



UNIVERSIDAD MICHACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

IMPACTO DEL BALANCE DE SITIOS ÁCIDOS
BRÓNSTED/LEWIS EN LAS PRINCIPALES RUTAS DE
REACCIÓN DE FRUCTOSA SOBRE CATALIZADORES
Sn – SBA – 15 – PrSO₃H Y *Sn – KIT – 6 – PrSO₃H*

T E S I S

PRESENTADA POR:

EDGAR TUTUTI RÍOS

A LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
QUÍMICA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. HORACIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ



Morelia, Michoacán de Ocampo, México

Agosto, 2024

Resumen

Impacto del balance de sitios ácidos Bronsted/Lewis en las principales rutas de reacción de fructosa sobre catalizadores Sn-SBA-15-PrS03H y Sn-KIT-6-PrSCbH

Edgar Tututi Ríos, agosto 2024

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez

Entidad: Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

La conversión de biomasa lignocelulósica por medio de catálisis ácida heterogénea es una alternativa prometedora para la producción sustentable de combustibles y productos químicos de alto valor agregado. Algunos azúcares simples, producto de la hidrólisis de la biomasa, como la fructosa, son precursores importantes de moléculas de plataforma, como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico y el furfural. Para llevar a cabo la conversión de fructosa comúnmente se utilizan catalizadores ácidos homogéneos, los cuales exhiben altos rendimientos de productos valiosos como el HMF, sin embargo, su uso origina contaminación ambiental, corrosión de equipos y problemas para la separación de los productos. En esta tesis se propone como alternativa, el diseño y síntesis de catalizadores heterogéneos con un balance adecuado de sitios ácidos Bronsted/Lewis para llevar a cabo la conversión de fructosa de forma selectiva. Con este fin se prepararon catalizadores Sn-SBA-15-PrSCLH y Sn-KIT-6-PrSCLH que poseen diferente estructura porosa, y cuya relación Bronsted/Lewis se modificó durante la síntesis. Se determinó el efecto de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales sobre la actividad catalítica y selectividad en la conversión de fructosa hacia productos de alto valor agregado. Los catalizadores fueron sintetizados mediante el proceso sol-gel de un solo paso y el balance de sitios ácidos Bronsted/Lewis se modificó incorporando estaño, que aporta acidez de Lewis a través de la formación de especies de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$, y grupos propilsulfónicos, que proporcionan acidez de Bronsted. Ambos tipos de materiales, SBA-15, con estructura porosa bidimensional en un arreglo hexagonal de simetría $p6mm$, y KIT-6, con estructura porosa tridimensional en un arreglo cúbico de simetría $Ia\bar{3}d$, preservaron sus propiedades estructurales y texturales típicas incluso después de la incorporación individual y simultánea de Sn y -PrSCbH, destacando sus arreglos mesoporosos bien ordenados, áreas específicas amplias y grandes tamaños de poro. El análisis de la distribución de productos permitió proponer dos rutas de reacción en

función de la relación de sitios ácidos Brónsted/Lewis: (i) con una relación Brónsted/Lewis < 1 , se favoreció la conversión de fructosa a través de reacciones paralelas que generaron HMF y furfural, limitando la formación de ácido levulínico, (ii) cuando la relación Brónsted/Lewis fue > 1 , se promovió tanto la formación de HMF como su subsecuente rehidratación hacia ácido levulínico y fórmico, manteniendo la producción paralela de furfural. Además, se determinó que el tipo de estructura y geometría de los poros tiene influencia directa sobre la rapidez relativa de producción de HMF, siendo los catalizadores tipo SBA-15 los que permiten un mayor consumo hacia ácido levulínico y otros subproductos, reduciendo la selectividad hacia HMF. El catalizador bifuncional Sn-KIT-6-PrSCbH exhibió el mayor TOF (1.04 s^{-1}), sugiriendo un efecto sinérgico entre los sitios ácidos de Brónsted y Lewis para promover la reacción de deshidratación de fructosa hacia HMF.

Palabras clave: Biomasa, catálisis heterogénea, sol-gel, materiales mesoporosos, 5-hidroximetilfurfural

Abstract

Impact of the Bronsted/Lewis acid sites molar ratio on the main reaction pathways of fructose conversion over mesoporous Sn-SBA-15-PrSO₃H and Sn-KIT-6-PrSCFH catalysts

Edgar Tututi Rios, August 2024

Supervisor: Dr. Horacio González Rodríguez

The conversion of lignocellulosic biomass using heterogeneous acid catalysis is a promising method for the sustainable production of fuels and high-value chemical products. Some simple sugars from biomass hydrolysis, such as fructose, are essential precursors of platform molecules like 5-hydroxymethylfurfural (HMF), levulinic acid, and furfural. Homogeneous acid catalysts are commonly used to convert fructose, which exhibits high yields of valuable products such as HMF. However, their use causes environmental pollution, equipment corrosion, and problems with the separation of the products. In this thesis, the design and synthesis of heterogeneous catalysts with an adequate balance of Brønsted/Fewis acid sites to carry out the selective conversion of fructose, are proposed as an alternative. For this purpose, Sn-SBA-15-PrSO₃H and Sn-KIT-6-PrSO₃H catalysts were prepared, which exhibit different pore structures and whose Brønsted/Fewis ratio was modified during the synthesis. The effect of their physicochemical and structural properties on the catalytic activity and selectivity in the conversion of fructose to high-added-value products was determined. The catalysts were synthesized by a one-step sol-gel process, and the balance of Brønsted/Fewis acid sites was modified by incorporating tin, which provides Fewis acidity through the formation of [Sn-(O)₄] species, and propylsulfonic groups, which provide Brønsted acidity. Both types of materials, SBA-15, with a two-dimensional porous structure in a hexagonal arrangement of p6mm symmetry, and KIT-6, with a three-dimensional porous structure in a cubic arrangement of Ia $\bar{3}$ d symmetry, preserved their typical structural and textural properties even after individual and simultaneous incorporation of Sn and -PrSO₃H, highlighting their well-ordered mesoporous arrangements, large specific areas, and large pore sizes. The analysis of the product distribution allowed to propose two reaction routes based on the Brønsted/Fewis acid sites ratio: (i) with a Brønsted/Fewis ratio < 1, the conversion of fructose was favored through parallel reactions that generated HMF and furfural, limiting the formation of levulinic acid, (ii) when the Brønsted/Fewis ratio was > 1, both the formation



of HMF and its subsequent rehydration towards levulinic and formic acid were promoted, maintaining the parallel production of furfural. In addition, it was determined that the type of structure and geometry of the pores have a direct influence on the relative speed of HMF production, with SBA-15 type catalysts allowing a higher consumption of levulinic acid and other by-products, reducing the selectivity towards HMF. The bifunctional catalyst Sn-KIT-6-PrSO₃H exhibited the highest TOF (1.04 s⁻¹), suggesting a synergistic effect between the Brønsted and Lewis acid sites to promote fructose dehydration reaction toward HMF.

Tabla de contenido

<i>Resumen</i>	<i>II</i>
<i>Abstract</i>	<i>IV</i>
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Justificación	5
1.3. Planteamiento del problema	6
1.4. Hipótesis	6
1.5. Objetivos	7
1.5.1. Objetivo general	7
1.5.1.1. Objetivos particulares	7
Capítulo 2. Marco teórico	8
2.1. Antecedentes	8
2.2. Rutas de conversión de fructosa	11
2.2.1. Producción de 5-hidroximetilfurfural	11
2.3. Clasificación de sitios ácidos	13
2.4. Materiales mesoporosos en base de óxido de silicio	14
2.4.1. Material tipo SBA-15	14
2.4.II. Material tipo KIT-6	14
2.4.III. De la SBA-15 a la KIT-6	15
2.5. Metales de transición incorporados a redes de sílice mesoporosa	16
2.6. Grupos orgánicos incorporados a las redes de sílice mesoporosa	19
2.7. Selectividad de forma	20
Capítulo 3. Metodología	23
3.1. Síntesis de catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrS03H.	23
3.2. Síntesis de catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrS03H.	23
3.3. Caracterización.	24
3.4. Estudio de la reacción.	25
Capítulo 4. Resultados y discusión: Catalizadores con estructura bidimensional de mesoporos cilíndricos rectos, Sn-SBA-15-PrS03H	27
4.1. Introducción	27
4.2. Estructura	28
4.3. Propiedades texturales	30
4.4. Morfología y contenido de Sn y S	31
4.5. Caracterización de las especies de Sn y estudio de los grupos funcionales	33

4.5.1. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-VIS-DRS)	33
4.5.II. Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier	35
4.6. Acidez superficial	36
4.7. Actividad catalítica	38
<i>Capítulo 5. Resultados y discusión: Catalizadores con estructura tridimensional de mesoporos interconectados, Sn-KIT-6-PrSO₃H</i>	40
5.1. Introducción	40
5.2. Estructura	42
5.3. Propiedades texturales	45
5.4. Morfología y contenido de Sn y S	47
5.5. Caracterización de las especies de Sn y estudio de los grupos funcionales	49
5.5.1. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-VIS-DRS)	49
5.5.II. Efecto del n-butanol sobre las diferentes especies de estaño formadas en los materiales tipo KIT-6 y SBA-15	51
5.5.III. Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier	52
5.6. Acidez superficial	54
5.7. Actividad catalítica	56
<i>Capítulo 6. Resultados y discusión: Estudio de las principales rutas de reacción de fructosa</i>	59
6.1. Introducción	59
6.2. Principales rutas de conversión de fructosa (Estudio cinético de la reacción)	60
6.3. Efecto del balance de sitios ácidos B/L sobre la conversión de fructosa	66
6.4. Efecto del tipo de estructura porosa sobre la conversión de fructosa	70
6.5. Estudio de reusabilidad	70
<i>Conclusiones</i>	72
<i>Referencias</i>	74
<i>Apéndice A</i>	82
<i>Código para la solución del modelo cinético en Matlab</i>	82
<i>Apéndice B</i>	87
<i>Constantes de equilibrio</i>	87

Índice de figuras

Figura 1. 1 Producción de HMF a partir de hexosas y sus rutas típicas para la formación de combustibles y otros químicos (Hu et al., 2021).	2
Figura 2. 1. Representación esquemática de las rutas de reacción para la deshidratación de fructosa catalizada por ácidos (Román-Leshkov et al., 2006).	12
Figura 2. 2 Diagrama de fases de las diferentes estructuras mesofásicas establecidas de acuerdo con mediciones de difracción de Rayos X (Kim et al., 2005b).	16
Figura 2. 3. Sitios ácidos de Lewis y Brónsted creados en el la Silicalita-1 dopada con iones Ivf^4 (Yang & Xiuwen, 2012).	17
Figura 2. 4. Morfologías de estaño presentes en el material Sn-Beta de acuerdo a Bermejo y col. 2012 (Bermejo-Deval, Assary, et al., 2012). Arriba: Sitios de cerrados, Abajo: Sitios abiertos. Izquierda: Coordinación: Tetraédrica, Derecha: Coordinación Octaédrica.	18
Figura 2. 5. Mecanismo de funcionalización de grupos sulfónicos en la Zeolita Beta propuesto por González et al., 2012.	20
Figura 2. 6. Representación esquemática de los regímenes de difusión en los poros (Gates, 1992).	21
Figura 2. 7. Estructura porosa de material (a) SBA-15 y (b) KIT-6.	22
Figura 4. 1. Material SBA-15 y sus principales características.	28
Figura 4. 2. (Izquierdo) Patrones de difracción de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO ₃ H. (Derecho) Imágenes TEM de alta resolución de los materiales (a) SBA-15 y (b) Sn-SBA-15.	30
Figura 4. 3. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y (b) distribución de tamaño de poro de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO ₃ H.	31
Figura 4. 4. Micrografía SEM de los catalizadores (a) SBA-15, (b) Sn-SBA-15, (c) SBA-15-PrSO ₃ H y (d) Sn-SBA-15-PrSO ₃ H.	32
Figura 4. 5. Espectros UV-VIS de reflectando difusa de los catalizadores Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO ₃ H.	34
Figura 4. 6. Espectros FTIR de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO ₃ H.	35
Figura 4. 7. Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 180° C de los catalizadores (a) Sn-SBA-15, (b) SBA-15-PrSO ₃ H y (c) Sn-SBA-15-PrSO ₃ H.	38
Figura 4. 8. Conversión de fructosa. Rendimiento hacia HMF, FUR y AL. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H ₂ O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO ₃ H. Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM.	39
Figura 5. 1. Material KIT-6 y sus principales características.	41

Figura 5. 2. Patrones de difracción de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO ₃ H.	43
Figura 5. 3. Imágenes TEM de alta resolución de los materiales (a) KIT-6 y (b) Sn-KIT-6.	44
Figura 5. 4. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y (b) distribución de tamaño de poro de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO ₃ H.	45
Figura 5. 5. Volumen de poro promedio determinado mediante el método de BJH de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO ₃ H y Sn-SBA-15-PrSO ₃ H.	47
Figura 5. 6. Micrografía SEM de los catalizadores (a) KIT-6, (b) Sn- KIT-6, (c) KIT-6-PrSO ₃ H y (d) Sn- KIT-6-PrSO ₃ H.	48
Figura 5. 7. Espectros UV-VIS de reflectando difusa de los catalizadores Sn-KIT-6 y Sn-KIT-6-PrSO ₃ H.	50
Figura 5. 8. Espectros FTIR de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO ₃ H.	52
Figura 5. 9. Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 180° C de los catalizadores (a) Sn-KIT-6, (b) KJT-6-PrSO ₃ H y (c) Sn-KIT-6-PrSO ₃ H.	55
Figura 5. 10. Especies aisladas de estaño formadas dentro de la estructura de los catalizadores Sn-KIT-6, Sn-KIT-6-PrSO ₃ H, Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO ₃ H.	56
Figura 5. 11. Conversión de fructosa. Rendimiento hacia HMF, FUR y AL. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H ₂ O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO ₃ H. Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM.	58
Figura 6. 1. Rutas de reacción propuestas para la conversión de fructosa.	60
Figura 6. 2. Diagrama de paridad entre los datos experimentales y calculados de las concentraciones de fructosa, HMF, FUR y AL.	63
Figura 6. 3. Perfiles de concentración calculados y experimentales. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H ₂ O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM.	65
Figura 6. 4. TOF. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H ₂ O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K y 700 RPM.	67
Figura 6. 5. Rendimiento experimental y calculado hacia (—) HMF, (- - -) FUR, y (.....) LA en función del tiempo de reacción. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H ₂ O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K y 700 RPM.	68
Figura 6. 6. Rendimiento hacia HMF calculado en función de la conversión. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H ₂ O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K y 700 RPM.	69

Figura 6. 7. Ciclos de reacción consecutivos para el catalizador Sn-KIT-6-PrSO₃H. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM. _____ 71

Índice de Tablas

<i>Tabla 2. 1. Químicos producidos a partir del HMFy sus aplicaciones.</i>	12
<i>Tabla 2. 2. Aplicaciones potenciales para químicos selectos producidos a partir de LA</i>	13
<i>Tabla 4. 1. Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H</i>	29
<i>Tabla 4. 2. Contenido de Sny S, y propiedades ácidas de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H.</i>	32
<i>Tabla 5. 1. Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H.</i>	44
<i>Tabla 5. 2. Contenido de Sny S, y propiedades ácidas de los catalizadores Sn-KIT-6-PrSO₃H.</i>	48
<i>Tabla 6. 1. Parámetros cinéticos y de transporte de masa para la conversión de fructosa.</i>	66
<i>Tabla B. 1 Constantes de equilibrio calculadas</i>	87

Introducción

1.1. Generalidades

La creciente demanda de energía, plásticos, aditivos, entre otros productos, ha sido cubierta casi en su totalidad por materias primas fósiles no renovables que han consolidado el escenario actual. No obstante, la reserva de estos recursos está disminuyendo, y el cambio climático y la creciente conciencia ambiental han impulsado un esfuerzo global hacia la adopción de tecnologías sostenibles y la reducción de la huella de carbono. La biomasa lignocelulósica, debido a su abundancia y consideración como desperdicio, emerge como una alternativa prometedora para sustituir los recursos fósiles (Gupta et al., 2018; Megías-Sayago et al., 2021).

Los productos procedentes de la celulosa, como el furfural (FUR), ácido levulínico (AL), y 5-hidroximetil furfural (HMF), se destacan como precursores para una amplia gama de químicos de mayor valor agregado y combustibles. Estos químicos son comúnmente llamados “químicos de plataforma”. Sin embargo, su aplicación directa implica algunos retos, ya que su producción a partir de la biomasa lignocelulósica, principalmente celulosa y hemicelulosa, requiere de varias etapas que involucran una serie de procesos químicos que dificultan su producción con altos rendimientos (Delidovich et al., 2014a; Kang, 2018a; van Putten et al., 2013a).

El HMF, constituido por un anillo furánico acoplado a grupos hidroxilo y carbonilo, es conocido por algunos autores como “el gigante dormido”, debido a que sirve como precursor para una numerosa cantidad de productos químicos útiles para una gran variedad de sectores industriales (Figura 1.1) (Hu et al., 2021; Kang, 2018b; van Putten et al., 2013b). El ácido levulínico (AL), por ejemplo, es un producto de hidratación del HMF utilizado como materia prima para la producción de combustibles, aditivos, agentes saborizantes, solventes amigables con el medio ambiente, polímeros y resinas (Delidovich et al., 2014b; Kumaravel et al., 2020). Por otra parte, el ácido 2, 5-furandicarboxílico producto de la oxidación del

HMF, junto al HMF y el furfural están considerados dentro del “Top 10+4” químicos más importantes de acuerdo a la evaluación del Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE); entre otros (Werpy & Petersen, 2004).

