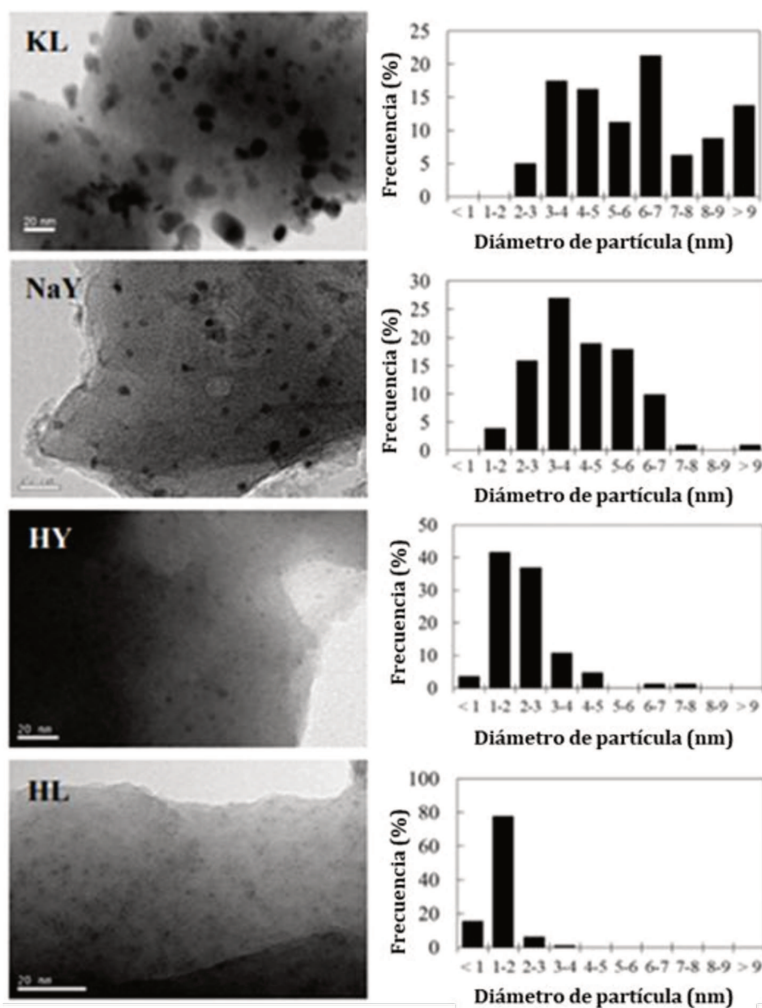


Figura 7.15 Imágenes TEM de los catalizadores [89]

Según los resultados obtenidos, tal como se observa en los histogramas de diámetro de partícula, las zeolitas no intercambiadas, K-L y Na-Y, dieron lugar a catalizadores con la distribución de tamaño de partícula más heterogénea, aún más en el caso de los catalizadores K-L. En contraste, las zeolitas intercambiadas, H-L y H-Y, dieron lugar a catalizadores con una distribución de tamaño de partícula más homogénea, con un tamaño medio menor.

Respecto a la caracterización de la fase metálica. En la Tabla 7.2 se muestran las propiedades metálicas de los catalizadores, el tamaño medio de partícula de Pd ( $MPS_{Pd}$ ) y los valores de dispersión (D%) obtenidos mediante el análisis TEM. Los mayores tamaños medios de partícula de Pd correspondieron a los catalizadores K-L y Na-Y (6.3 nm y 4.2 nm, respectivamente), mientras que el resto de los catalizadores mostraron tamaños medios similares en el rango de 1.4 a 2.3 nm. El catalizador PdHL muestra la menor  $MPS_{Pd}$  y el mayor porcentaje de dispersión (%D). Asimismo, la acidez obtenida con PdHL es de las más altas entre las series de catalizadores estudiados. Las diferencias en el tamaño medio de partícula pueden explicarse posiblemente por la acidez superficial de las zeolitas. De tal manera que, la acidez superficial genera una superficie metálica más dispersa e incrementa el número de centros activos.

### 7.2.3 Reactividad en hidrogenación de HMF a 2,5-DMF empleando Pd/Zeolitas

#### 7.2.3.1 Descripción del experimento realizado

El experimento se llevó a cabo en un reactor *batch* discontinuo, tipo *Parr*. Se cargaron 0.25 g de catalizador reducido a 500 °C durante 1 h en flujo de H<sub>2</sub>, con 25 mL de una solución (20 g L<sup>-1</sup>) de HMF en n-butanol y se presurizó con H<sub>2</sub> a 15 bar. El reactor se llevó a una temperatura de 180 °C mediante un horno eléctrico, a 5 °C min<sup>-1</sup>. Las condiciones de reacción se mantuvieron durante 2 h, con agitación a 1500 rpm. Para detener la reacción, el reactor se enfrió con agua a 4 °C. Completada la operación se separa el catalizador de los productos líquidos. Las muestras líquidas se analizaron en un GC-8A Shimadzu con una columna *micropack Restek ShinCarbon* con un FID para medir el 2,5-DMF y un HPLC YL9100 equipado con un detector UV a 284 nm, con una columna AMINEX HPX-87H Biorad, empleando como fase móvil una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM con un caudal de 0.65 mL min<sup>-1</sup>, operando a 50 bar y 65 °C para medir el HMF.

### 7.2.3.2 Discusión de los resultados obtenidos en conversión de HMF a 2,5-DMF sobre Pd/zeolitas

La conversión de HMF, el rendimiento de DMF y la selectividad se muestran en la Tabla 7.3 y en la Figura 7.16. Se observa que el catalizador de Pd soportado en zeolita H-L, con elevada acidez, tuvo un aumento de conversión de HMF, selectividad y rendimiento a DMF respecto a su zeolita homóloga sin modificar (forma catiónica/K<sup>+</sup>). Mientras que, para el caso de las zeolitas H-Y y Na-Y, al compararlas prácticamente no se observa ningún efecto significativo sobre la conversión y sobre el rendimiento y la selectividad a 2,5 DMF, estas variables aumentan ligeramente.

Tabla 7.3 Reactividad de catalizadores Pd/zeolitas en hidrogenación de HMF a 2,5-DMF

Catalizador	X <sub>HMF</sub> (%)	Y <sub>DMF</sub> (%)	S <sub>DMF</sub> (%)
PdKL	39,0	24,1	61,1
PdNaY	97,5	10,4	10,7
PdHL	98,4	94,7	96,5
PdHY	98,1	14,4	14,6

Estos resultados están relacionados con la dispersión metálica que se muestra en la Tabla 7.2. No obstante parece además haber un efecto electrónico entre los centros ácidos y las partículas de Pd reducidos en superficie y que ese efecto electrónico aumenta en estructuras de menor tamaño, como la que ofrece la zeolita H-L. Se sugiere que los sitios ácidos H<sup>+</sup> mejoran la dispersión de los centros metálicos activos y posiblemente modifican su electronegatividad generando sitios metálicos de actividad hidrogenante potenciada, pero dependiendo del tipo de porosidad de la estructura. En la zeolita H-Y, de marcada mesoporosidad, el efecto de los sitios protónicos sobre las partículas de Pd está más atenuado. El catalizador PdHL mostró la mayor conversión de HMF (98.4%), rendimiento de 2,5-DMF (94.7%) y selectividad (96.5%). Aunque los catalizadores PdHY y PdNaY también mostraron una alta conversión de HMF, mostraron menor rendimiento y selectividad de 2,5-DMF que el catalizador PdHL.

Esta caída en el rendimiento y la selectividad del catalizador PdHY en comparación con el catalizador PdHL podría atribuirse a la desactivación por ensuciamiento por formación de huminas que bloquean los sitios metálicos activos o se justifican por posible oxidación, lixiviación o sinterización de sitios metálicos [1,4]. Esto puede ocurrir posiblemente debido a su menor dispersión de Pd, lo que permite un mecanismo de lixiviación de la fase metálica depositada más fácil [1,3,4].

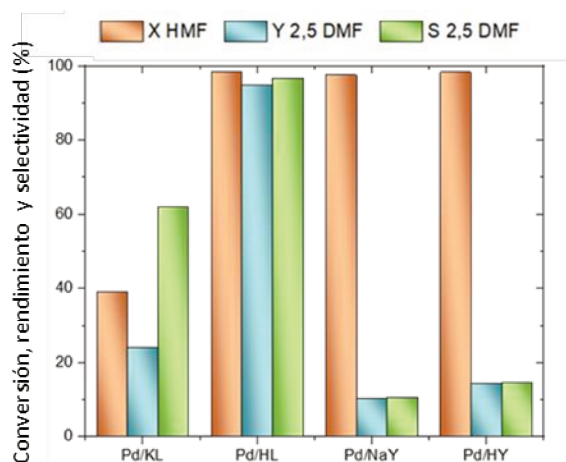


Figura 7.16 Reactividad de los catalizadores en hidrogenación de HMF.

El catalizador PdHL con una mayor dispersión de Pd que el catalizador PdHY ha mostrado mayor actividad en la producción de DMF debido a que posee más sitios activos expuestos en la superficie y los poros para llevar a cabo la hidrogenación en las condiciones de reacción a lo largo del tiempo. El estudio sugiere que una acidez regulada y un tamaño de poro relativamente bajo son necesarios para restringir las reacciones secundarias que producen subproductos orgánicos que pueden polimerizar y depositarse como carbono. Este comportamiento podría relacionarse con el efecto de la selectividad de forma, propiedad típica de zeolitas de microestructura, de mayor importancia en la zeolita H-L respecto de la H-Y.