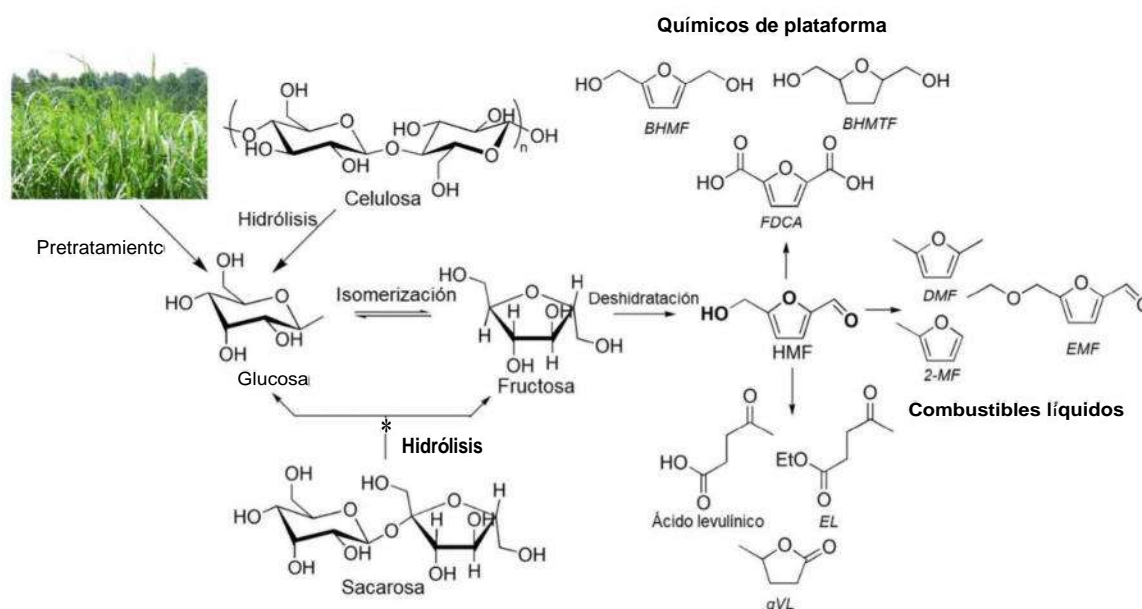


Figura 1. 1 Producción de HMF a partir de hexosas y sus rutas típicas para la formación de combustibles y otros químicos (Hu et al., 2021).

Típicamente, el HMF puede ser obtenido a partir de la celulosa a través de una serie de etapas que involucra: (i) la hidrólisis de la celulosa hacia su monómero, la glucosa, (ii) la isomerización de glucosa hacia fructosa, y, (iii) la deshidratación de fructosa hacia HMF (Figura 1.1). Estas reacciones generalmente son catalizadas por ácidos de Lewis y de Brónsted (Bermejo-Deval, Assary, et al., 2012; Kang, 2018b; Tempelman et al., 2019; Yu & Tsang, 2017). Por lo tanto, es común utilizar la fructosa como molécula modelo representativa de la biomasa para el estudio del impacto de las propiedades ácidas de diversos catalizadores en el rendimiento de la producción de HMF y otros compuestos de alto valor agregado (Marianou et al., 2018).

En la literatura se ha publicado el uso de catalizadores ácidos tipo Brónsted para la producción de HMF a partir de fructosa, en estos trabajos se reportan selectividades altas de hasta el 82 % aun cuando la conversión también es alta (87 %) (Román-Leshkov et al., 2006). También, se ha demostrado que cuando se utilizan catalizadores que poseen acidez tipo Lewis, como el SnCL, se presenta HMF en la mezcla de productos cuando se utiliza glucosa

como sustrato, alcanzando rendimientos de ~21 % (Yu et al., 2016). Es resaltable que el balance de sitios ácidos Brónsted/Lewis (B/L) debe ser adecuado para promover la reacción deseada con respecto a aquellas rutas que dirigen a la formación de múltiples productos secundarios. Si bien el uso de catalizadores homogéneos como el HCl ha demostrado altos rendimientos en la producción de HMF, su uso implica algunos factores negativos, como contaminación ambiental, corrosión de equipos y problemas para la separación de los productos (Hu et al., 2021). El desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos podría proveer un mayor soporte para la aplicación práctica del HMF ya que no presenta esta serie de problemas.

Previamente, se han diseñado catalizadores bifuncionales que promueven las reacciones de tautomerización de fructosa a furanosa y su posterior deshidratación a HMF (Crisci et al., 2010). Generalmente, estos catalizadores están constituidos por grupos tiol y sulfónicos soportados en sílice o alúmina, cuya sinergia entre los sitios ácidos y la estructura porosa del catalizador han demostrado tener un gran impacto en el rendimiento de HMF (Crisci et al., 2010; Lima et al., 2021; Solis Maldonado et al., 2017). Sin embargo, son pocos los estudios que han analizado el efecto de los sitios ácidos de Lewis en esta reacción. In-noi et al., 2021, por ejemplo, comprobaron mediante estudios experimentales y computacionales (*DFT*), que existen rutas reactivas catalizadas por sitios ácidos de Lewis y que muestran un mayor rendimiento en comparación con reacciones no catalíticas. Sin embargo, con catalizadores que contienen tanto sitios ácidos de Brónsted como de Lewis, de forma individual, se ha observado la presencia de productos secundarios de fragmentación, el furfural (FUR) y el ácido fórmico (AF), y de condensación, como huminas solubles e insolubles (Román-Leshkov et al., 2006; Tututi-Ríos et al., 2024). Debido a lo anterior, resulta interesante la búsqueda de un balance de sitios ácidos de Brónsted y Lewis adecuado para la producción de HMF (Yu & Tsang, 2017). No obstante, este balance no es la única propiedad determinante para los catalizadores bifuncionales, ya que la fuerza de los sitios ácidos, estructura porosa e hidrofobicidad también son características que contribuyen en la selectividad hacia HMF y otros productos valiosos.

Existe una clase predominante de materiales mesoporosos estructurados jerárquicamente a base de sílice, los cuales típicamente consisten en dominios espaciales de diferente morfología y diferentes características físicas del espacio poroso (Hlushkou et al.,

2017). Estos materiales resultan interesantes para este estudio debido a su amplio diámetro de poro, en comparación con las zeolitas, extensa área superficial y a la elevada dispersión de iones y óxidos metálicos dentro y fuera de su estructura, mismos que incrementan su concentración de sitios activos (Santharaj et al., 2019). Además de las propiedades previamente mencionadas, las características morfológicas y de transporte influyen en la difusión del sustrato dentro de las cavidades del material. Por lo tanto, el tamaño y la forma de los poros son determinantes para mejorar la selectividad y rendimiento de la reacción (Hochstrasser et al., 2020).

Por ejemplo, el material de sílice amorfa SBA-15 cuenta con características atractivas para llevar a cabo las reacciones de deshidratación de fructosa; (i) mayor concentración de grupos silanol en comparación con las Zeolitas, (ii) estructura mesoporosa bidimensional bien ordenada (~ 7 nm) con simetría hexagonal $p6mm$, (iii) extensa área superficial (~ 1000 m²/g) y (iv) estabilidad térmica (Cabrera-Munguia, et al., 2018). Las propiedades previamente mencionadas están también presentes en el material de sílice amorfa KIT-6, no obstante, este cuenta con una estructura mesoporosa tridimensional simetría cúbica $Ia\bar{3}d$, constituida por pares de poros enantioméricos altamente interconectados, en los cuales se espera que se favorezca la difusión de reactivos y productos (Kim, Tae-Wan & Ryoo, Ryong, 2005; Kim et al., 2005a; Kleitz et al., 2003a, 2007). Sin embargo, en la mayoría de los casos, la sílice mesoporosa no exhibe suficiente actividad catalítica debido a su pobre acidez superficial, por lo que muchas investigaciones están centradas en utilizar estos materiales como soporte, modular su acidez superficial y en general mejorar sus propiedades catalíticas por medio de la incorporación de metales y óxidos metálicos (Sn, Ti, Al, Zr, Cu, Co, Ce, V, Mn, Fe, etc.) por impregnación o siguiendo la ruta sol-gel (Cabrera-Munguia, et al., 2018; Fang et al., 2017; Ivanova et al., 2016; Liu et al., 2021; Santharaj et al., 2019).

La incorporación de estaño en materiales de este tipo ha demostrado la generación de sitios de acidez moderada, principalmente de Lewis, capaces de catalizar las reacciones de formación de nopol y de esterificación de ácido oleico (Rajalakshmi et al., 2016; Tututi-Ríos et al., 2021). Por otra parte, la funcionalización con grupos sulfónicos dirige a la formación de sitios ácidos de Brønsted (Cabrera-Munguia et al., 2017; Cabrera-Munguia, et al., 2018). Además, existe el antecedente de un estudio con catalizadores del tipo SBA-15 modificados tanto con heteroátomos de estaño como con grupos propilsulfónicos, los cuales fueron

utilizados para la producción de HMF a partir de las reacciones de isomerización/deshidratación de glucosa. En dicho estudio, se obtienen rendimientos de hasta el 55 % a 170° C, lo cual fue atribuido a un balance apropiado entre los sitios ácidos de Brønsted, originados principalmente por los grupos propilsulfónicos, y los sitios ácidos de Lewis, originados principalmente por la sustitución isomórfica de iones Sn^{+4} por Si^{+4} (Rojas Punzo, 2020). No obstante, resulta interesante estudiar el efecto de la estructura porosa del material KIT-6 en dicha reacción, ya que estos generan volúmenes relativamente amplios cuando se interconectan, lo cual reduce el impedimento estérico dentro de los poros con respecto a la SBA-15, mejorando el transporte de reactivos y productos. Reportes previos han demostrado que la dispersión y localización de las especies metálicas, así como la estructura porosa del soporte, tienen un fuerte impacto en las propiedades catalíticas de los materiales (Ivanova et al., 2016). La presencia de n-butanol en el gel de síntesis usado para la producción de materiales KIT-6 podrían afectar la forma en la que se incorporan tanto los átomos de estaño como los grupos orgánicos, dando lugar a un balance de sitios ácidos diferente al que se podría obtener en la SBA-15 trabajando en condiciones de síntesis idénticas.

Por lo tanto, en este trabajo se propone incorporar Sn y grupos -PrSCLH de forma simultánea tanto en la estructura cúbica $Ia\bar{3}d$ del material KIT-6, como en la estructura *hexagonal* $p6mm$ del material SBA-15, mediante la síntesis hidrotérmica directa. Se analizará el efecto de las propiedades fisicoquímicas y en especial del balance de sitios ácidos Brønsted/Lewis en los catalizadores, sobre la actividad y selectividad en la conversión de fructosa hacia productos de alto valor como el HMF.

1.2. Justificación

El uso de biomasa como alternativa a los combustibles fósiles ha tomado fuerza en las últimas décadas debido a que es un recurso renovable y amigable con el medio ambiente. Entre los compuestos químicos que conforman la biomasa, los carbohidratos destacan como fuente de carbono, sin embargo, estos deben ser procesados antes de poder ser utilizados como combustibles o como otro tipo de químicos de alto valor agregado. El procesamiento de hexosas a químicos de plataforma (AL, HMF, FUR, etc.), llamados así porque son

precursores de una gran cantidad de compuestos, ha sido estudiado extensamente mediante rutas que involucran sitios ácidos de Brónsted. Sin embargo, son pocos los estudios que han analizado el efecto de los sitios ácidos de Lewis en esta reacción, a pesar de que se ha comprobado que existen rutas reactivas catalizadas por sitios ácidos de Lewis. Debido a lo anterior, resulta interesante la búsqueda de un balance de sitios ácidos de Brónsted y Lewis adecuado para la producción de HMF.

Por lo tanto, el diseño de catalizadores bifuncionales sólidos que presenten acidez tanto tipo Lewis como de Brónsted que puedan implementarse exitosamente en la conversión catalítica de monosacáridos representará un gran avance para la ciencia. Dichos catalizadores serán fáciles de separar de la mezcla de reacción, además de promover la actividad catalítica, y la transformación selectiva de fructosa hacia productos de alto valor agregado. El medio para afinar dicha selectividad será por la elección de un catalizador con estructura de poros adecuada y una distribución de sitios ácidos bien balanceada. La comprensión del funcionamiento de este tipo de catalizadores es clave para su diseño adecuado.

1.3. Planteamiento del problema

Determinar cómo el balance de sitios ácidos de Brónsted/Lewis y la estructura porosa de los catalizadores Sn-SBA-15-PrS03H (estructura bidimensional de mesoporos cilindricos rectos) y Sn-KIT-6-PrSCLH (estructura tridimensional de mesoporos interconectados) influyen sobre la actividad y selectividad en la conversión de fructosa hacia productos de alto valor agregado.

1.4. Hipótesis

La incorporación de Sn y grupos -PrSO_iH a los materiales de estructura porosa diferente, SBA-15 (estructura bidimensional de mesoporos cilindricos rectos) y KIT-6 (estructura tridimensional de mesoporos interconectados), de forma individual y simultánea modificará su balance de sitios ácidos de Brónsted/Lewis, mismo que impactará sobre la actividad catalítica y selectividad en la conversión de fructosa hacia productos de alto valor agregado.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Analizar el impacto del balance de sitios ácidos de Brønsted/Lewis, controlado mediante la incorporación de Sn y grupos $-PrSO_3H$ en dos soportes de estructura porosa diferente, SBA-15 (estructura bidimensional de mesoporos cilíndricos rectos) y KIT-6 (estructura tridimensional de mesoporos interconectados), sobre la actividad catalítica y selectividad en la conversión de fructosa hacia productos de alto valor agregado.

1.5.II. Objetivos particulares

1. Desarrollar la ruta de síntesis de catalizadores Sn-SBA-15-PrSCbH y Sn-KIT-6-PrSCbH por el método sol-gel.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas más importantes de los catalizadores: Estructura porosa (difracción de rayos X de ángulo bajo, *LAXRD* y microscopía electrónica de transmisión, *TEM*), propiedades texturales (fisisorción de N_2), morfología (microscopía electrónica de barrido, *SEM*), contenido de Sn y S (espectroscopia de energía dispersiva, *EDS* y espectroscopia de emisión atómica de plasma de microondas, *MP-AES*), ambiente químico del estaño, (espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa, *UV-Vis-DRS*), grupos funcionales (espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier, *FT-IR*), concentración y tipo de sitios ácidos (adsorción de piridina analizada por espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier).
3. Analizar el efecto de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis y de la estructura porosa de catalizadores Sn-SBA-15-PrSCFH y Sn-KIT-6-PrSCFH sobre su comportamiento catalítico.
4. Proponer rutas de conversión de fructosa basadas en el análisis de la distribución de productos de reacción.

Marco teórico

2.1. Antecedentes

Los energéticos fósiles juegan un papel crucial en el desarrollo de la sociedad. Sin embargo, su rápido consumo ha provocado problemas significativos, especialmente la generación de gases de efecto invernadero, que son en gran medida responsables del cambio climático. Encontrar recursos renovables que puedan reemplazar los energéticos fósiles es una necesidad urgente para los investigadores.

La biomasa es la fuente alternativa de carbono más atractiva, está constituida por carbohidratos, lignina, ácidos grasos, lípidos, proteínas, entre otros. Los carbohidratos, encontrados en la naturaleza en forma de biomasa lignocelulósica, contienen carbono en formas como celulosa y hemicelulosa. La celulosa, el polímero natural renovable no comestible más abundante, tiene como monómero a la glucosa, el monosacárido más ampliamente distribuido en la naturaleza. Por lo tanto, transformar monosacáridos como la glucosa y la fructosa en productos de alto valor agregado es una prioridad en la investigación actual para mejorar los problemas ambientales y optimizar los recursos energéticos (van Putten et al., 2013a).

La biomasa lignocelulósica, que es la porción no comestible de la biomasa, ha sido ampliamente investigada para su conversión en productos químicos de alto valor agregado. Entre estos productos se encuentran el 5-hidroximetilfurfural, el furfural y el ácido levulínico, que se obtienen a partir de hexosas y pentosas catalizada (Bozell & Petersen, 2010). El HMF y el AL se forman a partir de la deshidratación de hexosas en su forma furanosa (Anet, 1964; Binder & Raines, 2009). Aunque la glucosa es la hexosa más abundante y económica, su baja concentración de isómero furanosa en solución dificulta su deshidratación eficiente en HMF o AL (Pagán-Torres et al., 2012). En contraste, la fructosa, con un mayor porcentaje de furanosa en solución acuosa, puede deshidratarse a HMF y posteriormente transformarse a AL con rendimientos más altos, produciendo furfural a partir de una reacción lateral de

fragmentación, utilizando catalizadores ácidos de Brónsted homogéneos y heterogéneos (Binder & Raines, 2009; Moreau et al., 1996).

La glucosa puede obtenerse de la celulosa mediante hidrólisis con rendimientos del 98% al 100%. Sin embargo, la isomerización de glucosa a fructosa se limita al 42%, lo que requiere pasos de separación adicionales y costosos. Como consecuencia, el precio final de mercado de la fructosa es significativamente más alto que el de la glucosa (Y. Zhang et al., 2004). No obstante, es común utilizar la fructosa como molécula modelo representativa de la biomasa para el estudio del impacto de las propiedades ácidas de diversos catalizadores en el rendimiento de la producción de HMF y otros compuestos de alto valor agregado (Marianou et al., 2018). Comúnmente, se utilizan catalizadores ácidos tipo Brónsted para la producción de HMF a partir de fructosa, alcanzando selectividades altas de hasta el 82 % aun cuando la conversión también es alta (87 %) (Román-Leshkov et al., 2006). También, se ha determinado que cuando se utilizan catalizadores ácidos de Lewis, como el SnCl₄, se presenta HMF en la mezcla de productos, alcanzando rendimientos de ~21 % (Yu et al., 2016).

Para la conversión de estos carbohidratos, el uso de catalizadores homogéneos puede ser un problema, ya que conducen a problemas de corrosión que requieren materiales de construcción costosos, así como una difícil separación al final del proceso. Por lo tanto, el proceso se beneficia del uso de catalizadores heterogéneos. En comparación con los sistemas catalíticos monofuncionales (acidez de Brónsted o de Lewis, pero no ambos), se ha demostrado que los catalizadores bifuncionales exhiben un rendimiento notablemente alto en conversiones tanto en fase gaseosa como en fase líquida (Bauer & Kirchner, 2011; H. Li, Fang, et al., 2016; Roessner & Roland, 1996; Tanabe & Yamaguchi, 1994; Udaya et al., 1990). Cabe destacar que el balance de sitios ácidos Brónsted/Lewis debe ser adecuado para promover la reacción deseada con respecto a aquellas rutas que dirigen a la formación de múltiples productos secundarios.

Entre los varios tipos de catalizadores ácidos sólidos existentes se encuentran zeolitas, heteropoliácidos y resinas poliméricas, cuyas características como diámetros de poro o baja estabilidad térmica los hacen poco atractivos para la producción de HMF y AL a partir de fructosa. Por otra parte, los materiales mesoporosos tipo SBA-15 y KIT-6 preparados a partir de óxido de silicio, presentan características deseables para la reacción de deshidratación de

fructosa, como lo son su estructura mesoporosa y áreas superficiales amplias, donde la SBA-15 presenta un sistema bidimensional de poros, mientras que la KIT-6 consiste en un sistema tridimensional de poros largos enantioméricos e interconectados, su alta estabilidad térmica y la capacidad de ser modificados con la adición de metales y/o grupos funcionales también son características relevantes (Binder & Raines, 2009; Cabrera-Munguia et al., 2017; Choundhary et al., 2013; H. Li, Yang, et al., 2016; H. Wang et al., 2019).

Nuestro grupo de investigación ha demostrado recientemente que la incorporación de Al, Ti, Sn y grupos propilsulfónicos dentro de la estructura porosa hexagonal bien ordenada de la SBA-15 tiene un impacto significativo sobre sus propiedades catalíticas (Cabrera-Munguia, et al., 2018; Tututi-Ríos et al., 2021). De acuerdo con estos estudios, el Ti y Sn dirigen a la formación de sitios ácidos de Lewis, mientras que Al genera sitios ácidos de Brønsted. Además, la funcionalización con grupos -PrSCfH incrementa la concentración de ambos tipos de sitios. También, se determinó que la concentración de sitios ácidos de Brønsted tiene una correlación lineal con la conversión de ácido levulínico en la esterificación con metanol (Tututi-Ríos et al., 2021).

Algunos trabajos recientes también han trabajado con la síntesis de catalizadores Sn-KIT-6 funcionalizados con grupos sulfónicos. La mayoría de estos reportes se han centrado en la funcionalización post-síntesis, modificación que ha demostrado que afecta las propiedades texturales típicas del material KIT-6 (Cai et al., 2019; Tran et al., 2020). Tran et al. sintetizaron catalizadores KIT-6-PrSCLH utilizando el método de co-condensación, sus resultados indican que estos catalizadores generan sitios ácidos fuertes en comparación con la KIT-6. Wawezynczak et al., por su parte, recientemente diseñaron y probaron catalizadores KIT-6-PrSCLH tanto por métodos post-síntesis como por co-condensación, logrando materiales con mesoporos bien ordenados típicos del material KIT-6. Sin embargo, en estos reportes las propiedades acidas de los catalizadores no fueron caracterizadas a detalle, pero forman un antecedente sobre lo que se plantea lograr en este proyecto.



2.2. Rutas de conversión de fructosa

2.2.1. Producción de 5-hidroximetilfurfural

La fructosa es deshidratada en presencia de catalizadores ácidos para producir HMF y varios productos laterales. Existen evidencias de que hay rutas que involucran su forma cíclica y su tautómero acíclico a través de una serie de intermediarios que van perdiendo moléculas de agua. El HMF es producido una vez que se eliminan tres de estas moléculas (Figura 2.1). También, es bien conocido que este proceso implica múltiples rutas reactivas, desde la rehidratación de HMF hacia ácido levulínico y fórmico, la fragmentación y deshidratación adicional de productos intermediarios, hasta la condensación de huminas solubles e insolubles a partir de tanto HMF como de los intermediarios. El seguimiento de estas rutas reactivas ha sido relacionado con la concentración y tipo de catalizador ácido, y con el solvente o combinación de solventes utilizados en la reacción, siendo la mezcla de metil-isobutil-cetona con 2-butanol una de las más utilizadas, ya que esta fase orgánica es inmisible en agua y funciona como un extractor de HMF (Román-Leshkov et al., 2006).

El hidroximetilfurfural (HMF) ha sido referido como un “gigante dormido” debido a su gran potencial en la emergente economía bio-basada, ya que ocupa una posición clave en la producción de intermediarios derivados de la biomasa. Es uno de los pocos compuestos químicos derivados del petróleo que puede ser sintetizado a partir de recursos renovables. Algunos de los químicos más importantes producidos a partir de HMF son listados en la Tabla 2.1 junto con sus usos potenciales. Además de ser intermediario en la producción de los compuestos previamente mencionados, el HMF por sí sólo tiene el potencial de ser utilizado como células de combustible, en tratamientos para la anemia falciforme, entre otras aplicaciones (Bicker et al., 2005; Lichtenthaler & Peters, 2004).

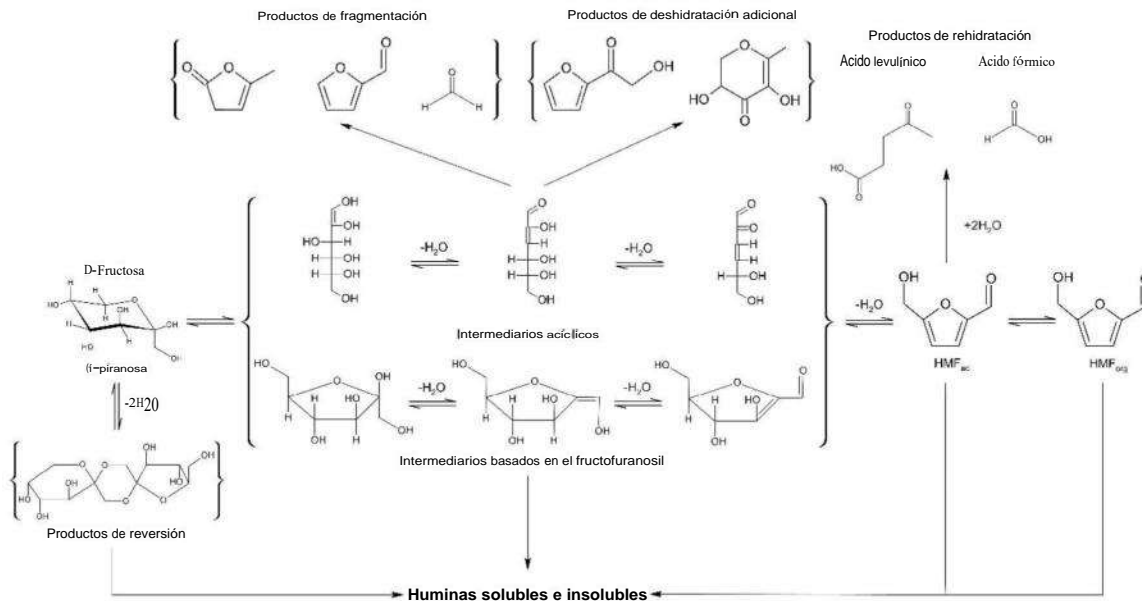


Figura 2. 1. Representación esquemática de las rutas de reacción para la deshidratación de fructosa catalizada por ácidos (Román-Leshkov et al., 2006).

Por su parte, el ácido levulínico es un intermediario derivado del HMF que resulta prometedor como químico de plataforma. A pesar de que históricamente sus aplicaciones comerciales se han desarrollado lentamente debido a su relativamente costosa materia prima, bajos rendimientos de producción, necesidad de equipos costosos y su complicada recuperación y manejo, el AL es ampliamente usado en la industria de cuidado personal, lubricantes, adsorbentes, electrónicos, fotografía, baterías, etc. En la Tabla 2.2 se resumen algunos de los químicos más importantes que pueden ser sintetizados a partir del AL (Leonard, 1956; Mukherjee et al., 2014).

Tabla 2. 1. Químicos producidos a partir del HMF y sus aplicaciones.

Químicos	Mercados potenciales / aplicaciones
Ácido fórmico	Textiles Carreteras Catálisis Células de combustible
Etoximetilfurfural	Biocombustibles
Ácido 5-hidroximetilfurfánico	Polímeros
Ácido 2,5-furandicarboxílico	Polímeros Fármacos
2,5-Dihidroximetilfurano	Solventes Polímeros
Alcohol furfúrico	Resinas

	Solventes
2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF)	Biocombustibles
2-Metilfurano	Biocombustibles
Aldehído 2,5-furandicarboxílico (DFF)	Fármacos Fungicidas
2,5-Dihidroxitetrahidrofurano (DHM-THF)	Solventes
Aldehído 2,5-furandicarboxílico	Polímeros Resinas

Tabla 2. 2. Aplicaciones potenciales para químicos selectos producidos a partir de LA

Químicos	Mercados potenciales / aplicaciones
Ácido Figenólico	Resinas epóxicas Lubricantes Adhesivos Pinturas Polímeros
Ácido Succínico	Polímeros Solventes Pesticidas
Ácido 6-Aminolevulínico	Herbicidas Insecticidas
Metil Tetrahidrofurano	Aditivo de combustibles Solventes
Levulinato de Etilo	Aditivo de combustibles Saborizantes
γ -Valerolactona	Solventes Aditivo de combustibles Biocombustibles Polímeros Plastificantes
δ -Angéicalactona	Aditivo de combustibles Solventes
Levulinato de Sodio	Anticongelantes
Levulinato de Calcio	Anticongelantes Fármacos
1,4-Butanediol	Polímeros Solventes Química fina
Ácido Valérico	Aditivo de combustibles
5-Nonano	Pinturas Resinas

2.3. Clasificación de sitios ácidos

Los ácidos protónicos, tales como H_2SO_4 y HCl , fueron definidos por S.A. Arrhenius, en 1903, como cualquier especie que contiene hidrógeno y es capaz de liberar protones, y

una base es cualquier especie capaz de liberar iones hidróxido en solución acuosa. Esta definición fue modificada por J.M. Brønsted (Brønsted, 1923) y T.M. Lowry (Lowry, 1923) de forma independiente; ellos definieron a un ácido como cualquier especie que puede liberar protones mientras que una base es cualquier especie que puede aceptar protones.

Esta teoría se usó para explicar las reacciones iniciadas a través de la transferencia de protones, tales como la esterificación y las reacciones aldólicas. En el mismo 1923, G.N. Lewis propuso una definición alternativa: un ácido es cualquier especie que puede aceptar un par de electrones a través de su agrupación electrónica incompleta para formar un enlace dativo o de coordinación, mientras que una base es cualquier especie capaz de donar un par de electrones para formar un enlace dativo o de coordinación (Lewis, 1923). Según la definición de Lewis, el ácido y la base de tipo Brønsted también son de tipo Lewis, pero no lo contrario.

2.4. Materiales mesoporosos en base de óxido de silicio

2.4.1. Material tipo SBA-15

El SBA-15 es un material mesoporoso conformado por dióxido de silicio (SiO_2), que se caracteriza por tener estructura porosa hexagonal de simetría $p6mm$ cuasi-bidimensional bien ordenada, gran área superficial, amplio tamaño de poro y mayor estabilidad hidrotérmica en comparación con otros materiales como el MCM-41. Además, su propiedad más llamativa es la capacidad de incluir grupos funcionales en su superficie y heteroátomos dentro de su red atómica, los cuales modifican sus propiedades ácidas y básicas (Ziarani et al., 2015). Sin embargo, por sí mismo sufre de una acidez superficial pobre, por lo tanto, es primordial mejorar esta propiedad con la adición de metales de transición o grupos orgánicos, lo cual puede ser realizado por las técnicas de impregnación o de sol-gel (Basaldella et al., 2011; Gutiérrez et al., 2006; Liang et al., 2013; Lualdi et al., 2012).

2.4.II. Material tipo KIT-6

El material mesoporoso a base de sílice KIT-6, posee una estructura cúbica bi-continua de simetría $Im\bar{3}d$, así como un sistema de poros cilíndricos interconectados, similar al observado en estructuras como la perteneciente al MCM-48, pero con poros más largos y

de diámetro más amplio. Esta red única de canales tridimensionales provee al material de poros amplios que reducen las resistencias internas a la difusión. Debido a estas propiedades, el material KIT-6 ha sido estudiado como soporte catalítico (W. Wang et al., 2014; Zhou et al., 2018). Además, otra característica atractiva del material es la posibilidad de modificar su acidez superficial por medio de la incorporación de heteroátomos metálicos dentro de su estructura porosa con relativa facilidad (Gopinath et al., 2018; Rajalakshmi et al., 2016).

2.4.III. De la SBA-15 a la KIT-6

Recientemente se ha enfatizado en el rol crucial que tiene la concentración de ácido en la producción de sílices mesoporosas de alta calidad utilizando copolímeros de bloque. Aún más recientemente, se ha sugerido que el uso de moléculas de co-surfactante (moléculas hidrofóbicas) agregadas al sistema conformado por el copolímero de bloque y el agua puede enriquecer el comportamiento de la mesofase, acercándose a un estado donde su formación se ve termodinámicamente favorecida (Kim et al., 2005). Utilizando n-butanol como co-surfactante, es posible sintetizar sílice mesoporosa de alta calidad designada como KIT-6, con una característica estructura cúbica de simetría $Ia\bar{3}d$ (Figura 2.2).

El n-butanol es conocido por actuar como co-surfactante, que participa en conjunto con el copolímero de bloque en la formación de interfases del tipo polar/apolar. Específicamente se cree que el n-butanol se ubica principalmente en la interfase hidrofílica-hidrofóbica (EO/PO) estabilizando los agregados micelares e impactando sobre la curvatura de la superficie. Por lo que se podría esperar que la evolución de la fase cúbica $Ia\bar{3}d$ (KIT-6) a la estructura hexagonal $p6mm$ (SBA-15) sea originada por los cambios en la curvatura interfacial y la relación de los volúmenes hidrofóbico/hidrofílico (Kleitz et al., 2003b, 2004).



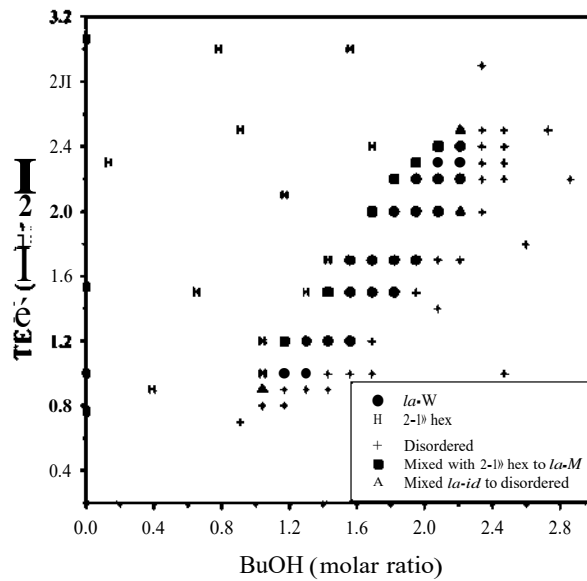


Figura 2. 2 Diagrama de fases de las diferentes estructuras mesofásicas establecidas de acuerdo con mediciones de difracción de Rayos X (Kim et al., 2005b).

2.5. Metales de transición incorporados a redes de sílice mesoporosa

En la literatura se puede encontrar gran número de investigaciones experimentales y teóricas que se han dedicado a estudiar la acidez de materiales modificados con iones trivalentes M^{+3} , como lo son las zeolitas, SBA-15, KIT-6, MCM-41 y MCM-48, entre otros. Algunos de estos esfuerzos han llevado a demostrar que la acidez de tipo Brónsted se incrementa en el orden de $B < Fe < Ga < Al$ para las zeolitas. Sin embargo, el estudio de la incorporación de iones tetravalentes (M^{+4}) y su capacidad de generar ambos tipos de sitios ácidos, tanto Brónsted como Lewis (Figura 2.3) en estos materiales, se ha desarrollado lentamente en comparación con la incorporación de los iones trivalentes. Algunos de los iones tetravalentes más estudiados son Ti^{+4} , Zr^{+4} , Ge^{+4} , Pb^{+4} y Sn^{+4} , de entre los cuales, se ha comprobado que el estaño forma sitios ácidos de Brónsted fuertes, aunque estos siempre tienen menor fuerza que la de los sitios generados por el Al^{+3} (Yang & Xiuwen, 2012).

No obstante, las especies de Sn^{+4} van más allá de sólo formar sitios ácidos de Brónsted o de Lewis cuando se incorporan a alguna red de sílice, ya que para ambos tipos de sitios éste



puede existir con dos diferentes coordinaciones, tetraédrica y octaédrica, dependiendo de si el átomo de estaño se encuentra hidratado o no (Figura 2.4).

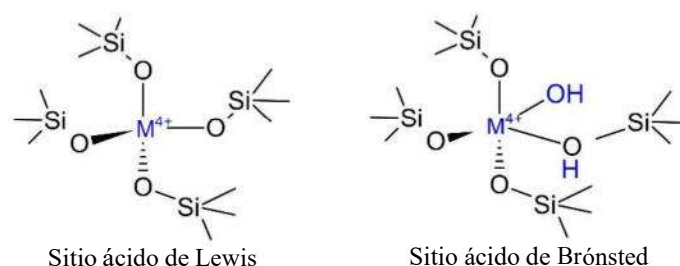


Figura 2. 3. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted creados en el la Silicalita-1 dopada con iones M^{4+} (Yang & Xiuwen, 2012).

Estas diferentes coordinaciones pueden ser localizadas en dos tipos diferentes de sitios, cerrados (sitios ácidos de Lewis) o abiertos (sitios ácidos de Brønsted), dependiendo de si los átomos de estaño están enlazados a los átomos de silicio en la estructura del material por medio de puentes de oxígeno, o bien, si los átomos de estaño tienen tres de estos enlaces, pero uno de ellos es hidrolizado para producir un grupo silanol (Sn-OH) que permanece enlazado por fuerzas débiles a un grupo silanol adyacente (Boronat et al., 2005).