#### 7.2.4. Conclusiones parciales, hidrogenación de HMF.

Las zeolitas de elevada acidez pueden producir desactivación por degradación del HMF o subproductos por deposición de carbono, disminuyendo el rendimiento de 2,5-DMF. Cuando se trata de zeolitas de dimensiones pequeñas, las reacciones de polimerización no pueden llevarse a cabo en el interior de los canales y se reduce la formación de huminas a la superficie exterior de la partícula. La proximidad de centros ácidos con las partículas metálicas dispersas podría afectar el estado electrónico de los centros activos favoreciendo las reacciones de hidrogenólisis de los enlaces C-O. El catalizador PdHL ha mostrado la mayor producción de 2,5-DMF debido a su adecuada acidez, mayor dispersión, menor tamaño de partícula y menor volumen de poro. Además, se concluye que el butanol es un disolvente adecuado para estabilizar tanto la materia prima, HMF como el producto final deseado. Este sistema zeolita/disolvente podría ser utilizado para optimizar las condiciones operativas con el fin de optimizar el proceso de producción de 2,5-DMF.

- [1] N.S. Veizaga, G.L.M. Pestana Cartaya, M.F. Azcoaga Chort V.I. Rodriguez, One-pot conversion of fructose to levulinic acid over hydrothermally treated carbon from rice husk: adjustment of operating parameters. *Res. Chem. Intermed.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s11164-025-05758-3>
- [2] H.K. Sharma, C. Xu, W. Qin, Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: an overview. *Waste Biomass. Valor.* 10 (2019) 235–251. <https://dx.doi.org/10.1007/s12649-017-0059-y>
- [3] C. Árvai, Z. Medgyesi, M.Y. Lui, L.T. Mika, The chemistry of levulinic acid: its potential in the production of biomass-based chemicals. *Adv. Synth. Catal.* 366 (2024) 4846–4888. <https://doi.org/10.1002/adsc.202401086>
- [4] Z. Jiang, D. Hu, Z. Zhao, Z. Yi, Z. Chen, K. Yan, Mini-review on the synthesis of furfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass. *Processes.* 9 (2021) 1234. <https://doi.org/10.3390/pr9071234>
- [5] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, S. Jones, Top value added chemicals from biomass, volume 1 - Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. department of energy, Washington DC (2004). <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA436528.pdf>.
- [6] A. Mukherjee, M.J. Dumont, V. Raghavan, Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: challenges and opportunities. *Biomass Bioenergy.* 72 (2015) 143–183. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.007>
- [7] S. Kang, J. Fu, G. Zhang, From lignocellulosic biomass to levulinic acid: a review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 340–362. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016>
- [8] D. Jung, P. Körner, A. Kruse, Kinetic study on the impact of acidity and acid concentration on the formation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), humins, and levulinic acid in the hydrothermal conversion of fructose. *Biomass Conv. Biorefin.* 11 (2021) 1155–1170. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00507-0>
- [9] B.A. Fachri, R.M. Abdilla, H.H. van de Bovenkamp, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, Experimental and kinetic modeling studies on the sulfuric acid catalyzed conversion of d-Fructose to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in water. *ACS. Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 3024–3034. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00023>
- [10] E. Lopes, K. Dominices, M. Lopes, L. Tovar, R.A. Maciel Filho, A green chemical production: obtaining levulinic acid from pretreated Sugarcane bagasse. *Chem. Eng. Trans.* 57 (2017) 145–150. <https://doi.org/10.3303/CET1757025>
- [11] C.C. Santana Junior, M.C.D. Rambo, R.F. Teófilo, W.J. Cardoso, D.A. Bertuol, M.K. Diel Rambo, Production of levulinic acid from coconut residues (*Cocos nucifera*) using different approaches. *Waste Biomass Valor.* 12 (2021) 6875–6886. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01484-0>
- [12] C. Pizzolitto, E. Ghedini, F. Menegazzo, M. Signoretto, A. Giordana, G. Cerrato, G. Cruciani,

- Effect of grafting solvent in the optimisation of SBA-15 acidity for levulinic acid production. *Catal. Today*. 345 (2020) 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.012>
- [13] S. Taghavi, C. Pizzolitto, E. Ghedini, F. Menegazzo, G. Cruciani, M. Peurla, K. Eränen, I. Heinmaa, A. Aho, N. Kumar, D.Y. Murzin, T. Salmi, M. Signoretto, Levulinic acid production: comparative assessment of Al-rich ordered mesoporous silica and microporous zeolite. *Catal. Lett.* 153 (2023) 41–53. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03955-y>
- [14] Q.U. Putri, H. Hasanudin, W.R. Asri, A. Mara, R. Maryana, S. Gea, K. Wijaya, Production of levulinic acid from glucose using nickel phosphate-silica catalyst. *React. Kinet. Mech. Cat.* 136 (2023) 287–309. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02334-3>
- [15] N. Sobuś, I. Czekaj, Catalytic transformation of biomass-derived glucose by one-pot method into levulinic acid over Na-BEA zeolite. *Processes*. 10 (2022) 223. <https://doi.org/10.3390/pr10020223>
- [16] J.S. Kruger, V. Nikolakis, D.G. Vlachos, Aqueous-phase fructose dehydration using Brønsted acid zeolites: catalytic activity of dissolved aluminosilicate species. *Appl. Catal. A Gen.* 469, 116–123 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.030>
- [17] S.K. Bisen, P.S. Niphadkar, S.U. Nandanwar, I. Simakova, V.V. Bokade, Milder operating parameters for one-step conversion of fructose to levulinic acid over sulfonated H-β zeolite in aqueous media. *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 40 (2021) e13530. <https://doi.org/10.1002/ep.13530>
- [18] B. Velaga, R.P. Parde, J. Soni, N.R. Peela, Synthesized hierarchical mordenite zeolites for the biomass conversion to levulinic acid and the mechanistic insights into humins formation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 287 (2019) 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.049>
- [19] I. Thapa, B. Mullen, A. Saleem, C. Leibig, R.T. Baker, J.B. Giorgi, Efficient green catalysis for the conversion of fructose to levulinic acid. *Appl. Catal. A Gen.* 539 (2017) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.016>
- [20] S.-H. Pyo, S.J. Glaser, N. Rehnberg, R. Hatti-Kaul, Clean production of levulinic acid from fructose and glucose in salt water by heterogeneous catalytic dehydration. *ACS. Omega*. 5 (2020) 14275–14282. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04406>
- [21] Y. Wang, Y. Dou, H. Zhang, B. Gu, C. Oldani, Q. Tang, F. Jing, Q. Cao, W. Fang, Direct conversion of fructose to levulinic acid in water medium catalyzed by a reusable perfluorosulfonic acid Aquivion® resin. *Mol. Catal.* 520 (2022) 112159. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112159>
- [22] D. Stošić, S. Bennici, V. Pavlović, V. Rakić, A. Auroux, Tuning the acidity of niobia: characterization and catalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MeO<sub>2</sub> (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides. *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.033>

- [23] N. Hes, A. Mylin, S. Prudius, Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over superacid ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst. *Colloids Interfaces*. 6(4) (2022). <https://doi.org/10.3390/colloids6010004>
- [24] O.V. Kislitsa, O.V. Manaenkov, E.A. Ratkevich, M.G. Sulman, Y.Y. Kosivtsov, The use of WO<sub>3</sub>-ZSM-5 zeolites in the dehydration of monosaccharides. *Chem. Eng. Trans.* 88 (2021) 295–300. <https://doi.org/10.3303/CET2188049>
- [25] N.T. Hue, T.T. Thanh, N.H. Chung, L.Q. Dien, P.H. Hoang, Preparation of sulfonated carbonaceous solid acid catalysts by fuming sulfuric acid from different lignocellulosic sources and application for the conversion of Acacia mangium wood sawdust-derived glucose and fructose into levulinic acid. *Eur. J. Wood. Prod.* 82 (2024) 529–539. <https://doi.org/10.1007/s00107-023-02017-3>
- [26] P.P. Upare, J.W. Yoon, M.Y. Kim, H.Y. Kang, D.W. Hwang, Y.K. Hwang, H.H. Kung, J.S. Chang, Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts. *Green Chem.* 15 (2013) 2935–2943. <https://doi.org/10.1039/C3GC40353J>
- [27] D. Gupta, S. Kundu, B. Saha, Efficient dual acidic carbo-catalyst for one-pot conversion of carbohydrates to levulinic acid. *RSC. Adv.* 6 (2016) 100417–100426. <https://doi.org/10.1039/C6RA18513D>
- [28] N. Kumari, T. Chhabra, S. Kumar, V. Krishnan, Nanoarchitectonics of sulfonated biochar from pine needles as catalyst for conversion of biomass derived chemicals to value added products. *Catal. Commun.* 168 (2022) 106467. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106467>
- [29] L. Prati, D. Bergna, A. Villa, P. Spontoni, C.L. Bianchi, T. Hu, H. Romar, U. Lassi, Carbons from second generation biomass as sustainable supports for catalytic systems. *Catal. Today*. 301 (2018) 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.007>
- [30] M. Danish, T. Ahmad, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 87 (2018) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- [31] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: a review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew Sustain Energy Rev.* 82 (2018) 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- [32] M. Jayakumar, A.S. Hamda, L.D. Abo, B.J. Daba, S.V. Prabhu, M. Rangaraju, A. Jabesa, S. Periyasamy, S. Suresh, G. Baskar, Comprehensive review on lignocellulosic biomass derived biochar production, characterization, utilization and applications. *Chemosphere*. 345 (2023) 140515. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140515>
- [33] E. Mäkelä, R. Lahti, S. Jaatinen, H. Romar, T. Hu, R.L. Puurunen, U. Lassi, R. Karinen, Study of Ni, Pt, and Ru catalysts on wood-based activated carbon supports and their activity in furfural conversion to 2-methylfuran. *ChemCatChem*. 10 (2028) 3269–3283. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800263>