La incorporación de heteroátomos de estaño con el fin de modificar las propiedades ácidas en diferentes estructuras basadas en sílice (SBA-15 y KIT-6) e incluso en aluminosilicatos (como la Zeolita Beta) ha sido estudiada previamente. Para la SBA-15 ha sido detectada la sustitución isomórfica de iones Sn^{+4} por Si^{+4} en coordinaciones tetraédrica, penta- y hexacoordinadas, y octaédrica hexacoordinada (Fig. 2.4), responsables de la generación de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en menor proporción. También, ha sido evidente la formación de especies SnCh hexacoordinadas en la superficie de la estructura de sílice, a las que se les atribuye un carácter ácido débil en comparación con las previamente mencionadas (Shah et al., 2007). El estudio de la generación de estas especies de estaño en las estructuras de los materiales KIT-6 y de la Zeolita Beta no es tan extenso como en el caso de la SBA-15, sin embargo, en ambos materiales se ha determinado la presencia de especies tetraédricas de estaño, a las que se les relaciona con la formación de sitios ácidos de Lewis fuertes, y, la hasta ahora ineludible generación de especies SnCL hexacoordinadas superficiales (Meng et al., 2019; Rajalakshmi et al., 2016).

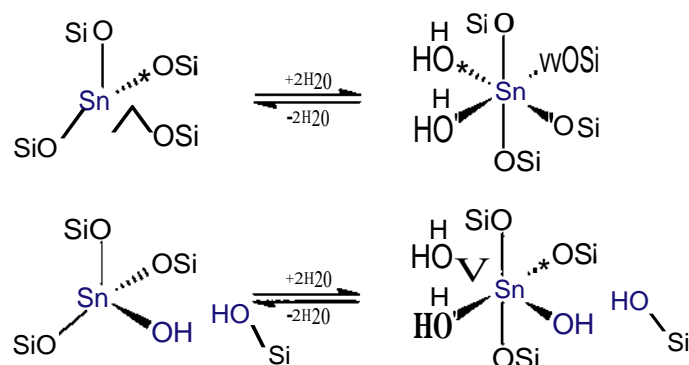


Figura 2. 4. Morfologías de estaño presentes en el material Sn-Beta de acuerdo a Bermejo y col. 2012 (Bermejo-Deval, Assary, et al., 2012). Arriba: Sitios de cerrados, Abajo: Sitios abiertos. Izquierda: Coordinación: Tetraédrica, Derecha: Coordinación Octaédrica.

Anteriormente se han sintetizado materiales SBA-15 o KIT-6 funcionalizados con diferentes heteroátomos como el aluminio, titanio, zirconio o estaño, con el fin de incrementar su acidez creando sitios ácidos de Lewis (Gopinath et al., 2018; Liang et al., 2013; Rajalakshmi et al., 2016). Trabajos previos han concluido que la incorporación de metales de transición, como Al⁺³ y Ti⁺⁴, incrementan la acidez superficial del material SBA-15 (Cabrera-Munguia et al., 2016; Sory León et al., 2015). Además, también se ha reportado que la incorporación de Al⁺³ abre paso a la formación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis (W. Li et al., 2010). Por otra parte, si se añade Ti⁺⁴, el material obtiene principalmente sitios ácidos de Lewis, el mismo efecto se esperaría en materiales mesoporosos que también están compuestos de sílice, como el KIT-6 (Chen et al., 2014). En la literatura, el estudio de la incorporación de Sn⁺⁴ en la estructura de los materiales SBA-15 y KIT-6, ha mostrado la presencia de ambos tipos de sitios ácidos, aunque la acidez de Lewis es la que se nota favorecida (Lorenti et al., 2019; Rajalakshmi et al., 2016, Shah et al., 2007). Aunque lo anterior no descarta la posible formación de otras especies de estaño en las estructuras de los materiales KIT-6 y Beta Zeolita.



2.6. Grupos orgánicos incorporados a las redes de sílice mesoporosa

La incorporación de grupos orgánicos en la superficie de materiales ha recibido gran atención en términos de su aplicación en los campos de la catálisis y adsorción. Específicamente, la incorporación de grupos ácidos organosulfónicos en materiales mesoporosos y microporosos puede generar catalizadores ácidos efectivos con propiedades catalíticas mejoradas (Cano-Serrano et al, 2003). Sin embargo, en el caso de los materiales microporosos, como la Zeolita Beta, resulta complicada la formación de especies orgánicas en el interior de sus poros por medio de procedimientos in-situ. Debido a lo anterior, los métodos convencionales para la incorporación de grupos organosulfónicos son generalmente realizados post-síntesis, donde la desaluminación en medio ácido es necesaria para la generación de nuevos grupos silanol en la superficie del material, que posteriormente reaccionarán con el precursor de grupos organosulfónicos, lo que resulta en la formación de grupos sulfónicos dentro y fuera de los poros del material (Fig. 2.5) (González et al., 2012).

De acuerdo a la literatura, la incorporación de grupos organosulfónicos en la estructura del material mesoporoso KIT-6 por métodos in-situ (sol-gel) se ha logrado de forma exitosa, sin embargo, el estudio de los nuevos sitios ácidos generados por estos grupos no es muy extenso, limitándose a comprobar la presencia de grupos $-SO_3H$ y al cálculo de la acidez total del material por medio de titulaciones ácido-base (Cai et al., 2019; Vi Tran et al., 2019)

A diferencia del material KIT-6, en la literatura existen estudios extensos sobre la incorporación de grupos organosulfónicos en la estructura del material mesoporoso SBA-15, la presencia de dichos grupos promueve su acidez superficial e incrementa su carácter hidrofóbico (Cabrera-Munguia, et al., 2018). En dichos estudios, se observa un incremento en la acidez total del material, aunque como es de esperarse, debido al grupo $-PrSCEH$, los sitios ácidos de Brónsted son los predominantes. Por otra parte, la presencia de sitios del tipo puente de siloxano (Si-O-Si) formados por la deshidroxilación de la sílice superficial, y debido a la alta electronegatividad de los oxígenos del grupo $-SO_3H$, enlazados a los átomos de silicio en la estructura del material, genera un efecto inductivo dando lugar a átomos de

silicio más ácidos, y con esto, sitios ácidos de Lewis, aunque en menor proporción (Cabrera-Munguia, et al., 2018; Morrow & Cody, 1976).

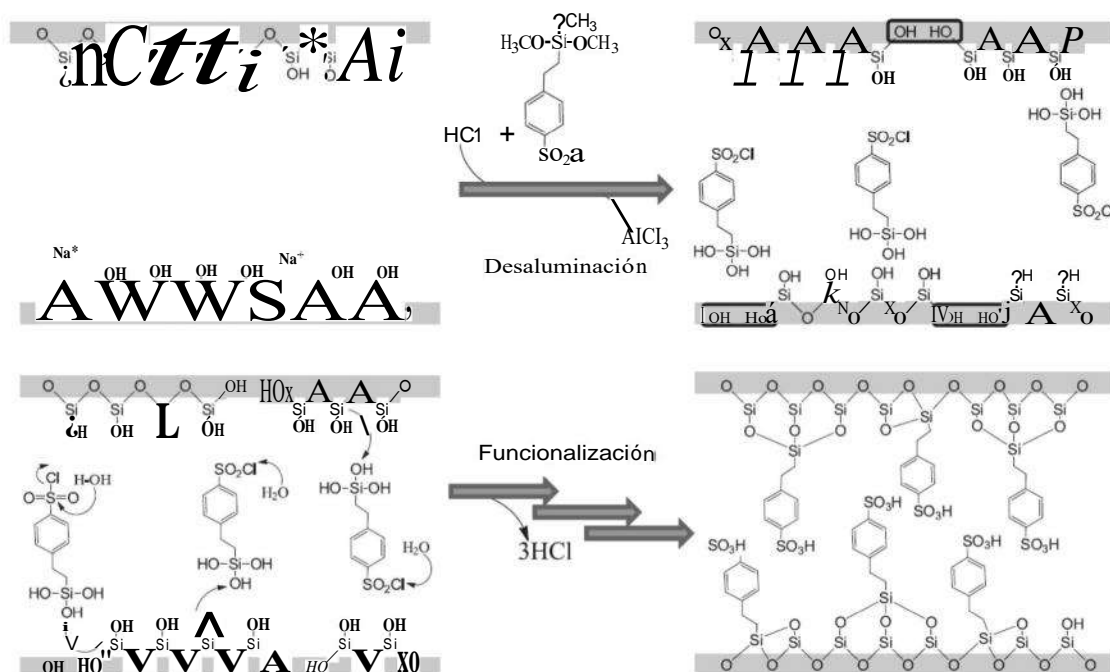


Figura 2. 5. Mecanismo de funcionalización de grupos sulfónicos en la Zeolita Beta propuesto por González et al., 2012.

2.7. Selectividad de forma

La selectividad de forma es un concepto que ha sido ampliamente explorado principalmente en los “catalizadores biológicos” (enzimas) y en las zeolitas, debido al dramático efecto que tiene el tipo de cavidades y estructura porosa en la selectividad de reacciones realizadas a condiciones idénticas (Tasi et al., 2003). Esencialmente, existen tres tipos de selectividad de forma; selectividad del reactivo, selectividad del producto y selectividad del estado de transición que en ocasiones se extiende para incluir la manipulación del impedimento estérico de los intermediarios de reacción dentro de las cavidades del catalizador (Teketel et al., 2015).

Estos tres tipos de restricciones pueden ser resumidos en, aquellos en los que las restricciones de transporte son descritas por el módulo de Thiele y aquellos donde el efecto del impedimento estérico es mayor que el del transporte de reactivos y productos en el interior

del catalizador. En el primero de estos casos, el transporte de reactivos y productos está fuertemente limitado por el tamaño de los poros, donde pueden existir moléculas lo suficientemente grandes como para no entrar en los poros del catalizador, las cuales permanecerán sin reaccionar a lo largo de todo el reactor, o bien, moléculas que sí tienen el tamaño para adentrarse en los poros del catalizador y reaccionar. Por otra parte, estas últimas pueden transformarse en moléculas más grandes que, si no es posible que salgan a través de los poros buscarán formar moléculas más pequeñas, o bien, bloquearán a los mismos desactivando poco a poco el catalizador. En el segundo grupo de restricciones, puede presentarse el caso donde no hay suficiente espacio en el interior de los poros para formar el estado de transición del reactivo, cuando este paso del ciclo catalítico es suprimido, se habla de una selectividad restrictiva del estado de transición (Gates, 1992).

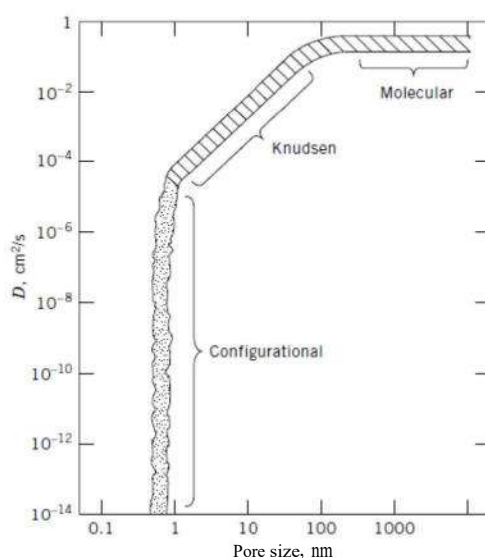


Figura 2. 6. Representación esquemática de los regímenes de difusión en los poros (Gates, 1992).

La rapidez de formación de huminas u otros productos no deseados como el coque dentro del catalizador depende fuertemente de la geometría de sus poros y, en menor medida de su concentración de sitios activos y tamaño de partícula. El diámetro de poro, por ejemplo, determina el régimen de difusión de las moléculas dentro del catalizador (Gates, 1992). En la Figura (2.6) se representan esquemáticamente los regímenes aproximados de difusión en el interior de los poros, ambos materiales amorfos, SBA-15 y KIT-6, tienen intervalos similares en cuanto a su diámetro de poro (aprox. 7 - 11 nm), en este intervalo, la interacción

de los muros con las moléculas que se difunden dentro del catalizador es la predominante (difusión de Knudsen).

Sin embargo, la forma de los poros es diferente en ambos soportes, ya que la SBA-15 está constituida por mesoporos rectos rodeados de muros sílice amorfa que sólo se interconectan por medio de microporos (Fig. 2.7 a), mientras que el material KIT-6 posee una estructura porosa basada en dos subestructuras de canales interconectados separados por un muro de sílice amorfa, los cuales no son necesariamente rectos, sino que tienen un comportamiento similar al “zigzag” (Fig. 2.7 b) (Guillet-Nicolas et al., 2016).

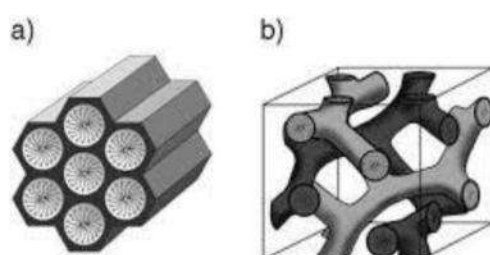


Figura 2. 7. Estructura porosa de material (a) SBA-15 y (b) KIT-6.

Debido a que los poros rectos de la SBA-15 permiten la generación de poros más largos con respecto al material KIT-6, se espera que las resistencias a la difusión de moléculas dentro de los poros sean más importantes para el material de estructura hexagonal (Gates, 1992). Por lo tanto, se espera que los materiales tipo KIT-6 modificados por la incorporación de iones metálicos Sn^{+4} y grupos orgánicos $-\text{PrSCbH}$ sean más selectivos y presenten una mayor actividad con respecto a los materiales basados en la SBA-15, gracias a su resistencia a la desactivación y a la mayor difusión de moléculas en su interior, características que se ven beneficiadas por su estructura porosa.

Metodología

3.1. Síntesis de catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrS03H.

El catalizador Sn-SBA-15-PrS03H fue sintetizado a partir de una mezcla de 2 g de copolímero P123 en 75 mL de una solución 1.1 mol/L de HCl en agua destilada que se mantuvo en agitación a 40° C hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, se añadieron 1.05 g de NaCl y 4.5 g de TEOS (tetraetil ortosilicato). Después de 2 h de pre-hidrólisis, se añadió una solución saturada del precursor de estaño (SnCLALhO) basado en la relación molar Si/Sn = 40. Finalmente, se incorporó una mezcla de mercaptopropil trimetoxisilano con peróxido de hidrógeno (MPTMS-H₂O₂) como precursor de grupos propil sulfónicos en una relación molar Si/S = 10. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h a 40° C. La suspensión blanca fue madurada a 120° C durante 24 h en una autoclave de acero inoxidable con recubrimiento de teflón. La solución fue filtrada para separar el precipitado blanco, el cuál fue secado a 100° C. Para remover el surfactante, el sólido fue sometido a una extracción con etanol hirviendo (50 mL de etanol / 1 g de catalizador) en un sistema con reflujo. Un procedimiento similar fue utilizado para la síntesis del catalizador SBA-15-PrSCfiH, omitiendo únicamente la adición del precursor de estaño al gel de síntesis (Tututi-Ríos et al., 2021).

Por su parte, en la síntesis de los catalizadores SBA-15 y Sn-SBA-15 se omitió la incorporación de MPTMS-H₂O₂ y de SnCU.ótbc), en el caso del primero. Además, el sólido recuperado durante la filtración fue calcinado a 550° C con una rampa de calentamiento de 10 C/min (Cabrera-Munguia, et al., 2018).

3.2. Síntesis de catalizadores tipo Sn-KIT-ó-PrSOsH.

El catalizador Sn-KIT-6-PrS03H fue sintetizado a partir de una mezcla de 2 g de copolímero P123, 1.1 mL de HCl (37 % en peso) y 75 mL de agua estilada se mantuvo en

agitación a 35° C hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, se añadieron 2 g de n-butanol y se continuó la agitación durante 1 h. Después, se agregaron 4.5 g de TEOS (tetraetil ortosilicato). Después de 2 h de pre-hidrólisis, se añadió una solución saturada del precursor de estaño (SnCU.SFLO) basado en la relación molar Si/Sn = 40. Finalmente, se incorporó una mezcla de mercaptopropil trimetoxisilano – peróxido de hidrógeno (MPTMS-H₂O₂) como precursora de grupos propil sulfónicos en una relación molar Si/S = 10. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h a 35° C. La suspensión blanca fue madurada a 120° C durante 24 h en una autoclave de acero inoxidable con recubrimiento de teflón. La solución fue filtrada para separar el precipitado blanco, el cuál fue secado a 100° C. Para remover el surfactante, el sólido fue sometido a una extracción con etanol hirviendo (50 mL de etanol / 1 g de catalizador) en un sistema con reflujo. Un procedimiento similar fue utilizado para la síntesis del catalizador KIT-ó-PrSCLH, omitiendo únicamente la adición del precursor de estaño al gel de síntesis (Delgado et al., 2020).

Por su parte, en la síntesis de los catalizadores KIT-6 y Sn-KIT-6 se omitió la incorporación de MPTMS-H₂O₂ y de SnQ4.5H₂O, en el caso del primero. Además, el sólido recuperado durante la filtración fue calcinado a 550° C con una rampa de calentamiento de 10 C/min (Delgado et al., 2020).

3.3. Caracterización.

Los patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo (DRX) fueron obtenidos en un equipo Bruker D-8 Advance en un rango de 0.5° a 5° 2 θ y tiempo de paso de 0.2 s, con una fuente de rayos X de Cu Ka ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) y un detector LynxEye de 10 de apertura.

Las imágenes capturadas mediante microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) fueron colectadas en un microscopio de emisión de campo JEOL JEM TEM 2010F operando a 200 kV. Las imágenes fueron adquiridas en la modalidad de alta resolución (*HRTEM*).