- [34] X. Liu, B. Shen, P. Yuan, D. Patel, C. Wu, Production of carbon nanotubes (CNTs) from thermochemical conversion of waste plastics using Ni/anodic aluminum oxide (AAO) template catalyst. *Energy Procedia*. 142 (2017) 525–530. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.082>
- [35] C.-L. Chiang, K.S. Lin, S.H. Yu, Improvement of dimethyl carbonate formation via methanol carbonation over vanadium-doped Cu-Ni/AC catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 98 (2019) 132–149. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.001>
- [36] S. Xu, D. Pan, F. Hu, Y. Wu, H. Wang, Y. Chen, H. Yuan, L. Gao, G. Xiao, Highly efficient Cr/ $\beta$  zeolite catalyst for conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural: characterization and performance. *Fuel Process Technol.* 190 (2019) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.012>
- [37] Evolución de la producción de arroz en Argentina. Accessed 13 May 2025.
- [38] Valorización del residuo obtenido de la quema de la cáscara de arroz, <https://www.agrositio.com.ar/noticia/217708-evolucion-de-la-produccion-de-arroz-en-argentina.html>. Accessed 13 May 2025
- [39] A.P. Legrand, *The surface properties of silicas*, (Wiley, 1998), p.470. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:261684502>
- [40] F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós. Activated carbons prepared through H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-assisted hydrothermal carbonisation from biomass wastes: porous texture and electrochemical performance. *ChemPlusChem*. 81 (2016) 1349–1359. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600412>
- [41] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [42] V.I. Rodríguez, G. Mendow, B.S. Sánchez, J.R. García, R.A. Pujro, S.R. de Miguel, N.S. Veizaga, Ruthenium catalysts supported on hydrothermally treated carbon from rice husk: the effect of reduction temperature on the hydrogenation reaction of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Processes*. 11 (2023) 1421. <https://doi.org/10.3390/pr11051421>
- [43] Y. Luo, D. Li, Y. Chen, X. Sun, Q. Cao, X. Liu, The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 5008–5021. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03220-x>
- [44] T. Cordero-Lanzac, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. Bilbao, Advances and challenges in the valorization of bio-oil: hydrodeoxygenation using carbon-supported catalysts. *Energy Fuels*. 35 (2021) 008–031. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01700>
- [45] M. Carmo, M. Linardi, J.G.R. Poco, Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. *Appl. Catal. A Gen.* 355 (2009) 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.010>

- [46] L.O.L. Gontijo, M.N.B. Junior, D. Santos de Sá, S. Letichevsky, M.J. Pedrozo-Peñafiel, R.Q. Aucélio, I.S. Bott, H.D.L. Alves, B. Fragneaud, I. Oliveira Maciel, A. Linhares Rossi, L. Savio, G. Carraro, D. Anja, F. Lazaro Freire, G. Khosrow, S. Paciornik, O. Ginoble Pandoli. 3D conductive monolithic carbons from pyrolyzed bamboo for microfluidic self-heating system, *Carbon*. 213 (2023) 118214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118214>
- [47] C. Rong, S. Chen, J. Han, K. Zhang, D. Wang, X. Mi, X. Wei, Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with LiMn2O4. *J. Renew. Sustain. Energy*. 7 (2015) 023104. <https://doi.org/10.1063/1.4913965>
- [48] X. Song, Y. Zhang, C. Chang, Novel method for preparing activated carbons with high specific surface area from rice husk. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 15075–15081. <https://doi.org/10.1021/ie3012853>
- [49] S. Somasundaram, K. Sekar, V.K. Gupta, S. Ganesan, Synthesis and characterization of mesoporous activated carbon from rice husk for adsorption of glycine from alcohol-aqueous mixture. *J. Mol. Liq.* 177 (2013) 416-425. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.09.022>
- [50] E. Kastanaki, D. Vamvuka, P. Grammelis, E. Kakaras, Thermogravimetric studies of the behavior of lignite–biomass blends during devolatilization. *Fuel Process Technol.* 77 (2002) 159–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00049-8)
- [51] A. Sosa, M. Gorsd, M. Blanco, L. Pizzio, Synthesis and characterization of tungstophosphoric acid modified mesoporous silica nanoparticles with tunable diameter and pore size distribution. *J. SolGel Sci. Technol.* 83 (2017) 355–364. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4428-6>
- [52] A. Liu, Z. Zehui, Z. Fang, B. Liu, K. Huang, Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose in ethanol catalyzed by MCM-41 supported phosphotungstic acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1977–1984. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.020>
- [53] F.R. García-García, E. Gallegos-Suarez, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Understanding the role of oxygen surface groups: the key for a smart ruthenium-based carbon-supported heterogeneous catalyst design and synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* 544 (2017) 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.030>
- [54] V.R. Madduluri, K.K. Mandari, V. Velpula, M. Varkolu, S.R.R. Kamaraju, M. Kang, Rice husk-derived carbon-silica supported Ni catalysts for selective hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. *Fuel*. 261 (2020) 116339. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116339>
- [55] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16869–16878. <https://doi.org/10.1021/jp804413a>
- [56] K. Kaur, R. Kaur, H. Kaur, A systematic review of lignocellulosic biomass for remediation of environmental pollutants. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 19 (2024) 100547.

<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100547>

- [57] J. Grams, Surface analysis of solid products of thermal treatment of lignocellulosic biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 161 (2022) 105429. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105429>
- [58] T.-H. Liou, S.-J. Wu, Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions. *J. Hazard Mater.* 171 (2009) 693–703. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.056>
- [59] P.C. Nwadiibia, J.C. Eze, D.I. Anyaogu, H.O. Abugu, P.M. Ejikeme, Adsorptive capacity of activated carbon derived from rice husks for azo dye removal from solution. *Discov. Chem.* 2 (2025) 152. <https://doi.org/10.1007/s44371-025-00233-9>
- [60] Y.S. Mohammad, E.M. Shaibu-Imodagbe, S.B. Igboro, A. Giwa, C.A. Okuofu, Effect of phosphoric acid modification on characteristics of rice husk activated carbon. *Iran. J. Energy Environ.* 6 (2015) 20–25. <https://doi.org/10.5829/IDOSI.IJEE.2015.06.01.05>
- [61] N.A.M. Barakat, O.M. Irfan, H.M. Moustafa, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KOH Activation Agent for High Performance Rice Husk Activated Carbon Electrode in Acidic Media Supercapacitors. *Molecules*. 28 (2023) 296. <https://doi.org/10.3390/molecules28010296>
- [62] M.A. Nahil, P.T. Williams, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass Bioenerg.* 37 (2012) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.019>
- [63] Z. Chen, Y. Xu, S. Shivkumar, Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk. *J. Sci. Food Agric.* 98 (2018) 1061–1070. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8556>
- [64] H.N. Nguyen, L. Van De Steene, Steam gasification of rice husk: effects of feedstock heterogeneity and heat-mass transfer. *Energy Sources, Part A, Recover Util. Environ. Eff.* 46 (2019) 4229–4243. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1694104>
- [65] N. Samghouli, I. Bencheikh, K. Azoulay, S. Jansson, S. El Hajjaji Samghouli, Mechanistic and reactional activation study of carbons destined for emerging pharmaceutical pollutant adsorption. *Environ. Monit. Assess.* 197 (2025) 259. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13685-4>
- [66] M.P. Radovanović, M.J. Ducić, D.V. Anićijević, V. Dodevski, S. Živković, V. Pavićević, B. Janković, Activated carbons from Apricot kernel shells for wastewater treatment: adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Rhodamine B with equilibrium, kinetics, thermodynamics, and DFT analysis. *Processes*. 13 (2025) 1715. <https://doi.org/10.3390/pr13061715>
- [67] N.S.M. Azlan, C.L. Yap, S. Gan, M.B.A. Rahman, Recent advances in the conversion of lignocellulosic biomass and its degraded products to levulinic acid: a synergy of Brønsted-Lowry acid and Lewis acid. *Ind. Crops Prod.* 181 (2022) 114778. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114778>
- [68] M. Sajid, Y. Bai, D. Liu, X. Zhao, Organic acid catalyzed production of platform chemical 5-hydroxymethylfurfural from fructose: process comparison and evaluation based on