Los experimentos de fisisorción de nitrógeno se realizaron en un instrumento Micrometries TriStar 3000. El área superficial efectiva y el tamaño de poro promedio fueron determinados usando los modelos de BET y BJH. La distribución de tamaño de poro fue determinada a partir de las isothermas de desorción.

Para estudiar la morfología de las muestras se tomaron micrografías a 5000

magnificaciones con un microscopio electrónico de barrido (SEM) en la modalidad de alto vacío. El análisis semicuantitativo de estaño y azufre se realizó con un detector de rayos X Bruker QUANTAX EDS acoplado al mismo microscopio.

El análisis elemental de estaño se realizó en un Espectrómetro de Microondas de Emisión Atómica de Plasma Agilent 4100 (MP-AES), las muestras fueron previamente digeridas con una mezcla de HF y H₂SO₄.

La esfera de coordinación del estaño fue estudiada en un espectrofotómetro UV-VIS en un equipo Perkin Elmer Lambda 365 en la modalidad de reflectancia difusa. Las mediciones fueron tomadas de 200-1300 nm.

La identificación de los grupos funcionales fue realizada mediante el análisis FT-IR. Se usaron pastillas de 1 cm de diámetro, con una relación catalizador:KBr de 1:100. Los espectros fueron obtenidos en un rango de 4000-400 cm⁻¹, con 100 escaneos por espectro, resolución de 4 cm⁻¹ en un equipo Bruker tensor 27.

La acidez superficial de los catalizadores fue estudiada a partir de experimentos de adsorción de piridina analizados por FT-IR. Los espectros se obtuvieron en un rango de 4000-400 cm⁻¹ en un espectrómetro NICOLET IS-50. Para cada muestra, el espectro fue tomado a temperatura ambiente y a 180° C después de evacuar la piridina durante 15 min.

3.4. Estudio de la reacción.

Se diluyeron 1.5 g de fructosa en 3.5 g de agua desionizada y fueron añadidos a una mezcla de 3 g de metil isobutil cetona (*MIBK*) con 2-butanol en una relación peso 7:3 con 50 mg de catalizador. Se utilizaron reactores de acero inoxidable Parr 5000 con control de temperatura y agitación. La mezcla fue agitada a 700 RPM y calentada hasta 453 K, el tiempo de reacción fue de 30 min. La fase acuosa fue separada de la orgánica y del catalizador sólido usando una centrífuga. La fase orgánica fue analizada en un cromatógrafo de gases (GC) HP – 4890D, equipado con una columna capilar J&W HP-FFAP de alta polaridad (25 m x 0.320 mm x 0.5 µm) y con un detector de ionización de flama (*FID*), utilizando gas nitrógeno como acarreador. La fase acuosa fue analizada en un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (HPLC) con un detector de Índice de Refracción Varian ProStar 350 a 410 nm. El volumen

de inyección fue de 10 pL y fue usado con una columna HyperRez XP Carbohydrate H+ a 75° C. Las fracciones líquidas fueron centrifugadas a 14,000 RPM por 10 min a 25° C; el sobrenadante fue filtrado a través de membranas de nylon de 0.20 pm. Debido a que únicamente se detectó HMF en la fase acuosa, el coeficiente de partición fue calculado exclusivamente para este componente siguiendo el método reportado por Huber et al. (Huber et al., 1973), y usando la siguiente ecuación:

$$KV = \frac{req_{LHMF,org}}{req_{HMF,aq}} \quad (1)$$

Las concentraciones en el equilibrio de la fase orgánica y acuosa fueron determinadas mediante GC y HPLC, respectivamente. La conversión de fructosa y la selectividad y rendimiento hacia HMF, Furfural y AL fueron definidas con las siguientes ecuaciones:

$$X_F (\%) = \frac{CFQ - Cp}{cF} \times 100 \quad (2)$$

$$SL (\%) = \frac{Ci}{CF0 - CP} \times 100 \quad (3)$$

$$Ri (\%) = Xp * Si \quad (4)$$

Donde F representa la concentración de fructosa. Para aquellos componentes presentes en las fases orgánica y acuosa, C_i representa la sumatoria de su concentración en cada fase. La frecuencia de cambio, TOF, fue calculada usando la ecuación siguiente (Lorenti et al., 2019):

$$TOF = \frac{NHMF}{(W_{cat}) \times (C_s) \times t} \quad (5)$$

Donde: NHMF es el número de moles de HMF, W_{cat} es el peso de catalizador, C_s representa la concentración de sitios ácidos totales y t es el tiempo de reacción.

Resultados y discusión: Catalizadores con estructura bidimensional de mesoporos cilindricos rectos, Sn-SBA-15-PrS03H

4.1. Introducción

En el Capítulo 1 se planteó, con base en la literatura, la posibilidad de incorporar Sn y grupos -PrSO₃H dentro de la red de sílice del material mesoporoso SBA-15, esto mediante la adición in-situ de sales precursoras como el SnCl₄ y 3-MPTMS al gel de síntesis en un procedimiento sol-gel. Se espera que dichas modificaciones, además de tener un efecto sobre las propiedades catalíticas de los materiales, también dirijan a cambios importantes en sus propiedades texturales, estructurales y ácidas. Primordialmente, la SBA-15 consiste en una matriz de óxido de silicio (sílice) que, a pesar de no poseer estructura cristalina, sí forma un arreglo mesoporoso periódico bien ordenado de simetría hexagonal *p6mm* (Figura 5.1). Estos mesoporos, a su vez, están interconectados mediante microporos. Debido a esto, es común que este material sea denominado como bidimensional o cuasi-unidimensional. Otra de sus principales características es su pobre actividad catalítica, únicamente promovida como función de la concentración y distribución de diferentes grupos silano y siloxano en su superficie.

En esta tesis, se utilizaron diversas técnicas de caracterización con el objetivo de: (i) verificar la preservación de la estructura típica del material SBA-15, y, (ii) realizar un estudio sistemático sobre el efecto de la incorporación in-situ individual y simultánea de Sn y grupos -PrSO₃H dentro de su estructura mesoporosa sobre sus propiedades texturales y ácidas.

En seguida, se muestra la caracterización de cuatro muestras sintetizadas tomando al material SBA-15 como base, dependiendo del tipo de modificación, ya sea con Sn, grupos -PrSO₃H, o ambos, las muestras fueron llamadas: Sn-SBA-15, SBA-15-PrS03H y Sn-SBA-15-PrS03H. A lo largo del documento, a este conjunto de catalizadores se les referirá como “tipo Sn-SBA-15-PrS03H”.

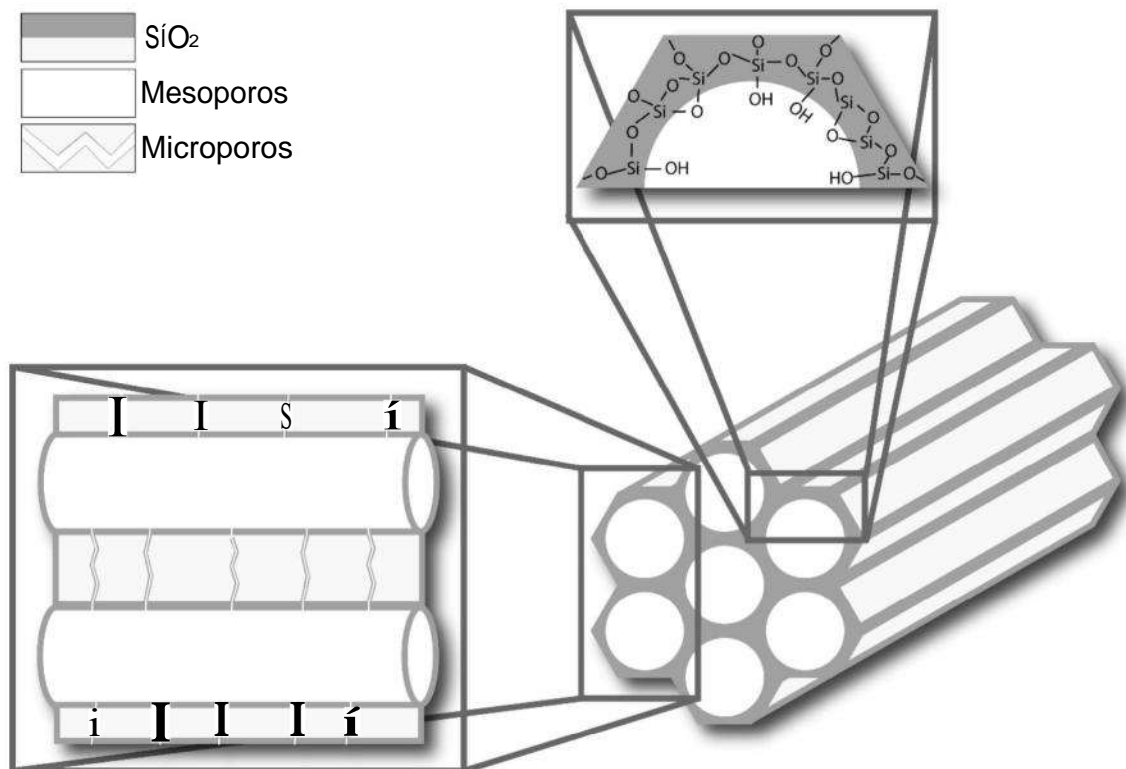


Figura 4. 1. Material SBA-15 y sus principales características.

4.2. Estructura

La preservación de la estructura mesoporosa de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSCLH sintetizados por el procedimiento propuesto en el Capítulo 3 fue verificada mediante *LAXRD*, los resultados fueron comparados con el *Powder Diffraction File (PDF)* 58-0344. Los patrones de difracción de los catalizadores muestran un pico intenso alrededor de $2\theta = 0.80^\circ$ (Fig. 4.1), característico del plano (1 0 0) en un arreglo hexagonal de simetría *p6mm* típico de la SBA-15. La disminución en la intensidad de este pico después de la incorporación de Sn y/o -PrSCLH es indicativo de que hubo alteraciones en la estructura típica del material. También, son observables dos picos adicionales cerca de $2\theta = 1.40^\circ$ y 1.60° , correspondientes a las reflexiones de los planos (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente.

Tabla 4. 1. Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H.

Catalizador	Parámetro a_0 (Å)	Espesor de pared (Å)	SBET (m ² /g)	DBJH (Å)
SBA-15	122	53	732	69
Sn-SBA-15	120	60	972	60
SBA-15-PrSO ₃ H	122	55	637	67
Sn-SBA-15-PrSO ₃ H	122	55	680	67

La distancia interplanar fue calculada utilizando la Ley de Bragg y el parámetro a_0 fue determinado utilizando la fórmula $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. De acuerdo con la Tabla 4.1, la muestra Sn-SBA-15 exhibió una contracción en su parámetro a_0 (120 Å), probablemente debido a la reorganización de la región de corona de la red de sílice por la presencia de partículas de SnCh adheridas a la superficie del material (Shah et al, 2007). En la Figura 4.1, la región de corona está representada por la pared formada entre mesoporos, donde abundan los microporos, mismos que son formados durante la remoción del surfactante P123 (Impéror-Clerc et al., 2000). En etapas tempranas de la síntesis, esta región está conformada por el bloque hidrofílico de polietilenglicol del surfactante, cuyos hidroxilos terminales facilitan la condensación de SiCh y SnCh, siendo estas últimas especies las posibles responsables de las alteraciones observadas en el material Sn-SBA-15.

Como complemento al estudio anterior, se tomaron imágenes HRTEM para los materiales SBA-15 y Sn-SBA-15, las cuales son mostradas en la Figura 4.2a y 4.2b. Ambas muestras presentan un arreglo hexagonal de mesocanales paralelos bien definidos (Cabrera-Munguia, et al, 2018).

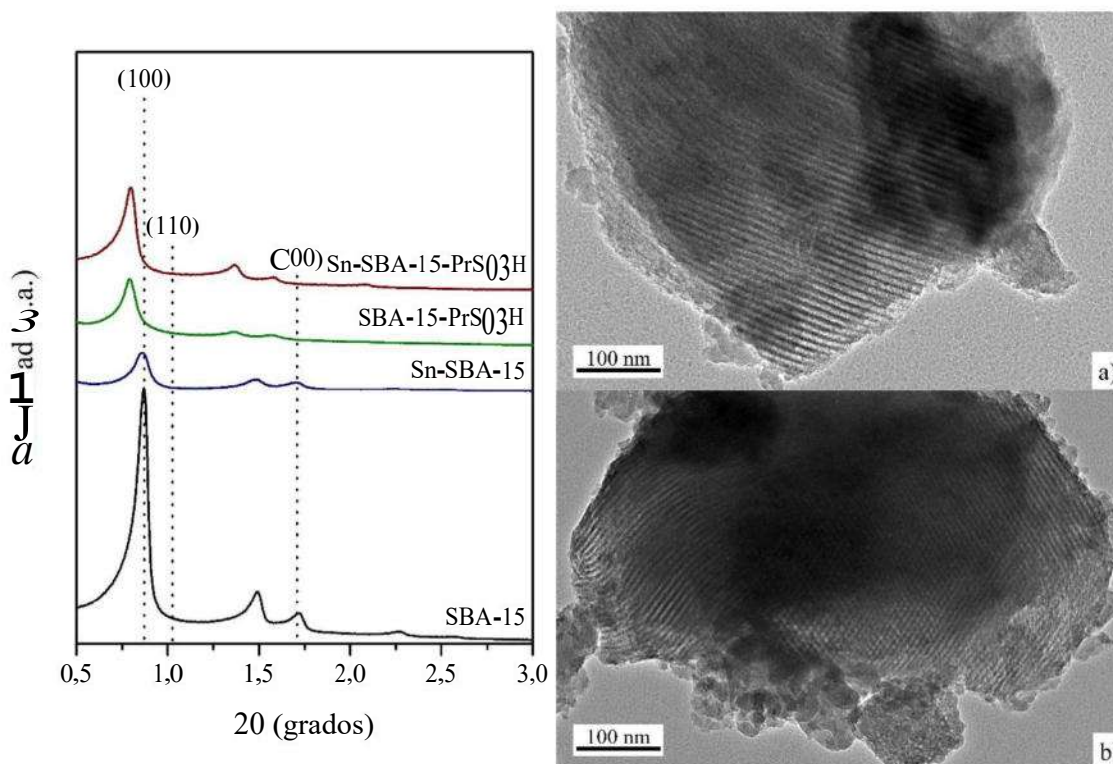


Figura 4. 2. (Izquierdo) Patrones de difracción de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H. (Derecho) Imágenes TEM de alta resolución de los materiales (a) SBA-15 y (b) Sn-SBA-15.

4.3. Propiedades texturales

Los cambios en la estructura mesoporosa en los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSCLH detectadas por LAXRD podrían sugerir que también existen alteraciones en el tamaño de poro y área superficial de las muestras sintetizadas. Estas propiedades texturales fueron evaluadas mediante experimentos de fisisorción de N₂, los resultados se muestran en la Figura 4.3a, donde se presentan isothermas Tipo IV, típicas de materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, con ciclos de histéresis Tipo H1, correspondientes a poros cilíndricos abiertos y cerrados (Cabrera-Munguia, et al., 2018). Particularmente, el material Sn-SBA-15 presentó una isoterma de desorción de N₂ en dos etapas, lo que sugiere una distribución de tamaño de poro bimodal (Figura 4.3b). Esta observación concuerda bien con lo expuesto en el Capítulo 4.2, donde se plantea la posible formación de SnCP en la superficie del material, mismo que podría estar bloqueando total o parcialmente sus poros, además de reconfigurar la región de corona dando lugar a la formación de un mesoporo de menor tamaño en una distribución bimodal (Tututi-Ríos et al., 2021). En la Tabla 4.1 se

presenta el área específica, espesor de pared y diámetro de poro para los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H. Los materiales presentan grandes áreas entre 680 y 972 m²/g. Además, se observa un incremento en el espesor de pared ($W = a_0 - DB_{IH}$) en aquellos materiales funcionalizados con grupos -PrSO₃H, indicativo de la presencia de estos sitios orgánicos en su superficie (Kumaresan et al., 2010). El material Sn-SBA-15 también exhibió un incremento en el espesor de pared con respecto al material SBA-15, efecto que también podría estar relacionado con la formación de especies SnCh adheridas en la superficie de sus poros (Rajalakshmi et al., 2016; Tututi-Rios et al., 2021).

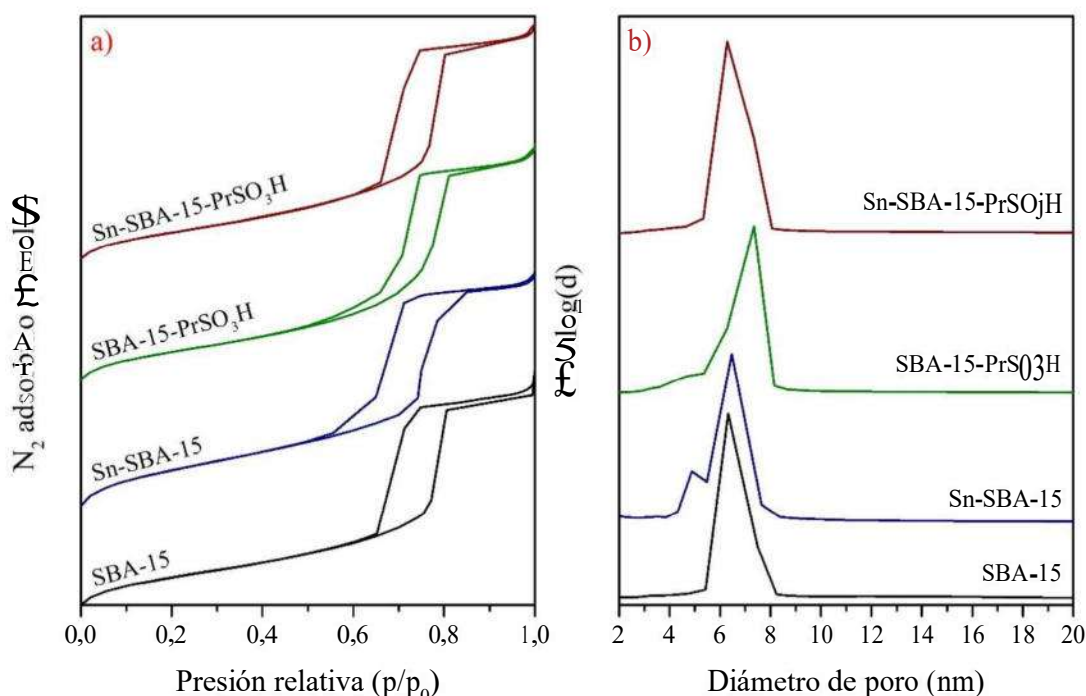


Figura 4. 3. (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (b) distribución de tamaño de poro de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H.