- kinetic modelling. Arab J. Chem. 13 (2020) 7430–7444. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.08.019>
- [69] C.P. Lawagon, K. Faungnawakij, S. Srinives, S. Thongratkaew, K. Chaipojjana, A. Smuthkochorn, P. Srisrattha, T. Charinpanitkul, Sulfonated graphene oxide from petrochemical waste oil for efficient conversion of fructose into levulinic acid. Catal. Today. 375 (2021) 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.036>
- [70] F. Perveen, M. Farooq, A. Ramli, A. Naeem, I.W. Khan, T. Saeed, J. Khan, Levulinic acid production from waste corncob biomass using an environmentally benign WO<sub>3</sub>-grafted ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CeO<sub>2</sub> bifunctional heterogeneous catalyst. ACS. Omega. 8 (2023) 333–345. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04545>
- [71] Y. Hu, H. Li, P. Hu, L. Li, D. Wu, Z. Xue, L. Zhu, C. Hu, Probing the effects of fructose concentration on the evolution of humins during fructose dehydration. React. Chem. Eng. 8 (2023) 175–183. <https://doi.org/10.1039/D2RE00324D>
- [72] S. Kang, J. Pan, G. Gu, C. Wang, Z. Wang, J. Tan, G. Liu, Sequential production of levulinic acid and porous carbon material from cellulose. Materials. 11 (2018) 1408. <https://doi.org/10.3390/ma11081408>
- [73] Q. Xu, X. Hu, Y. Shao, K. Sun, P. Jia, L. Zhang, Q. Liu, Y. Wang, S. Hu, J. Xiang, Structural differences of the soluble oligomers and insoluble polymers from acid-catalyzed conversion of sugars with varied structures. Carbohydr. Polym. 216 (2019) 167–179. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.012>
- [74] H.S. Kim, G.T. Jeong, Valorization of galactose into levulinic acid via acid Catalysis. Korean J. Chem. Eng. 35 (2018) 2232–2240. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0126-5>
- [75] P. Modugno, M. Titirici, Influence of reaction conditions on hydrothermal carbonization of fructose. Chemosuschem. 14 (2021) 5271–5282. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101348>
- [76] J. Feng, L. Tong, Y. Xu, J. Jiang, C. Hse, Z. Yang, H. Pan, Synchronous conversion of lignocellulosic polysaccharides to levulinic acid with synergic bifunctional catalysts in a biphasic cosolvent system. Ind. Crops Prod. 145 (2020) 112084. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112084>
- [77] K. Sun, L. Zhang, Y. Shao, Q. Li, H. Fan, G. Gao, S. Zhang, Q. Liu, Y. Wang, X. Hu, Conversion of monosaccharides into levulinic acid/esters: impacts of metal sulfate addition and the reaction médium. J. Chem. Technol. Biotechnol. 94 (2019) 3676–3686. <https://doi.org/10.1002/jctb.6172>
- [78] I. Abdouli, F. Dappozze, M. Eternot, N. Essayem, C. Guillard, Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen. Appl. Catal. B Environ. 305 (2022) 121051. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121051>
- [79] P.P. Yang, Q. Cui, Y. Zu, X. Liu, G. Lu, T. Wang, Catalytic production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst. Catal. Comm. 66 (2015) 55–59.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.014>

- [80] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, S. Liu, Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. *Renew. Sust. Energy Rev.* 74 (2017) 230-257. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.042>
- [81] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General.* 385 (2010) 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.049>
- [82] I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: a review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresource Technology.* 238 (2017) 716-732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.024>
- [83] D.P. Duarte, R. Martinez, L.J. Hoyos, Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural over Alumina-Supported Catalysts in Aqueous Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2015) 54-63. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02851>
- [84] Y. Roman-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature.* 447 (2007) 982-985. <https://doi.org/10.1038/nature05923>
- [85] J.B. Binder, R.T. Raines, Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1979-1985. <https://doi.org/10.1021/ja808537j>
- [86] G.C.A. Luijkx, N.P.M. Huck, F. Van Rantwijk, L. Maat, H. van Bekkum, Ether formation in the hydrogenolysis of Hydroxymethylfurfural over Palladium catalysts in alcoholic solution. *Heterocycles.* 77 (2009) 1037-1044. [https://doi.org/10.3987/COM-08-S\(F\)81](https://doi.org/10.3987/COM-08-S(F)81)
- [87] A. Iriondo, A. Mendiguren, M. Guemez, J. Requies, J.F. Cambra, 2,5-DMF production through hydrogenation of real and synthetic 5-HMF over transition metal catalysts supported on carriers with different nature. *Catal. Today.* 279 (2017) 286-295. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.019>
- [88] P.P. Upare, J.W. Yoon, M.Y. Kim, H.Y. Kang, D.W. Hwang, Y.K. Hwang, H.H. Kung, J.S. Chang, Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts. *Green Chem.* 15 (2013) 2935-2943. <https://doi.org/10.1039/C3GC40353J>
- [89] C. Fernandez-Ruiz, J. Bedia, J.M. Grau, A.C. Romero, D. Rodríguez, J.J. Rodríguez, L.M. Gómez-Sainero, Promoting Light Hydrocarbons Yield by Catalytic Hydrodechlorination of Residual Chloromethanes Using Palladium Supported on Zeolite Catalysts. *Catalysts.* 10(2) (2020) 199. <https://doi.org/10.3390/catal10020199>
- [90] S. Echeandia, B. Pawelec, V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils. *Fuel.* 117 (2014) 1061-1073. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.011>

- 
- [91] Z. Ma, H. Hu, Z. Sun, W. Fang, J. Zhang, L. Yang, Y. Zhang, L. Wang, Acidic Zeolite L as a Highly Efficient Catalyst for Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquid. *ChemSusChem*. 10 (2017) 1669–1674. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700239>
- [92] K. Sato, Y. Nishimura, K. Honna, N. Matsubayashi, H. Shimada. Role of HY zeolite mesopores in hydrocracking of heavy oils. *J. Catal.* 200 (2001) 288–297. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3184>
- [93] K. Sato, Y. Nishimura, H. Shimada. Preparation and activity evaluation of Y zeolites with or without mesoporosity. *Catal. Lett.* 60 (1999) 83–87. <https://doi.org/10.1023/A:1019013830885>



---

# CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES GENERALES.



A continuación, se presentan las conclusiones generales que integran los hallazgos experimentales y analíticos obtenidos durante el desarrollo de esta memoria de tesis doctoral organizadas por capítulos. Cada apartado resume los aportes clave como las propiedades de los materiales y su potencial aplicación, haciendo énfasis en las recomendaciones prácticas para optimizar la selectividad, la productividad y la estabilidad en procesos continuos hacia la producción de derivados furánicos con fines energéticos.

### **I. Estudios preliminares: Elección de solvente, catalizadores y reactores.**

La selección conjunta de solventes, catalizadores y condiciones operativas en un reactor *batch* definió los parámetros eficientes para la producción de HMF; se muestra que la polaridad y estructura molecular del alcohol (isopropanol y/o etanol) modula la selectividad entre HMF y alcoximetilfuranos (AMF). La elección del catalizador exige un balance entre fuerza de sitios ácidos y accesibilidad porosa. Las resinas con acidez moderada mostraron la mejor estabilidad y selectividad hacia HMF frente a zeolitas y óxidos con mayor acidez. En el reactor continuo la resina macroporosa alcanzó estado estacionario rápidamente y operó de forma estable. En ambos reactores, la formación de huminas se puede controlar mediante el ajuste de acidez y tiempo de residencia, sin embargo, se recomienda incorporar materiales de porosidad media para mitigar polimerización y optimizar productividad.

### **II. Sílices mesoporosas bidimensionales (2D) SBA-15 y MCM-41.**

La estructura mesoporosa amplia de SBA-15 funcionalizada ofrece mejor accesibilidad y desempeño frente a MCM-41, alcanzando conversiones, rendimientos a EMF y tasas de producción promisorias en reactor *batch* y continuo que evidencian viabilidad para escalado. En régimen continuo la eterificación resultó fuertemente dependiente del tiempo de residencia (WHSV); una velocidad espacial intermedia equilibra conversión y eterificación, tiempos de contacto muy largos promueven degradación hacia subproductos y huminas, mientras que tiempos muy cortos dejan HMF sin convertir. Los resultados indican que el control fino del tiempo de contacto como variable de operación es clave para maximizar la producción de EMF.

### **III. Sílices mesoporosas tridimensionales (3D) KIT-6 y FDU-12.**

La síntesis por co-condensación, método (C2) permitió incorporar grupos sulfónicos manteniendo la morfología mesoporosa y generando catalizadores eficientes para la reacción de eterificación. El catalizador FDU-12 (F15(C2)) presentó el mejor compromiso entre

densidad ácida efectiva, accesibilidad y rendimiento hacia EMF. La modificación de la hidrofobicidad del sólido mostró efectos dependientes de la estructura; mejoró notablemente el desempeño hacia la producción a EMF de KIT-6 pero perjudicó a la FDU-12, lo que muestra la necesidad de mejorar los tratamientos superficiales al soporte. En el sistema continuo, la F15(C2) con WHSV de  $0.52 \text{ h}^{-1}$ , demostró un desempeño sostenido en términos de rendimiento y estabilidad, sustentando su proyección hacia estudios de optimización y escalado.

#### IV. Estudios complementarios: densidad ácida, cinética y biomasa real.

El estudio de la densidad ácida efectiva revela un intervalo óptimo donde diferentes S/Si alcanzan rendimientos a EMF comparables para distintos catalizadores. La comparación de los resultados entre sistema *batch* y continuo confirman reproducibilidad, pero el régimen continuo ofrece mayor productividad temporal y mejor control del tiempo de residencia. El estudio cinético integró características estructurales y ácidas para demostrar que la selectividad a EMF puede ser modulada dependiendo del catalizador empleado y, además, está gobernada por la competencia entre  $r_1$  (deshidratación),  $r_2$  (eterificación),  $r_3$  y  $r_4$  (hidratación de EMF y HMF). La estructura porosa y la distribución de sitios ácidos determinan el mecanismo dominante; la modificación de la hidrofobicidad puede inhibir  $r_3$  y optimizar  $r_1$  según la sílice empleada. En ensayos con hidrolizados de biomasa real, se evidenció que los catalizadores estudiados no soportan altas concentraciones de glucosa y oligómeros, sugiriendo que se deben integrar etapas de acondicionamiento, isomerización y separación selectiva de fructosa, como parte de un proceso integrado para la producción eficiente de EMF.

#### V. Otros derivados furánicos de interés. Ácido levulínico y 2,5-Dimetilfurano

El catalizador de carbon HTC obtenido por tratamiento hidrotérmico de cascarilla de arroz con ácido fosfórico es un catalizador ácido con micro/mesoporosidad, alta área específica y acidez capaz de transformar fructosa a ácido levulínico con conversión completa y rendimiento aceptable a ácido levulínico bajo las condiciones óptimas, mostrando su potencial como alternativa rentable para la valorización de biomasa. En el proceso de producción de 2,5-DMF, la combinación zeolita/Pd demostró que la acidez, dispersión metálica y tamaño de poro condicionan la actividad y la estabilidad. El catalizador PdH-L destacó por equilibrar estos factores y el uso de n-butanol favoreció la estabilidad de HMF/DMF. Ambos estudios requieren ensayos adicionales relacionados a la síntesis y ensayos catalíticos en función de su estabilidad, regeneración y control del tiempo de contacto en reactor continuo.

---

# ANEXOS

MODELADO CINÉTICO - ESTRATEGIA DE REDUCCIÓN DE MODELOS Y  
PUBLICACIONES EN REVISTAS Y CONGRESOS.



Modelo 1	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	k <sub>1</sub>	4.84E-02	3.83E-02	6.44E-02
		k <sub>2</sub>	2.32E-03	1.89E-03	3.06E-03
		k <sub>3</sub>	4.91E-26	2.78E-24	1.13E-04
		k <sub>4</sub>	7.55E-05	5.25E-06	1.18E-04
		k <sub>5</sub>	4.25E-03	1.09E-19	5.63E-02
	140	k <sub>1</sub>	1.60E-01	1.34E-01	1.93E-01
		k <sub>2</sub>	2.70E-02	2.24E-02	3.45E-02
		k <sub>3</sub>	1.28E-08	4.75E-17	1.69E-05
		k <sub>4</sub>	2.66E-04	1.65E-04	3.68E-04
		k <sub>5</sub>	4.54E+01	1.93E+00	1.07E+02
	150	k <sub>1</sub>	2.51E+00	2.67E-01	1.20E+01
		k <sub>2</sub>	3.48E-02	2.76E-02	5.45E-02
		k <sub>3</sub>	7.20E-13	1.08E-24	2.11E-05
		k <sub>4</sub>	2.94E-04	1.73E-04	4.39E-04
		k <sub>5</sub>	3.24E+00	6.07E-02	1.75E+01

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	278.98	268.26	288.28	5.21E+34	0.94
Ea <sub>2</sub>	193.14	183.09	201.85	3.49E+22	0.83
Ea <sub>3</sub>	2178.00	2167.50	2187.59	2.33E+26	0.54
Ea <sub>4</sub>	97.02	86.34	106.37	3.38E+08	0.82
Ea <sub>5</sub>	477.48	468.21	486.63	2.12E+60	0.50

Modelo 2	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub>	130	k <sub>1</sub>	4.87e-02	3.79e-02	6.32e-02
		k <sub>2</sub>	2.38e-03	1.89e-03	3.06e-03
		k <sub>3</sub>	9.70e-05	5.64e-05	1.45e-04
		k <sub>4</sub>	7.38e-05	3.08e-05	1.24e-04
	140	k <sub>1</sub>	1.57e-01	1.31e-01	1.92e-01
		k <sub>2</sub>	2.29e-02	1.70e-02	3.00e-02
		k <sub>3</sub>	3.11e-05	1.46e-05	4.85e-05
		k <sub>4</sub>	5.99e-04	1.92e-04	1.09e-03
	150	k <sub>1</sub>	1.58e-01	1.07e-01	3.39e-01
		k <sub>2</sub>	3.34e-02	2.44e-02	4.46e-02
		k <sub>3</sub>	2.49e-05	4.37e-06	4.53e-05
		k <sub>4</sub>	2.98e-04	1.07e-04	5.42e-04

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	84.00	73.23	92.79	4.49E+09	0.76
Ea <sub>2</sub>	188.47	179.29	197.59	8.41E+21	0.86
Ea <sub>3</sub>	-97.00	-107.29	-86.29	2.27E-17	0.88
Ea <sub>4</sub>	100.67	90.70	109.98	1.28E+09	0.44

Modelo 3	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	k <sub>1</sub>	4.84E-02	3.76E-02	6.28E-02
		k <sub>2</sub>	2.32E-03	1.84E-03	3.00E-03
		k <sub>4</sub>	7.55E-05	3.57E-05	1.27E-04
		k <sub>5</sub>	4.25E-03	1.68E-03	8.04E-02
	140	k <sub>1</sub>	1.68E-01	1.38E-01	1.94E-01
		k <sub>2</sub>	2.69E-02	2.10E-02	3.47E-02
		k <sub>4</sub>	2.65E-04	1.87E-04	3.66E-04
		k <sub>5</sub>	2.02E+01	2.51E+00	3.32E+01
	150	k <sub>1</sub>	1.29E+00	2.10E-01	1.85E+01
		k <sub>2</sub>	3.52E-02	2.69E-02	4.99E-02
		k <sub>4</sub>	2.97E-04	2.02E-04	4.91E-04
		k <sub>5</sub>	4.60E+00	4.58E-02	1.89E+01

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	232.18	221.41	240.97	5.09E+28	0.98
Ea <sub>2</sub>	193.90	184.72	203.02	4.35E+22	0.83
Ea <sub>4</sub>	97.63	87.34	108.33	4.04E+08	0.82
Ea <sub>5</sub>	501.06	491.09	510.37	1.74E+63	0.61

Modelo 4	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub>	130	k <sub>1</sub>	4.08E-02	3.35E-02	4.93E-02
		k <sub>2</sub>	2.10E-03	1.71E-03	2.57E-03
		k <sub>3</sub>	1.07E-04	6.17E-05	1.52E-04
	140	k <sub>1</sub>	1.36E-01	1.24E-01	1.49E-01
		k <sub>2</sub>	1.89E-02	1.65E-02	2.10E-02
		k <sub>3</sub>	3.09E-05	1.21E-05	4.98E-05
	150	k <sub>1</sub>	1.25E-01	9.42E-02	1.81E-01
		k <sub>2</sub>	2.92E-02	2.26E-02	3.84E-02
		k <sub>3</sub>	2.48E-05	6.05E-06	4.56E-05

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	80.10	69.17	89.34	1.20E+09	0.71
Ea <sub>2</sub>	187.56	177.52	196.39	5.56E+21	0.88
Ea <sub>3</sub>	-104.33	-114.43	-94.36	2.77E-18	0.87

Modelo 5	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub>	130	k <sub>1</sub>	4.70E-02	3.73E-02	6.00E-02
		k <sub>2</sub>	2.28E-03	1.79E-03	2.86E-03
		k <sub>4</sub>	7.25E-05	2.83E-05	1.18E-04
	140	k <sub>1</sub>	1.49E-01	1.29E-01	1.74E-01
		k <sub>2</sub>	2.00E-02	1.49E-02	2.53E-02
		k <sub>4</sub>	5.26E-04	1.33E-04	9.60E-04
	150	k <sub>1</sub>	1.46E-01	1.01E-01	2.65E-01
		k <sub>2</sub>	3.11E-02	2.35E-02	4.17E-02
		k <sub>4</sub>	2.77E-04	9.02E-05	5.14E-04

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	80.80	69.87	90.04	1.67E+09	0.75
Ea <sub>2</sub>	186.49	176.45	195.32	4.36E+21	0.88
Ea <sub>4</sub>	96.62	86.52	106.59	3.65E+08	0.45

Modelo 6	(T °C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub>	130	k <sub>1</sub>	3.94E-02	3.18E-02	5.05E-02
		k <sub>2</sub>	2.02E-03	1.69E-03	2.45E-03
	140	k <sub>1</sub>	1.30E-01	1.20E-01	1.40E-01
		k <sub>2</sub>	1.64E-02	1.54E-02	1.74E-02
	150	k <sub>1</sub>	1.19E-01	9.07E-02	1.72E-01
		k <sub>2</sub>	2.72E-02	2.04E-02	3.47E-02

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	79.14	68.42	88.42	8.66E+08	0.71
Ea <sub>2</sub>	185.01	175.01	193.95	2.43E+21	0.90