4.4. Morfología y contenido de Sn y S

Las micrografías de los materiales Sn-SBA-15-PrSO₃H obtenidas por *SFM* exhiben que las muestras sintetizadas están constituidas por partículas pequeñas con morfología de varillas alargadas que se aglomeran en estructuras de mayor tamaño de forma similar al trigo (Figura 4.4). Esta morfología es característica del material SBA-15, como ha sido reportado en estudios previos (Cabrera-Munguia, et al., 2018; Tututi-Ríos et al., 2021).

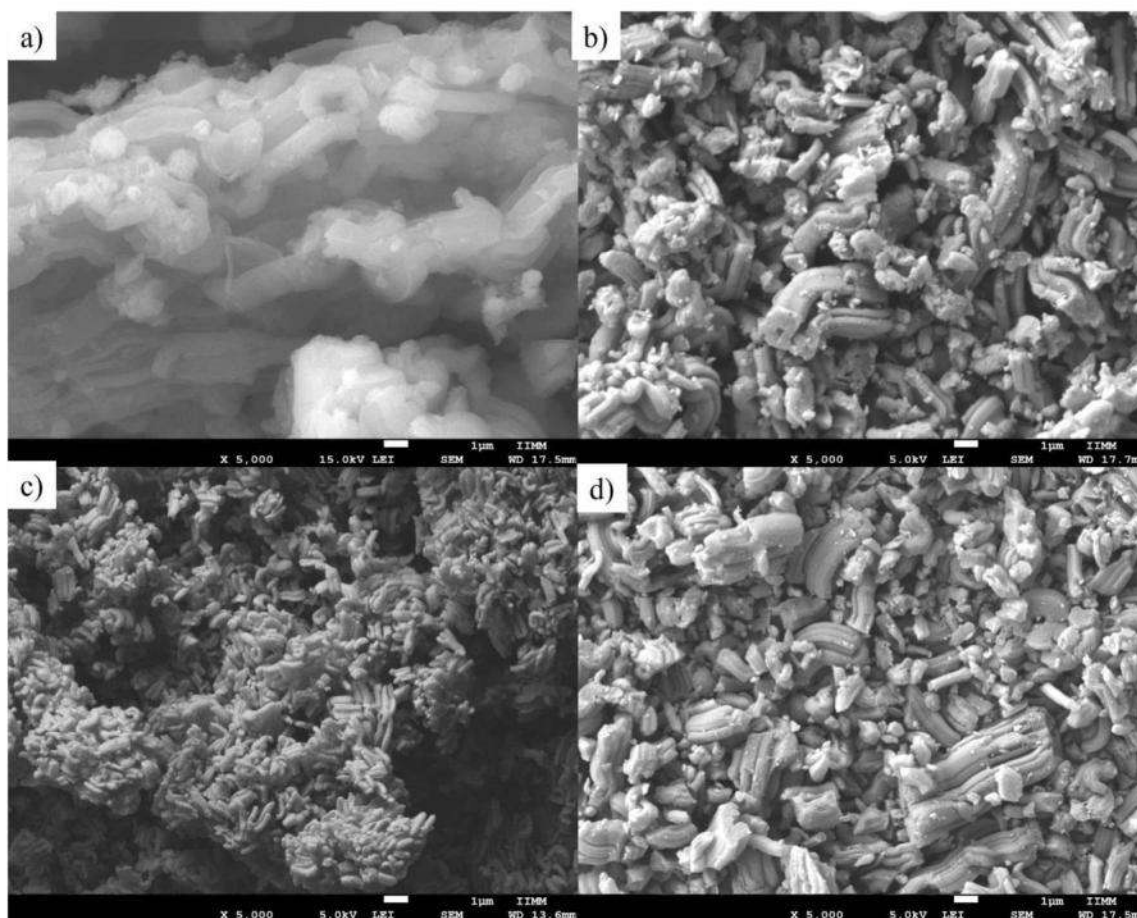


Figura 4. 4. Micrografía SEM de los catalizadores (a) SBA-15, (b) Sn-SBA-15, (c) SBA-15-PrSO₃H y (d) Sn-SBA-15-PrSO₃H

Las relaciones molares Si/Sn y Si/S determinadas por EDS se presentan en la Tabla 4.2, donde se observa que la incorporación de Sn y S es menor a la existente en el gel de síntesis, posiblemente debido a la alta solubilidad de sus precursores en medio ácido (Cabrera-Munguia, et al., 2018). Debido a la naturaleza semicuantitativa del EDS, las relaciones molares Si/Sn fueron determinadas también por MP-AES.

Tabla 4. 2. Contenido de Sn y S, y propiedades ácidas de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H.

Catalizador	Si/SnEDS	Si/SnMP-AES	Si/SEDS	C _{Brønsted} (pmol/g)	C _{Lewis} (pmol/g)	B/L (C _{Brønsted} /C _{Lewis})
Sn-SBA-15	297	383	-	701.8	738.5	0.95
SBA-15-PrSO ₃ H	-	-	37	1680.8	38.6	43.6

Sn-SBA-15-PrS03H	296	259	23	1820.9	724.3	2.5
------------------	-----	-----	----	--------	-------	-----

4.5. Caracterización de las especies de Sn y estudio de los grupos funcionales

4.5.1. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-VIS-DRS)

Los estados de coordinación de las especies de estaño en las muestras Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrS03H fueron estudiados por espectroscopia *UV-VIS-DRS*. Como se muestra en la Figura 4.5a, el catalizador Sn-SBA-15 muestra una banda amplia en un intervalo entre 200 y 340 nm. La deconvolución de dicha banda reveló una serie de cuatro bandas de menor tamaño. La primera de estas, ubicada alrededor de los 203 nm, es asociada con la presencia de especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ en coordinación tetraédrica incorporado dentro de la red de sílice del material SBA-15 (Tututi-Ríos et al., 2021). Las siguientes, **observadas** entre los 203 - 265 nm, están relacionadas con especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ que fueron hidratadas con una o dos moléculas de agua, o bien, posiblemente hidrolizadas, dado lugar a la formación de especies $[\text{Sn}(\text{O})_3(\text{OH})]$, donde los centros de estaño están enlazados con los átomos de Si de la red a través de tres puentes de oxígeno, y un enlace Sn-OH adyacente a un grupo silanol (Si-OH) (Figura 2.4) (Lorenti et al., 2019; Tututi-Ríos et al., 2021). Finalmente, las bandas observadas en el intervalo de 295 nm a 340 nm suelen ser atribuidas a especies polihidratadas de estaño con grandes números de coordinación $[\text{Sn}(\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$ o especies de Sn^{4+} polimérico presente posiblemente como partículas de SnO₂ adheridas a la superficie del material (Dai et al., 2020; Dijkmans et al., 2013). Vale la pena mencionar que el carácter bimodal en la distribución de tamaño de poro de este material podría estar relacionada con la formación de estos óxidos de estaño ubicados en el exterior de su red de sílice, como se planteó previamente en el Capítulo 4.3 (Tututi-Ríos et al., 2021). El catalizador Sn-SBA-15-PrS03H, por otro lado, exhibe una banda de mayor intensidad con respecto al resto de bandas alrededor de los 203 nm, indicativo de que una mayor cantidad de Sn logró incorporarse como especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ en coordinación tetraédrica dentro de la red de sílice del material SBA-15, seguramente por un efecto sinérgico debido a

la presencia de los grupos sulfónicos o a su naturaleza como auxocromo. Este mismo efecto ha sido observado en trabajos previos (Tututi-Ríos et al., 2021).

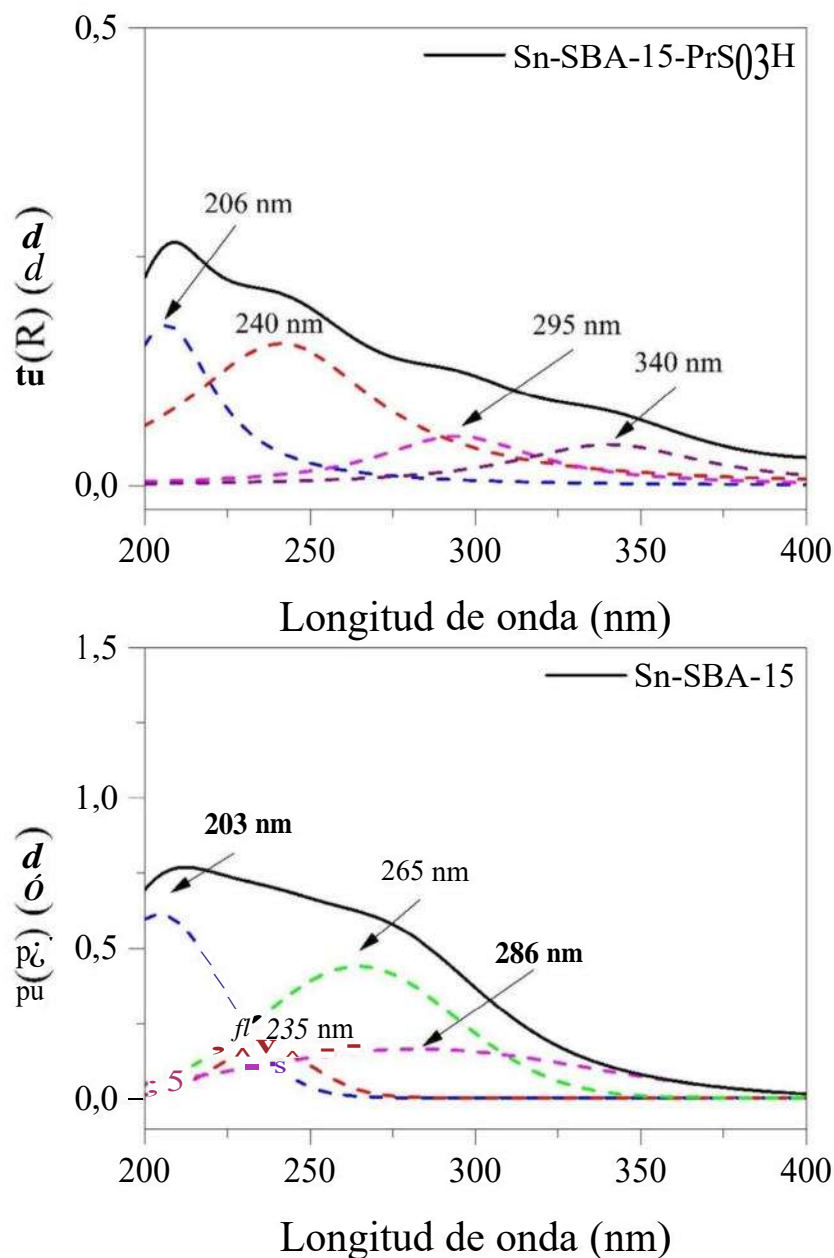


Figura 4. 5. Espectros UV-VIS de reflectando difusa de los catalizadores Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO₃H.

4.5.II. Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier

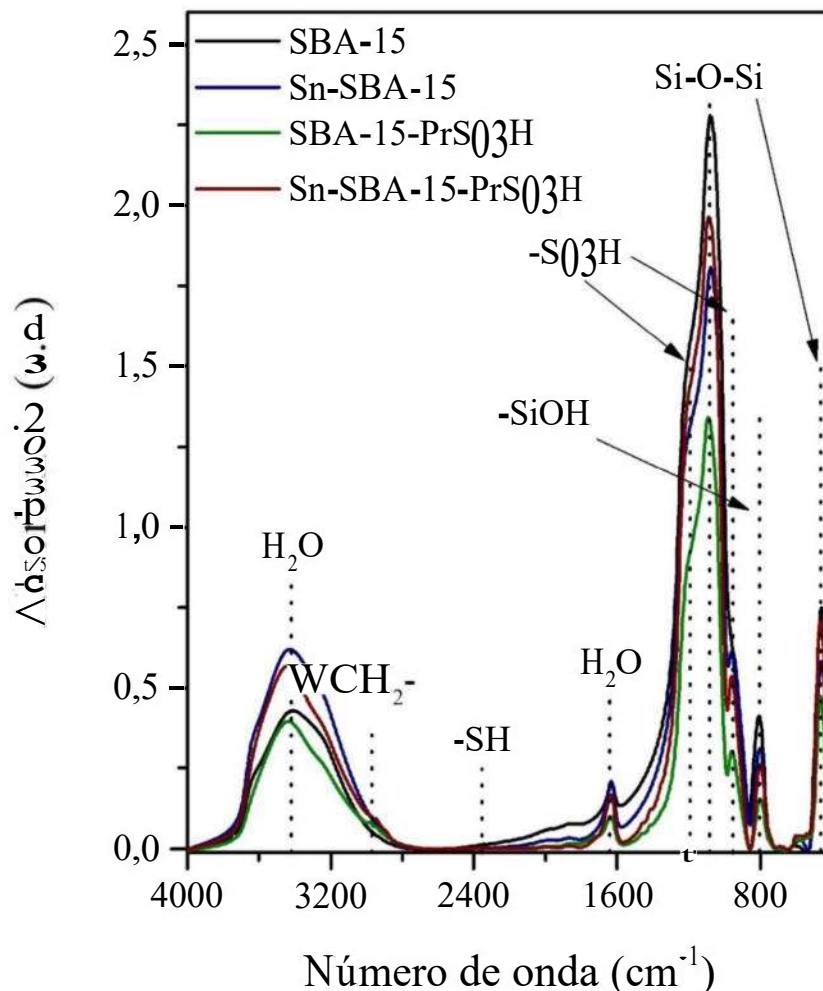


Figura 4. 6. Espectros FTIR de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H.

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados se realizaron análisis *FT-IR*. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.6. Las bandas observadas en 1640 y 3420 cm^{-1} , fueron atribuidas a la presencia de agua fisisorbida y puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua. Las muestras funcionalizadas con grupos propilsulfónicos, SBA-16-PrSCLH y Sn-SBA-15-PrSChH, exhiben una banda en 2970 cm^{-1} , asociada con las vibraciones de estiramiento del enlace C-H de los grupos propileno. La incorporación de estos grupos orgánicos es además evidenciada por la

presencia de las bandas en -954 y 1190 cm^{-1} , asignadas a los modos de vibración de SO_3^- y a los modos de vibración asimétricos de estiramiento de los enlaces $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ (Cheng et al., 2021; P. Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2022). Comparada con el material SBA-15, el Sn-SBA-15 también mostró una mayor intensidad en la banda ubicada alrededor de 954 cm^{-1} . Sin embargo, esta señal es usualmente atribuida a las vibraciones de estiramiento de un heteroátomo (Sn) enlazado a un átomo de silicio mediante un puente de oxígeno (Si-O-Sn) (Rajalakshmi et al., 2016). Las bandas localizadas cerca de los 460 y 1080 cm^{-1} están relacionadas con los modos de vibración simétricos y asimétricos del grupo siloxano, mientras que la banda alrededor de 800 cm^{-1} es asociada con grupos silanol no condensados (Cabrera-Munguia, et al., 2018). La ausencia de la banda asignada al grupo tiol ($-\text{SH}$) observada comúnmente alrededor de 2350 cm^{-1} indica la completa oxidación del mercaptano 3-MPTMS utilizado como precursor de los grupos propilsulfónicos.

4.6. Acidez superficial

Las caracterizaciones previas han demostrado que la incorporación individual y simultánea de Sn y -PrSCLH tienen efecto sobre las propiedades estructurales y texturales del material SBA-15. También, se demostró que el estaño formó diferentes especies de acuerdo con sus estados de coordinación dentro y fuera de la red de sílice del material. Al mismo tiempo, se encontró evidencia de la presencia de grupos -PrSChH integrados en la misma red. Por lo tanto, resulta de particular interés estudiar la naturaleza y concentración de los sitios ácidos generados después de la incorporación de Sn y -PrSCLH. Con este objeto, se realizaron experimentos de adsorción de piridina analizados por FT-IR (Fig. 4.7).

La incorporación de estaño en los materiales Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrS03H incrementó la intensidad de las bandas correspondientes a sitios ácidos de Lewis (-1454 cm^{-1}) atribuidos a especies de estaño en un arreglo tetraédrico de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ (Tututi-Ríos et al., 2021). La banda presente a 1616 cm^{-1} también es indicativa de la presencia de moléculas de piridina coordinadas a la superficie de los catalizadores, lo que sugieren la presencia de sitios de estaño coordinativamente insaturados (Solis Maldonado et al., 2017; Zaki et al., 2001). Los átomos de Sn tienen una configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$, cuando estos se incorporan a la red de sílice, los electrones de los dos últimos orbitales ($5s$ y $5p$) son

hibridados, permitiendo la formación de enlaces principalmente covalentes con los átomos de oxígeno de la SBA-15. Debido a las diferentes electronegatividades de los átomos involucrados, los electrones son atraídos hacia los átomos de oxígeno, generando una carga residual positiva en el centro de Sn, y, por lo tanto, un sitio ácido de Lewis, mientras que los átomos de oxígeno asumen un carácter básico débil. Los grupos Si-O-Sn actúan entonces como pares ácido-base durante las reacciones catalíticas (Tututi-Ríos et al., 2021). Además, la banda observada a 1547 cm^{-1} en el espectro IR del material Sn-SBA-15 sugiere la presencia de sitios ácidos de Brønsted, los cuales son formados cuando las especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$, son hidrolizadas, resultando en la formación de especies $[\text{Sn}(\text{O})_3(\text{OH})]$, con grupos Sn-OH adyacentes a grupos Si-OH (Bermejo-Deval, Gounder, et al., 2012). Para los catalizadores que contienen grupos -PrSCbH, la presencia de sitios ácidos de Brønsted es evidente, como puede ser identificado por el incremento en la intensidad de la banda alrededor de los 1547 cm^{-1} con respecto a aquella observada en el espectro del material Sn-SBA-15 (Cabrera-Munguia, et al., 2018; Tututi-Ríos et al., 2021; Zaki et al., 2001).

La cantidad de piridina adsorbida por gramo de cada catalizador fue determinada mediante las ecuaciones propuestas por Emeis (Emeis, 1993) y es mostrada en la Tabla 4.2. A pesar de que el material SBA-15-PrSC₃H presentó una gran concentración de sitios ácidos de Brønsted (1680.8 pmol/g), su concentración de sitios ácidos de Lewis, formados por los puentes tipo siloxano fue muy baja (38.6 pmol/g). Sin embargo, el catalizador bifuncional Sn-SBA-15-PrSC₃H presentó un incremento significativo en la concentración de sitios ácidos de Lewis (724.3 gmol/g). La relación molar entre los sitios ácidos de Brønsted/Lewis fue definida como B/L.

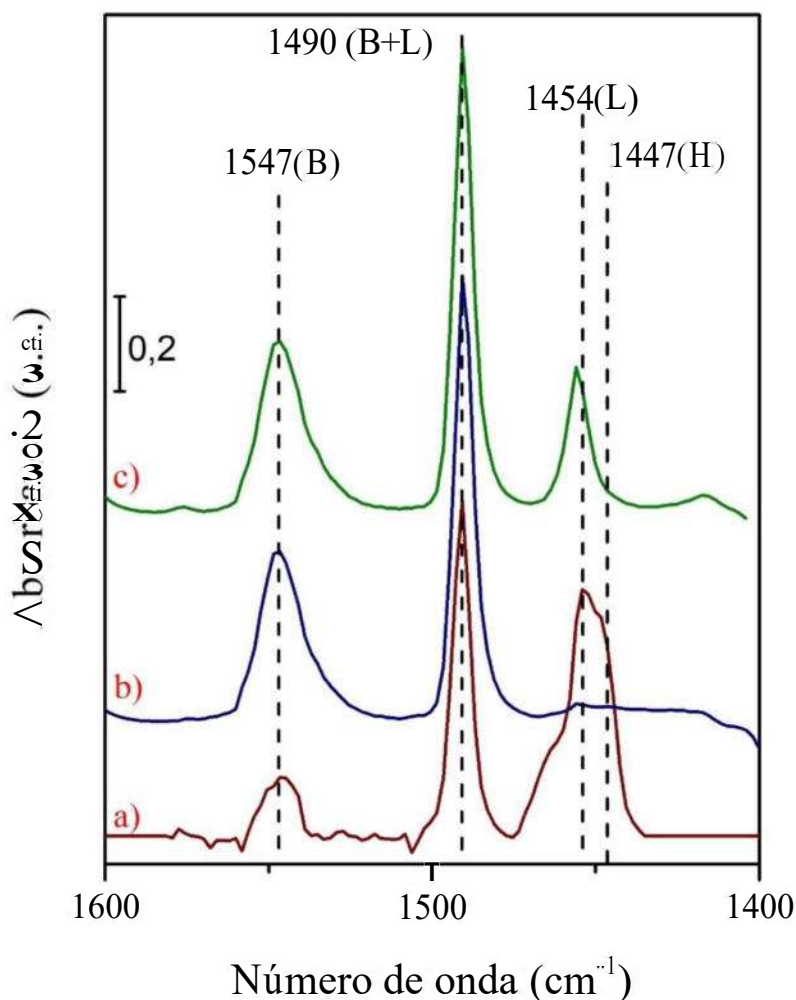


Figura 4. 7. Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 180° C de los catalizadores (a) Sn-SBA-15, (b) SBA-15-PrSO₃H y (c) Sn-SBA-15-PrSO₃H.

4.7. Actividad catalítica

Para analizar el impacto de la relación B/L sobre las propiedades catalíticas de los materiales tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de deshidratación de fructosa a 453 K y 15 min de reacción. Los resultados son presentados en la Figura 4.8.

Los catalizadores SBA-16-PrSCLH y SBA-16-PrSCLH exhibieron la mayor

conversión (100 %) después de 15 min de reacción. El catalizador modificado con estaño, Sn-SBA-15, por su parte, mostró ~73 % de conversión, mayor a la lograda por el material SBA-15 (~64 %), al mismo tiempo que se observa una mejora de ~6 % en el rendimiento hacia HMF, lo cual es indicativo de que los sitios ácidos de Brønsted y Lewis generados por la incorporación de estaño resultaron favorables para la reacción. En la mezcla de productos, HMF, furfural (FUR) y ácido levulínico (AL) fueron identificados como los componentes principales. Cabe resaltar que, únicamente se observó AL cuando se evaluaron catalizadores que contienen grupos -PrSCbH. Esto se podría deber al alto contenido de sitios ácidos de Brønsted en estas muestras, los cuales son capaces de rehidratar el HMF (X. Li et al., 2019; Yang et al., 2012). El rendimiento hacia HMF fue mayor para los catalizadores funcionalizados con grupos -PrSChH, siendo 32.6 % para el SBA-15-PrS03H y 38.3 % para el Sn-SBA-15-PrS03H.

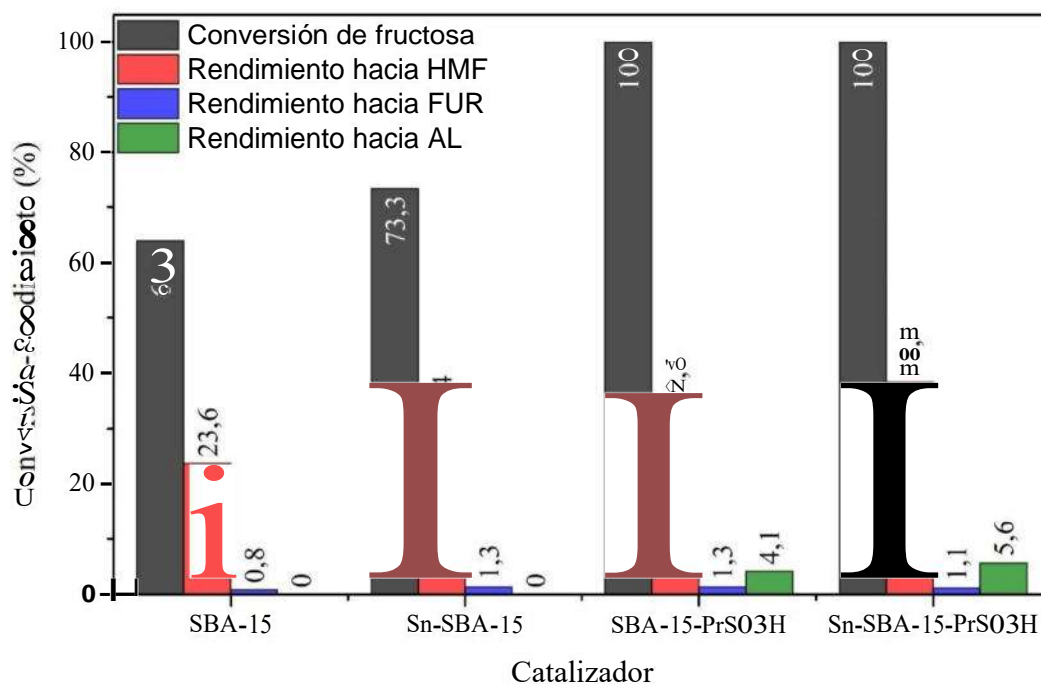


Figura 4. 8. Conversión de fructosa. Rendimiento hacia HMF, FUR y AL. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H. Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM.

Resultados y discusión: Catalizadores con estructura tridimensional de mesoporos interconectados, Sn-KIT-6-PrSO₃H

5.1. Introducción

El material KIT-6 comparte algunas características con el material SBA-15, por ejemplo, consiste en una matriz de sílice que, a pesar de no poseer estructura cristalina, sí forma un arreglo mesoporoso periódico bien ordenado de simetría cúbica $Ia\bar{3}d$ (Figura 5.1). Este tipo de estructura fue nombrada por primera vez por la NASA como un giroide, mismo que en la naturaleza puede ser encontrado en algunos corales. Su particular arreglo poroso está constituido por pares de mesoporos enantioméricos que se interconectan entre sí. Debido a esto, es común que este material sea denominado como tridimensional. Además, debido a la concentración y distribución de diferentes grupos silano y siloxano en su superficie suele ser utilizado como catalizador, no obstante, esta propiedad puede mejorar mediante la incorporación de heteroátomos metálicos o bien, grupos orgánicos. Si bien las condiciones de síntesis de materiales tipo M-SBA-15-PrSO₃H (M = algún metal de transición) han sido ampliamente estudiadas en la literatura, este tipo de información es escasa cuando se habla del material KIT-6. Esto probablemente debido a la pequeña ventana de condiciones adecuadas para la formación de un material de alta calidad, es decir, que a pesar de la incorporación de algún metal o de grupos orgánicos, preserve las propiedades texturales y estructurales típicas del mesoporoso. En este trabajo se evaluaron y encontraron condiciones de síntesis que permanecieron dentro de esta ventana, con el fin de lograr la incorporación individual y simultánea de Sn y -PrSO₃H dentro de la estructura del material KIT-6 sin alterar en gran medida sus propiedades típicas.

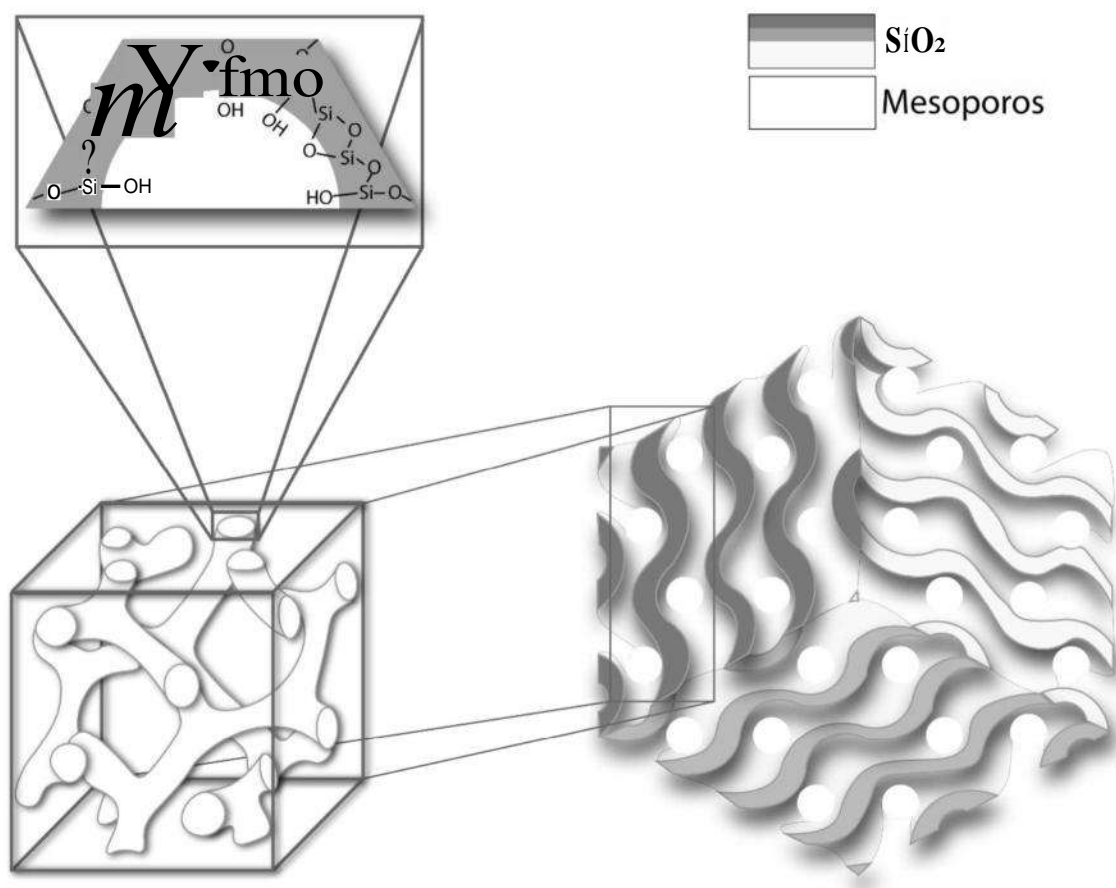


Figura 5. 1. Material KIT-6 y sus principales características.

En esta tesis, además, se utilizaron diversas técnicas de caracterización con el objetivo de: (i) verificar la preservación de la estructura típica del material KIT-6, y, (ii) realizar un estudio sistemático sobre el efecto de la incorporación in-situ individual y simultánea de Sn y grupos -PrSCbH dentro de su estructura mesoporosa sobre sus propiedades texturales y ácidas. También, se plantea una comparación en cuanto al efecto de estas modificaciones dependiendo de las condiciones de síntesis de los materiales que toman como base la estructura de la SBA-15 con respecto a aquellos que toman la de la KIT-6.

En seguida, se muestra la caracterización de cuatro muestras sintetizadas tomando al material KIT-6 como base, dependiendo del tipo de modificación, ya sea con Sn, grupos -PrSCbH, o ambos, las muestras fueron llamadas: Sn-KIT-6, KIT-6-PrS03H y Sn- KIT-6-PrSCbH. A lo largo del documento, a este conjunto de catalizadores se les referirá como “tipo Sn-KIT-6-PrS03H”.

5.2. Estructura

El tipo de estructura mesoporosa de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrS03H obtenidos por el procedimiento propuesto en el Capítulo 3 fue verificada mediante *LAXRD* y comparada con los difractogramas publicados por (Kim et al., 2005a). Los patrones de difracción de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSCLH (Fig. 5.1) muestran un pico intenso en aproximadamente $2\theta = 0.89^\circ$, con un hombro alrededor de $2\theta = 1.02^\circ$, generalmente asignados a los planos (2 1 1) y (2 2 0) en un arreglo cúbico de simetría $Ia\bar{3}d$ bien ordenado característico del material KIT-6. Además, un conjunto de picos de menor intensidad es observado entre $2\theta = 1.6^\circ$ y 1.7° , siendo el último comúnmente asignado al plano (3 3 2) (Kim et al., 2005a). La intensidad del pico correspondiente al plano (2 1 1) disminuyó en los materiales modificados, lo cual está relacionado con la reducción en el ordenamiento poroso debido a la incorporación de Sn y -PrSChH dentro de la estructura porosa del material (Rajalakshmi et al., 2016). El difractograma correspondiente al material Sn-KIT-6 presenta la aparición de un pico alrededor de $2\theta = 1.48^\circ$, similar al plano (1 1 0) formado en la SBA-15. En ambas muestras, Sn-KIT-6 y Sn-KIT-6-PrSCLH, la estructura típica del material KIT-6 mostró disturbios debido a la incorporación de estaño. Sin embargo, ambos materiales preservaron un arreglo mesoporoso bien ordenado.

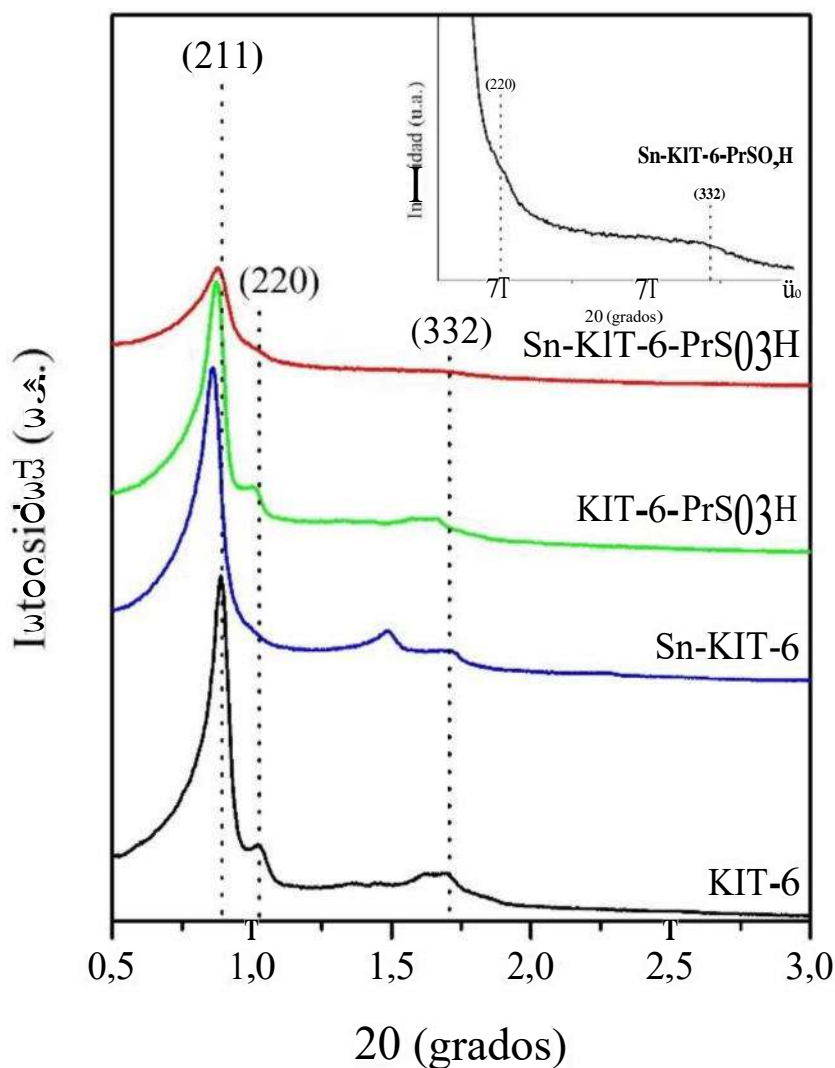


Figura 5. 2. Patrones de difracción de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H.