## Parámetros estadísticos

Modelo	T (°C)	SSE	RMSE	$\sigma$	$\sigma^2$	AIC	BIC	
1	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	1.44E-02	1.73E-02	1.83E-02	3.35E-04	-379.3	-370.0
		140	2.13E-02	1.80E-02	1.87E-02	3.50E-04	-520.5	-509.5
		150	4.21E-02	2.65E-02	2.77E-02	7.65E-04	-425.8	-415.3
2	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub>	130	1.46E-02	1.74E-02	1.82E-02	3.31E-04	-380.8	-373.3
		140	1.18E-02	1.34E-02	1.38E-02	1.90E-04	-561.6	-552.9
		150	2.88E-02	2.19E-02	2.27E-02	5.14E-04	-450.6	-442.2
3	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	1.44E-02	1.73E-02	1.81E-02	3.28E-04	-381.3	-373.8
		140	2.24E-02	1.84E-02	1.90E-02	3.61E-04	-519.3	-510.5
		150	4.25E-02	2.66E-02	2.76E-02	7.59E-04	-427.1	-418.8
4	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub>	130	1.19E-02	1.57E-02	1.62E-02	2.64E-04	-392.7	-387.1
		140	4.30E-03	8.07E-03	8.26E-03	6.82E-05	-630.2	-623.6
		150	2.60E-02	2.08E-02	2.14E-02	4.56E-04	-458.6	-452.3
5	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub>	130	1.38E-02	1.69E-02	1.75E-02	3.06E-04	-385.6	-380.0
		140	6.23E-03	9.71E-03	9.94E-03	9.89E-05	-605.7	-599.1
		150	2.71E-02	2.12E-02	2.18E-02	4.75E-04	-456.2	-450.0
6	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub>	130	1.17E-02	1.56E-02	1.59E-02	2.54E-04	-395.4	-391.6
		140	3.12E-03	6.87E-03	6.98E-03	4.87E-05	-653.4	-649.0
		150	2.64E-02	2.10E-02	2.13E-02	4.55E-04	-459.8	-455.6

## Comparación de modelos

Comparación de modelos	$\Delta$ BIC 130 (°C)	$\Delta$ BIC 140 (°C)	$\Delta$ BIC 150 (°C)
1 - 2	3.3	43.3	26.9
1 - 3	3.9	1.0	3.5
1 - 4	17.1	114.1	37.0
1 - 5	10.0	89.6	34.7
1 - 6	21.7	139.5	40.3
4 - 6	4.6	25.4	3.3
5 - 6	11.7	49.9	5.6

Modelo 1	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	k <sub>1</sub>	1.23E-01	7.40E-02	8.31E-01
		k <sub>2</sub>	1.06E-02	8.06E-03	1.50E-02
		k <sub>3</sub>	6.81E-43	4.40E-30	4.95E-07
		k <sub>4</sub>	3.26E-06	1.91E-06	4.77E-06
		k <sub>5</sub>	1.19E-03	1.24E-18	1.31E-02
	140	k <sub>1</sub>	2.40E+00	2.02E-01	8.31E+00
		k <sub>2</sub>	3.20E-02	2.43E-02	4.82E-02
		k <sub>3</sub>	3.36E-18	1.14E-23	2.80E-05
		k <sub>4</sub>	3.28E-04	1.25E-04	5.73E-04
		k <sub>5</sub>	2.35E+00	2.06E-02	1.53E+01
	150	k <sub>1</sub>	3.53E+00	2.84E-01	9.85E+00
		k <sub>2</sub>	4.35E-02	3.40E-02	7.02E-02
		k <sub>3</sub>	1.91E-20	1.76E-29	1.54E-05
		k <sub>4</sub>	2.64E-04	1.23E-04	4.63E-04
		k <sub>5</sub>	1.65E+00	5.10E-03	1.29E+01

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	239.52	229.57	249.92	2.00E+30	0.84
Ea <sub>2</sub>	100.74	90.37	110.79	1.35E+11	0.91
Ea <sub>3</sub>	3700.13	3688.82	3709.67	inf	0.69
Ea <sub>4</sub>	314.38	303.40	323.65	3.82E+35	0.73
Ea <sub>5</sub>	517.53	507.80	526.92	4.80E+64	0.73

Modelo 2	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub>	130	k <sub>1</sub>	1.01E-01	6.84E-02	1.76E-01
		k <sub>2</sub>	1.15E-02	8.43E-03	1.74E-02
		k <sub>3</sub>	6.94E-09	7.09E-27	7.22E-07
		k <sub>4</sub>	3.24E-06	1.68E-06	5.00E-06
	140	k <sub>1</sub>	9.49E+00	2.25E-01	1.13E+02
		k <sub>2</sub>	2.24E-02	1.67E-02	3.05E-02
		k <sub>3</sub>	1.79E-05	1.41E-19	4.08E-05
		k <sub>4</sub>	1.88E-04	3.99E-16	5.11E-04
	150	k <sub>1</sub>	5.12E+00	2.01E-01	1.02E+01
		k <sub>2</sub>	3.96E-02	3.06E-02	5.70E-02
		k <sub>3</sub>	6.64E-22	9.10E-27	1.35E-05
		k <sub>4</sub>	2.32E-04	1.14E-04	3.87E-04

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	281.42	270.65	292.38	6.68E+35	0.65
Ea <sub>2</sub>	87.62	76.65	97.58	2.62E+09	1.00
Ea <sub>3</sub>	-2099.33	-2109.44	-2089.85	1.28E-277	0.55
Ea <sub>4</sub>	305.13	295.73	314.58	2.04E+34	0.80

Modelo 3	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	k <sub>1</sub>	1.14E-01	7.04E-02	5.38E-01
		k <sub>2</sub>	1.12E-02	7.87E-03	1.59E-02
		k <sub>4</sub>	3.42E-06	2.56E-06	5.36E-06
		k <sub>5</sub>	1.16E-03	2.82E-16	1.25E-02
	140	k <sub>1</sub>	2.53E+00	1.64E-01	2.10E+01
		k <sub>2</sub>	3.24E-02	2.40E-02	5.13E-02
		k <sub>4</sub>	3.32E-04	2.12E-04	6.72E-04
		k <sub>5</sub>	2.05E+00	2.23E-02	2.25E+01
	150	k <sub>1</sub>	1.92E+00	2.36E-01	7.98E+00
		k <sub>2</sub>	4.47E-02	3.39E-02	6.61E-02
		k <sub>4</sub>	2.72E-04	1.71E-04	4.47E-04
		k <sub>5</sub>	5.10E+00	3.93E-02	1.05E+01

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	202.28	191.52	213.24	3.16E+25	0.69
Ea <sub>2</sub>	98.40	87.44	108.37	7.08E+10	0.92
Ea <sub>4</sub>	312.90	302.79	322.39	2.55E+35	0.73
Ea <sub>5</sub>	598.54	589.14	608.00	1.17E+75	0.84

Modelo 4	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub>	130	k <sub>1</sub>	8.06E-02	6.55E-02	1.05E-01
		k <sub>2</sub>	7.17E-03	5.97E-03	9.04E-03
		k <sub>3</sub>	1.19E-06	9.76E-07	1.86E-06
	140	k <sub>1</sub>	1.42E-01	1.18E-01	1.90E-01
		k <sub>2</sub>	2.02E-02	1.73E-02	2.39E-02
		k <sub>3</sub>	2.37E-05	1.39E-11	4.97E-05
	150	k <sub>1</sub>	2.09E+00	1.62E-01	1.27E+01
		k <sub>2</sub>	2.79E-02	2.19E-02	3.91E-02
		k <sub>3</sub>	1.35E-05	2.59E-14	2.88E-05

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	229.64	219.57	239.13	3.20E+28	0.87
Ea <sub>2</sub>	96.73	87.56	107.04	2.74E+10	0.92
Ea <sub>3</sub>	174.21	165.49	183.53	7.84E+16	0.60

Modelo 5	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub>	130	k <sub>1</sub>	2.55E-02	1.90E-02	3.86E-02
		k <sub>2</sub>	2.91E+00	2.35E+00	4.33E+00
		k <sub>4</sub>	7.27E-04	5.46E-04	1.22E-03
	140	k <sub>1</sub>	3.93E+00	1.62E-01	4.62E+01
		k <sub>2</sub>	2.26E-02	1.77E-02	3.09E-02
		k <sub>4</sub>	2.46E-04	1.75E-05	5.35E-04
	150	k <sub>1</sub>	2.65E+00	1.87E-01	7.00E+00
		k <sub>2</sub>	4.02E-02	2.86E-02	5.99E-02
		k <sub>4</sub>	2.36E-04	1.14E-04	4.42E-04

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	332.19	322.12	341.68	6.7E+41	0.70
Ea <sub>2</sub>	-306.57	-315.74	-296.27	2.3E-40	0.66
Ea <sub>4</sub>	-80.49	-89.21	-71.17	2.3E-14	0.79

Modelo 6	(T °C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub>	130	k <sub>1</sub>	7.59E-02	6.29E-02	9.09E-02
		k <sub>2</sub>	6.52E-03	6.52E-03	7.93E-03
	140	k <sub>1</sub>	1.28E-01	1.10E-01	1.51E-01
		k <sub>2</sub>	1.86E-02	1.60E-02	2.12E-02
	150	k <sub>1</sub>	1.98E+00	6.59E-01	4.04E+00
		k <sub>2</sub>	2.57E-02	1.97E-02	3.34E-02

Ea (kJ/mol)		Intervalos de confianza		A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ea <sub>1</sub>	230.15	220.67	240.69	3.46E+28	0.86
Ea <sub>2</sub>	97.65	87.12	107.70	3.28E+10	0.92

## Parámetros estadísticos

Modelo	T (°C)	SSE	RMSE	$\sigma$	$\sigma^2$	AIC	BIC	
1	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	1.31E-02	1.91E-02	2.06E-02	4.23E-04	-275.1	-267.2
		140	1.99E-02	2.35E-02	2.53E-02	6.42E-04	-260.0	-252.1
		150	1.92E-02	2.31E-02	2.49E-02	6.18E-04	-261.4	-253.4
2	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub>	130	1.37E-02	1.95E-02	2.07E-02	4.27E-04	-275.6	-269.3
		140	7.36E-03	1.43E-02	1.52E-02	2.30E-04	-297.8	-291.5
		150	1.67E-02	2.15E-02	2.28E-02	5.22E-04	-268.3	-262.0
3	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	130	1.38E-02	1.96E-02	2.08E-02	4.31E-04	-275.2	-268.9
		140	2.05E-02	2.39E-02	2.53E-02	6.41E-04	-260.9	-254.6
		150	1.98E-02	2.34E-02	2.49E-02	6.18E-04	-262.3	-255.9
4	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub>	130	7.03E-03	1.40E-02	1.46E-02	2.13E-04	-301.5	-296.8
		140	2.55E-03	8.41E-03	8.79E-03	7.72E-05	-338.0	-333.3
		150	1.17E-02	1.80E-02	1.88E-02	3.54E-04	-283.2	-278.4
5	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub>	130	1.47E-01	6.38E-02	6.67E-02	4.45E-03	-192.1	-187.3
		140	7.51E-03	1.44E-02	1.51E-02	2.28E-04	-299.1	-294.3
		150	1.70E-02	2.17E-02	2.27E-02	5.14E-04	-269.8	-265.0
6	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub>	130	7.08E-03	1.40E-02	1.44E-02	2.08E-04	-303.2	-300.1
		140	2.36E-03	8.10E-03	8.33E-03	6.94E-05	-342.8	-339.6
		150	1.18E-02	1.81E-02	1.87E-02	3.48E-04	-284.7	-281.5

## Comparación de modelos

Comparación de modelos	$\Delta$ BIC 130 (°C)	$\Delta$ BIC 140 (°C)	$\Delta$ BIC 150 (°C)
1 - 2	2.1	39.4	8.6
1 - 3	1.7	2.5	2.5
1 - 4	29.6	81.2	25.0
1 - 5	-79.8	42.2	11.6
1 - 6	32.9	87.5	28.1
4 - 6	3.3	6.3	3.1
5 - 6	112.7	45.3	16.5

Modelo 1	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	F15(C2)	k <sub>1</sub>	1.25E-01	1.22E-01	1.29E-01
		k <sub>2</sub>	3.22E-02	2.58E-02	4.91E-02
		k <sub>3</sub>	1.40E-11	2.40E-19	3.06E-05
		k <sub>4</sub>	3.02E-04	1.13E-04	5.30E-04
		k <sub>5</sub>	2.94E+00	7.37E-02	6.03E+00
	F15(C2)HF	k <sub>1</sub>	1.16E-01	1.08E-01	1.25E-01
		k <sub>2</sub>	1.50E-02	1.25E-02	2.02E-02
		k <sub>3</sub>	1.62E-17	8.12E-23	3.24E-05
		k <sub>4</sub>	2.44E-04	1.28E-04	3.50E-04
		k <sub>5</sub>	1.50E+00	3.16E-02	5.19E+00
	K10(C2)	k <sub>1</sub>	4.40E-02	3.10E-02	5.99E-02
		k <sub>2</sub>	3.30E-02	2.48E-02	5.07E-02
		k <sub>3</sub>	6.05E-27	5.54E-29	4.15E-05
		k <sub>4</sub>	5.81E-04	1.97E-04	9.55E-04
		k <sub>5</sub>	3.49E-03	3.18E-18	1.35E-02
	K10(C2)HF	k <sub>1</sub>	7.10E-02	6.32E-02	8.01E-02
		k <sub>2</sub>	2.51E-02	2.04E-02	3.74E-02
		k <sub>3</sub>	5.46E-17	4.19E-18	2.13E-05
		k <sub>4</sub>	1.67E-04	5.35E-05	2.76E-04
		k <sub>5</sub>	2.48E+00	1.13E-01	4.97E+00

Modelo 2	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub>	F15(C2)	k <sub>1</sub>	1.25E-01	1.22E-01	1.29E-01
		k <sub>2</sub>	2.13E-02	1.63E-02	2.73E-02
		k <sub>3</sub>	2.16E-05	4.84E-17	4.32E-05
		k <sub>4</sub>	1.25E-04	9.75E-22	3.53E-04
	F15(C2)HF	k <sub>1</sub>	1.16E-01	1.09E-01	1.23E-01
		k <sub>2</sub>	1.58E-02	1.11E-02	2.12E-02
		k <sub>3</sub>	4.67E-05	1.86E-05	7.29E-05
		k <sub>4</sub>	2.01E-04	1.15E-19	4.75E-04
	K10(C2)	k <sub>1</sub>	4.40E-02	3.12E-02	5.99E-02
		k <sub>2</sub>	3.06E-02	2.19E-02	4.62E-02
		k <sub>3</sub>	2.59E-05	1.25E-05	3.99E-05
		k <sub>4</sub>	4.26E-04	1.42E-04	7.93E-04
	K10(C2)HF	k <sub>1</sub>	7.10E-02	6.35E-02	7.89E-02
		k <sub>2</sub>	1.90E-02	1.51E-02	2.38E-02
		k <sub>3</sub>	1.67E-05	5.45E-14	3.35E-05
		k <sub>4</sub>	9.08E-05	4.19E-22	2.64E-04

Modelo 3	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	F15(C2)	k <sub>1</sub>	1.25E-01	1.22E-01	1.29E-01
		k <sub>2</sub>	3.24E-02	2.38E-02	4.73E-02
		k <sub>4</sub>	3.05E-04	1.87E-04	5.31E-04
		k <sub>5</sub>	7.31E+00	7.72E-02	1.53E+01
	F15(C2)HF	k <sub>1</sub>	1.16E-01	1.09E-01	1.23E-01
		k <sub>2</sub>	1.50E-02	1.14E-02	1.95E-02
		k <sub>4</sub>	2.44E-04	1.71E-04	3.57E-04
		k <sub>5</sub>	1.96E+00	4.02E-02	7.84E+00
	K10(C2)	k <sub>1</sub>	4.40E-02	3.12E-02	5.99E-02
		k <sub>2</sub>	3.30E-02	2.30E-02	4.96E-02
		k <sub>4</sub>	5.81E-04	3.05E-04	9.64E-04
		k <sub>5</sub>	3.49E-03	1.51E-03	1.06E-02
	K10(C2)HF	k <sub>1</sub>	7.10E-02	6.35E-02	7.89E-02
		k <sub>2</sub>	2.52E-02	1.89E-02	3.45E-02
		k <sub>4</sub>	1.69E-04	1.06E-04	2.73E-04
		k <sub>5</sub>	1.77E+00	5.90E-02	3.10E+00

Modelo 4	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub>	F15(C2)	k <sub>1</sub>	1.25E-01	1.22E-01	1.29E-01
		k <sub>2</sub>	1.88E-02	1.61E-02	2.12E-02
		K <sub>3</sub>	2.60E-05	2.54E-06	5.24E-05
	F15(C2)HF	k <sub>1</sub>	1.16E-01	1.08E-01	1.23E-01
		k <sub>2</sub>	1.24E-02	1.02E-02	1.52E-02
		k <sub>3</sub>	5.84E-05	2.82E-05	8.70E-05
	K10(C2)	k <sub>1</sub>	4.40E-02	3.04E-02	5.94E-02
		k <sub>2</sub>	2.00E-02	1.47E-02	2.79E-02
		k <sub>3</sub>	3.71E-05	2.15E-05	5.20E-05
	K10(C2)HF	k <sub>1</sub>	7.10E-02	6.35E-02	7.91E-02
		k <sub>2</sub>	1.66E-02	1.43E-02	1.91E-02
		K <sub>3</sub>	2.04E-05	5.22E-06	3.60E-05

Modelo 5	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub>	F15(C2)	k <sub>1</sub>	1.25E-01	1.22E-01	1.29E-01
		k <sub>2</sub>	2.03E-02	1.58E-02	2.50E-02
		k <sub>4</sub>	1.72E-04	1.53E-09	3.91E-04
	F15(C2)HF	k <sub>1</sub>	1.16E-01	1.08E-01	1.23E-01
		k <sub>2</sub>	1.38E-02	1.02E-02	2.00E-02
		k <sub>4</sub>	2.67E-04	6.69E-05	5.36E-04
	K10(C2)	k <sub>1</sub>	4.40E-02	3.04E-02	5.94E-02
		k <sub>2</sub>	2.86E-02	1.96E-02	4.49E-02
		k <sub>4</sub>	4.91E-04	1.98E-04	9.45E-04
	K10(C2)HF	k <sub>1</sub>	7.10E-02	6.35E-02	7.91E-02
		k <sub>2</sub>	1.84E-02	1.49E-02	2.35E-02
		k <sub>4</sub>	1.31E-04	8.71E-06	2.71E-04