La distancia interplanar d_{211} y el parámetro a_0 fueron calculados mediante la Ley de Bragg y la fórmula $a_0 = d_{211}\sqrt{6}$ (Kumaresan et al., 2010) para los materiales tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H (Tabla 5.1). En general, los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H exhibieron una expansión de en su parámetro de celda a_0 . Estas alteraciones son generalmente atribuidas a la sustitución de Si por Sn dentro de la estructura del material KIT-6 (Rajalakshmi et al., 2016).

Tabla 5. 1. Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H.

Catalizador	Parámetro a ₀ (Å)	Espesor de pared (Å)	SBET (m ² /g)	DBJH (Å)
KIT-6	243	44	799	78
Sn-KIT-6	251	60	914	66
KIT-6-PrSO ₃ H	248	67	953	57
Sn-KIT-6-PrSO ₃ H	246	67	842	56

Las imágenes HRTEM capturadas para los materiales KIT-6 y Sn-KIT-6 son presentadas en la Figura 5.3a y 5.3b, respectivamente, fueron utilizadas como complemento del estudio estructural de las muestras. Ambas imágenes presentan diferentes dominios de acuerdo con la orientación de las partículas con respecto al haz incidente. Algunos de estos dominios son característicos de una estructura cúbica $Ia\bar{3}d$ y son similares a imágenes observadas en reportes previos que estudian la incorporación de Sn y Nb en el material KIT-6 (Alfredsson & Anderson, 1996; Rajalakshmi et al., 2016; Ramanathan et al., 2014).

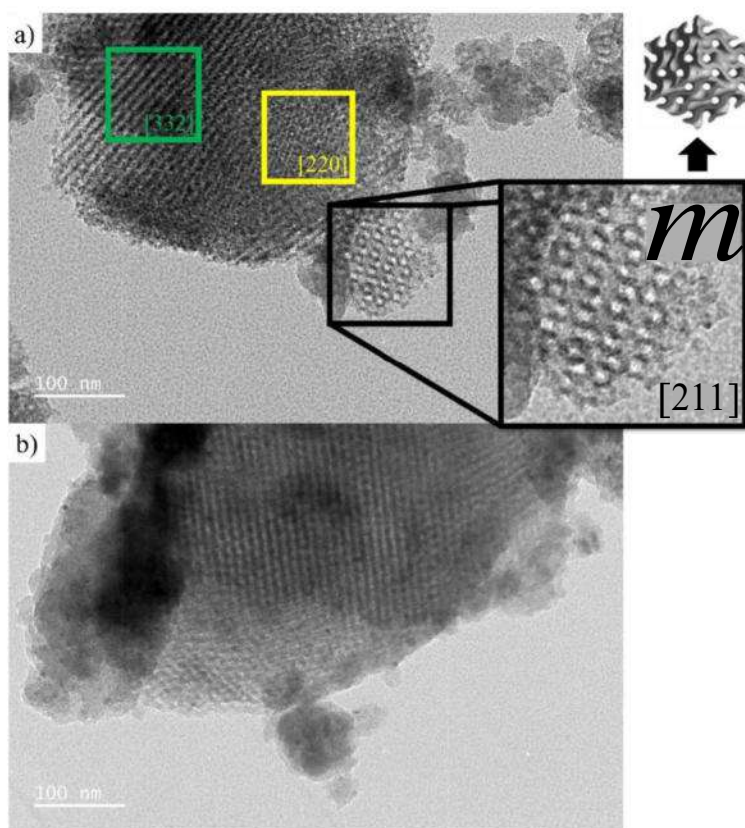


Figura 5. 3. Imágenes TEM de alta resolución de los materiales (a) KIT-6 y (b) Sn-KIT-6.

5.3. Propiedades texturales

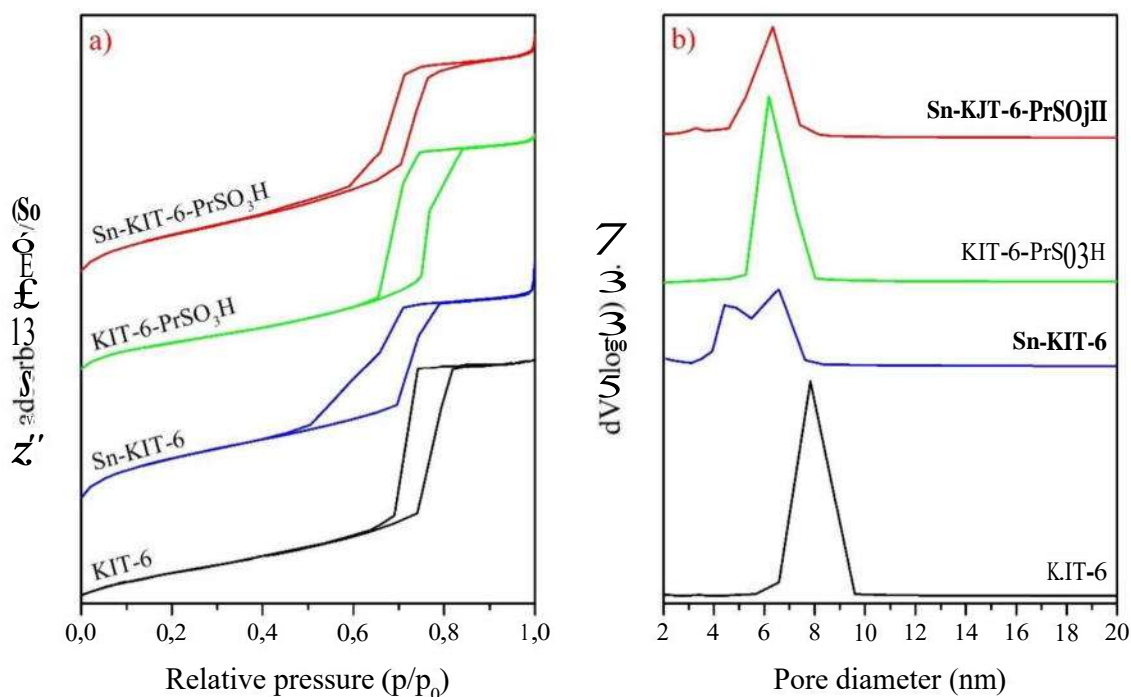
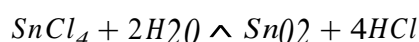


Figura 5. 4. (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (b) distribución de tamaño de poro de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H.

La reducción en el ordenamiento poroso debido a la incorporación del heteroátomo de Sn y a la presencia de los grupos -PrSO₃H podría indicar a su vez que hubo cambios en sus propiedades texturales, esto fue estudiado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras. Los experimentos de fisisorción de N₂ (Fig. 5.4a) exhibieron isothermas Tipo IV, de acuerdo con la clasificación IUPAC, estas son típicas de materiales mesoporosos. También, las isothermas presentaron ciclos de histéresis del Tipo H1, correspondientes a poros cilíndricos abiertos y cerrados. Similar a lo observado en los resultados de DRX, las isothermas que presentan más cambios con respecto a la forma típica del material KIT-6 corresponde al catalizador Sn-KIT-6, donde se observa una etapa de desorción de N₂ menos pronunciada, lo que sugiere una distribución de tamaño de poro amplia, en contraste al carácter monomodal presentado por el resto de los catalizadores (Figura 5.4b), efecto que puede ser explicado por las alteraciones en el parámetro de celda a_0 , además del posible bloqueo de poros debido a la presencia de SnCh (Tututi-Ríos et al., 2021). En la Tabla 5.1 se

presenta el área específica, espesor de pared y diámetro de poro para los catalizadores sintetizados. En general, los materiales presentan grandes áreas que van desde los 799 hasta los 953 m²/g. Además, se observa un incremento en el espesor de pared ($W = \frac{a_2}{2} - DBJH$) en aquellos materiales funcionalizados con grupos -PrSO₃H, indicativo de la presencia de estos sitios orgánicos en su superficie (Kumaresan et al., 2010). El incremento en el espesor de pared del material Sn-KIT-6 con respecto al KIT-6 podría ser causado por la formación de especies SnC₂ adheridas en la superficie de sus poros (Rajalakshmi et al., 2016; Tututi-Ríos et al., 2021).

La Figura 5.5, compara el volumen de poro promedio de cada catalizador, incluyendo ambos tipos de materiales, SBA-15 y KIT-6. Inicialmente, el material KIT-6 es el que presenta el mayor volumen de poro promedio, lo cual está relacionado con su tipo de estructura porosa, la cual es responsable de generar volúmenes relativamente amplios cuando sus poros se interconectan. Sin embargo, después de la incorporación tanto de Sn como de -PrSO₃H, esta propiedad se ve más afectada en comparación con los de tipo Sn-SBA-15-PrSCEH. Comúnmente, la contracción en el volumen de poro después de la funcionalización con -PrSCEH es asociado con el incremento en el espesor de pared como una consecuencia de la presencia de estos grupos orgánicos en la superficie de los materiales, similar a lo que sucede con el diámetro de poro, como se expuso previamente (Cabrera-Munguia, et al., 2018). Esta contracción fue observada en ambos tipos de estructura. Por otra parte, específicamente los materiales tipo KIT-6 se ven más afectados cuando se les incorpora Sn. En un balance estequiométrico básico de la hidrólisis de la sal precursora de estaño:



se observa que cada mol de SnCl₄ agregado al gel de síntesis (Capítulo 3) genera 4 moles de HCl, lo cual podría resultar en el incremento de la molaridad de HCl en solución, reduciendo la ventana de condiciones adecuadas para lograr la estructura del material KIT-6 sin alterar sus propiedades típicas, como han enfatizado previamente algunos autores que exponen que es crucial mantener bajas concentraciones de ácido para la preparación adecuada del mesoporoso (Kim et al., 2005b).

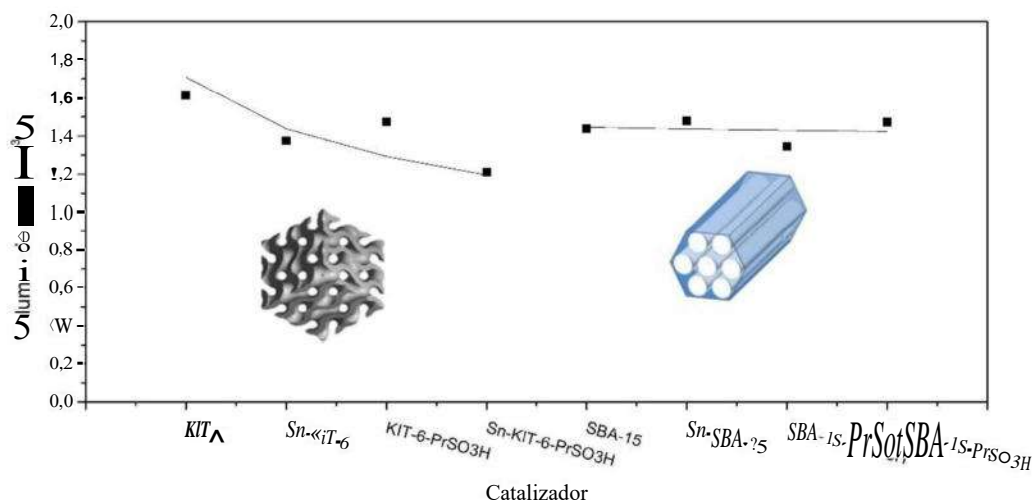


Figura 5. 5. Volumen de poro promedio determinado mediante el método de BJH de los catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H y Sn-SBA-15-PrSO₃H.

5.4. Morfología y contenido de Sn y S

En las imágenes obtenidas por SEM para los materiales tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H (Fig. 5.6) se capturaron partículas de morfología irregular aglomeradas en estructuras tipo roca, similares a las reportadas previamente por algunos autores (Delgado et al., 2020; Najaf Chermahini et al., 2018). Adicionalmente, se observa la presencia de partículas esféricas resultantes de la incorporación del Sn en los materiales Sn-KIT-6 y Sn-KIT-6-PrSO₃H, mismos que están constituidos por partículas de menor tamaño en comparación con las muestras que no tienen estaño, lo que está en orden con la reducción en la intensidad de los patrones de difracción observados en la Fig. 5.3.

El contenido de estaño y el contenido de azufre, determinado por EDS, son presentados como relaciones Si/Sn y Si/S en la Tabla 5.2. Similar a lo sucedido con los materiales tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H, se utilizó MP-AES para complementar los resultados obtenidos por EDS, debido a la naturaleza semicuantitativa de esta técnica. Nuevamente, se observa que la cantidad de Sn y S en las muestras es menor a la existente en el gel de síntesis. Este resultado coincide con lo observado en la Tabla 4.2 de los materiales tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H, donde este efecto se atribuyó a la alta solubilidad de sus precursores en medio ácido (Cabrera-Munguia, et al., 2018).

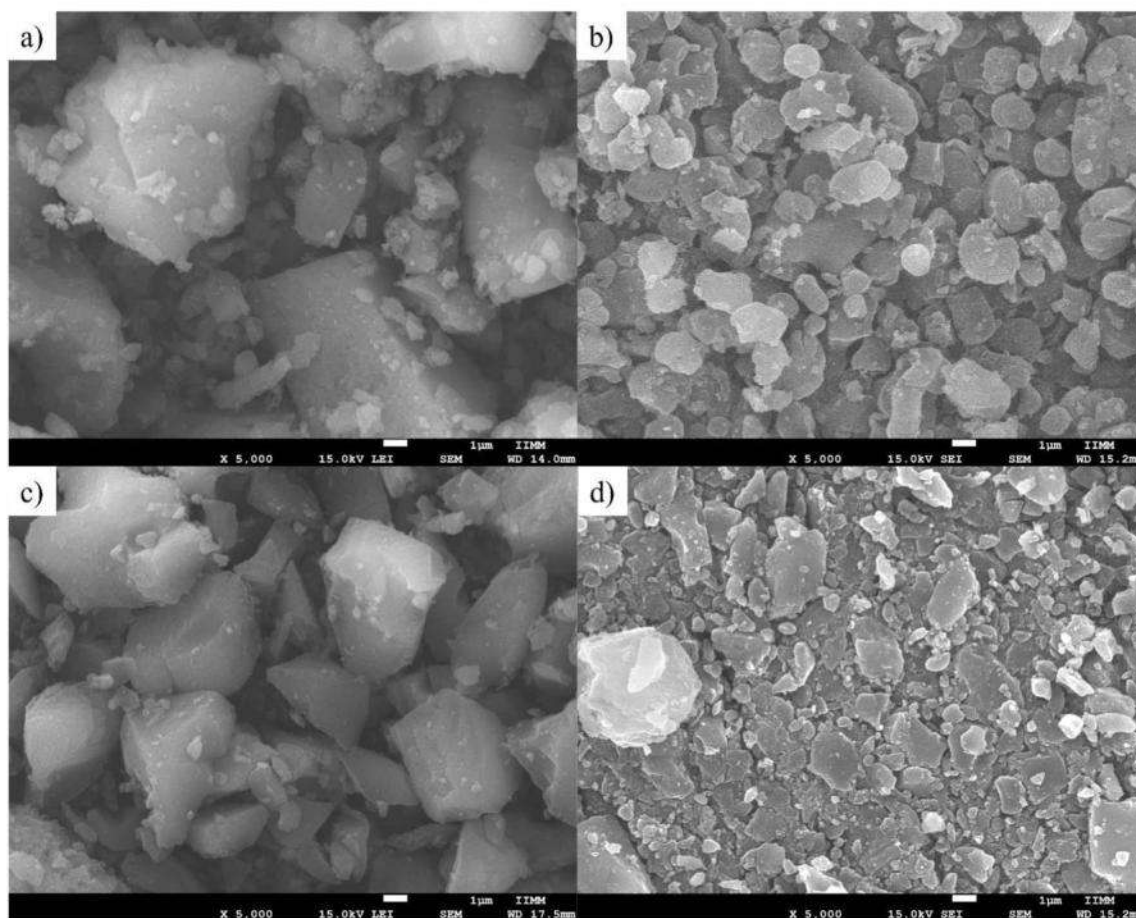


Figura 5. 6. Micrografía SEM de los catalizadores (a) KIT-6, (b) Sn- KIT-6, (c) KIT-6-PrS03H y (d) Sn- KIT-6-PrS03H

Tabla 5. 2. Contenido de Sn y S, y propiedades ácidas de los catalizadores Sn-KIT-6-PrS03H.

Catalizador	Si/SnEDS	Si/SnMP-AES	Si/SEDS	CBronsted (pmol/g)	CLewis (pmol/g)	B/L (CBronsted/CLewis)
Sn-KIT-6	43	246	-	65.7	221.8	0.3
KIT-6-PrS03H	-	-	17	1935.4	7.1	272.6
Sn-KIT-6-PrS03H	31	140	13	1801.9	89.1	20.2

5.5. Caracterización de las especies de Sn y estudio de los grupos funcionales

5.5.1. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-VIS-DRS)

Al igual que con los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H, se empleó espectroscopia UV-VIS-DRS con el fin de investigar la coordinación de las especies de Sn (Fig. 5.7). El catalizador Sn-KIT-6 muestra una banda amplia centrada alrededor de los 225 nm en un intervalo entre 200 y 340 nm. Esta banda está constituida por cuatro bandas de menor tamaño, mismas que fueron obtenidas por deconvolución. Comenzando desde menores longitudes de onda, estudios previos han demostrado que la banda alrededor de los 203 nm es asociada a la presencia de especies de aisladas de [Sn-(O)₄] en coordinación tetraédrica, formado por la sustitución de un átomo de Si por un átomo de Sn en la red de sílice del material KIT-6 (Tututi-