Modelo 6	T (°C)	ki (min <sup>-1</sup> )		Intervalos de confianza	
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub>	F15(C2)	k <sub>1</sub>	1.25E-01	1.22E-01	1.29E-01
		k <sub>2</sub>	1.70E-02	1.51E-02	1.93E-02
	F15(C2)HF	k <sub>1</sub>	1.16E-01	1.08E-01	1.25E-01
		k <sub>2</sub>	1.02E-02	8.57E-03	1.19E-02
	K10(C2)	k <sub>1</sub>	4.40E-02	3.04E-02	5.97E-02
		k <sub>2</sub>	1.72E-02	1.29E-02	2.46E-02
	K10(C2)HF	k <sub>1</sub>	7.10E-02	6.33E-02	8.00E-02
		k <sub>2</sub>	1.52E-02	1.37E-02	1.68E-02

## Parámetros estadísticos

Modelo	Cat	SSE	RMSE	$\sigma$	$\sigma^2$	AIC	BIC	
1	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	F15(C2)	1.69E-02	2.00E-02	2.14E-02	4.56E-04	-318.4	-309.7
		F15(C2)HF	1.14E-02	1.65E-02	1.76E-02	3.09E-04	-334.7	-326.1
		K10(C2)	4.23E-02	3.17E-02	3.38E-02	1.14E-03	-279.9	-271.2
		K10(C2)HF	1.36E-02	1.80E-02	1.92E-02	3.69E-04	-327.3	-318.7
2	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub> ,k <sub>4</sub>	F15(C2)	4.71E-03	1.06E-02	1.11E-02	1.24E-04	-374.1	-367.1
		F15(C2)HF	1.26E-02	1.74E-02	1.82E-02	3.33E-04	-332.5	-325.6
		K10(C2)	3.94E-02	3.06E-02	3.22E-02	1.04E-03	-284.8	-277.8
		K10(C2)HF	6.22E-03	1.22E-02	1.28E-02	1.64E-04	-362.3	-355.4
3	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub> ,k <sub>5</sub>	F15(C2)	1.72E-02	2.02E-02	2.13E-02	4.52E-04	-319.7	-312.7
		F15(C2)HF	1.15E-02	1.66E-02	1.74E-02	3.03E-04	-336.4	-329.5
		K10(C2)	4.23E-02	3.17E-02	3.33E-02	1.11E-03	-281.9	-274.9
		K10(C2)HF	1.38E-02	1.81E-02	1.90E-02	3.62E-04	-329.0	-322.1
4	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>3</sub>	F15(C2)	3.28E-03	8.84E-03	9.18E-03	8.42E-05	-391.2	-386.0
		F15(C2)HF	7.52E-03	1.34E-02	1.39E-02	1.93E-04	-356.4	-351.2
		K10(C2)	2.79E-02	2.58E-02	2.67E-02	7.14E-04	-301.4	-296.2
		K10(C2)HF	4.60E-03	1.05E-02	1.09E-02	1.18E-04	-377.0	-371.8
5	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ,k <sub>4</sub>	F15(C2)	4.02E-03	9.78E-03	1.01E-02	1.03E-04	-382.7	-377.5
		F15(C2)HF	9.36E-03	1.49E-02	1.55E-02	2.40E-04	-347.2	-342.0
		K10(C2)	3.71E-02	2.97E-02	3.08E-02	9.51E-04	-289.4	-284.1
		K10(C2)HF	5.76E-03	1.17E-02	1.21E-02	1.48E-04	-367.6	-362.4
6	k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub>	F15(C2)	3.02E-03	8.48E-03	8.69E-03	7.55E-05	-396.7	-393.2
		F15(C2)HF	6.41E-03	1.24E-02	1.27E-02	1.60E-04	-365.1	-361.6
		K10(C2)	2.57E-02	2.47E-02	2.53E-02	6.42E-04	-306.8	-303.3
		K10(C2)HF	4.31E-03	1.01E-02	1.04E-02	1.08E-04	-381.7	-378.3

## Comparación de modelos

Comparación de modelos	F15(C2)	F15(C2)HF	K10(C2)	K10(C2)HF
1 - 2	57.4	-0.5	6.6	36.7
1 - 3	3.0	3.4	3.7	3.4
1 - 4	76.2	25.1	25.0	53.2
1 - 5	67.8	15.9	13.0	43.7
1 - 6	83.5	35.5	32.1	59.6
4 - 6	7.3	10.4	7.1	6.4
5 - 6	15.7	19.6	19.1	15.9

## A.1 Publicaciones en revistas y comunicaciones a congresos

En esta sección se recopila la producción científica asociada a este trabajo: artículos revisados por pares y comunicaciones a congresos, que sustentan los resultados presentados en los capítulos precedentes. Esta sección respalda la trazabilidad científica de los resultados y facilita el seguimiento de los avances realizados en la línea de investigación.

### A.1.1 Publicaciones en revistas

#### Microporous and mesoporous materials

- L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa\*, G. Mendow, G.L. Pestana, N.S. Veizaga, J.M. Grau\*. *Etherification of hydroxymethylfurfural with ethanol on mesoporous silica catalysts of regulated acidity to obtain ethoxymethylfurfural, a bio-additive for diesel*. Micropor. Mesopor. Mater - Vol 343, Sep 2022, 112-145. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112145>.
- G.L. Pestana, L. Vergara, B. Sánchez\*, G. Mendow, J.M. Grau\*. *Furanic diesel additives via fructose alcoholysis in one-pot reactor using sulfonic/hydrophobic functionalized three-dimensional ordered mesoporous silica catalysts*. Micropor. Mesopor. Mater – Vol 397, Nov 2025, 1387-1811. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113747>.

#### Research on chemical Intermediates

- N.S. Veizaga\*, G.L.M. Pestana Cartaya, M.F. Azcoaga Chort, J.M. Grau, V.I. Rodríguez\*. *One-pot conversion of fructose to levulinic acid over hydrothermally treated carbon from rice husk: adjustment of operating parameters*. Res Chem Intermed (2025). <https://doi.org/10.1007/s11164-025-05758-3>.

#### Fuel

- H.J. Alessio, G.L. Pestana, R.A. Comelli, J.M. Grau\*. *Hydrogen production via aqueous phase reforming of glycerol over Ni-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of support modification with lanthanides and alkaline earth metals*. Fuel 404 (2026) 136217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136217>

### A.1.2 Trabajos en congresos

#### XXII Congreso Argentino de Catálisis - UNLP/CINDECA - La Plata 16-18 de mar 2022.

- Presentación oral: Pestana, Gabriel\*; Grau, Javier M. *Obtención de 5-HMF por deshidratación de fructosa con resinas de intercambio iónico y estabilidad en alcoholes como medios de reacción.*
- Poster: Tonutti, Lucas\*; Dalla Costa, Bruno; Veizaga, Natalia; Mendow, Gustavo; Pestana, Gabriel; Grau, Javier M. *Comportamiento de SBA-15-SO<sub>3</sub>H como catalizador de eterificación de 5-HMF para obtener 5-EMF, bioaditivo para diésel de petróleo.*

#### French Argentinean Workshop on Heterogeneous Catalysis - INCAPE - Santa Fe 11-13 Apr 2023.

- Presentación oral: Pestana, Gabriel\*; Pierantoni, Lucila; Grau, Javier M. *5-Hydroxymethylfurfural production from fructose/Isopropanol mixture with sulfonic resins as catalysts in a continuous flow reactor.*
- Flash poster: Pestana Gabriel\*; Pierantoni, Lucila; Grau, Javier M. *Effect of support acidity and pore size in the synthesis of 2,5-Dimethylfuran in Pd supported over Y and L zeolites.*

#### XXIII Congreso Argentino de Catálisis, XXI Congreso Mercocat - UNSa/INIQUI - Salta 15-17 de nov 2023

- Poster: Pestana, Gabriel\*; Tonutti, Lucas; Dalla Costa, Bruno; Grau, Javier M. *Producción de Etoximetilfurfural a partir de Hidroximetilfurfural con SBA-15-SO<sub>3</sub>H en un reactor tubular continuo para diferentes WHSV.*
- Poster: Pestana, Gabriel\*; Vergara, Lourdes; Sanchez, Bárbara; Mendow, Gustavo; Grau, Javier M. *Etoximetilfurfural a partir de fructosa en rector batch con sílices funcionalizadas KIT-6, FDU-12, Nanotubos y SBA-15 poro largo.*

#### Primer Workshop interno del instituto de investigaciones en catálisis y petroquímica INCAPE - UNL/FIQ - 6 de marzo 2024

- Presentación oral: Pestana, Gabriel\*; Grau, Javier M. *Producción de derivados furánicos a partir de carbohidratos para su aplicación como aditivos biocombustibles*

#### XXIV Congreso Argentino de Catálisis - UNSL/INTEQUI - San Luis 29-31 de oct 2025.

- Azcoaga, M Florencia\*; Pestana, Gabriel. Grau, Javier M; Rodriguez, Virginia; Veizaga, Natalia. *Conversión de fructosa a ácido levulínico utilizando carbón activado derivado de cáscara de arroz*

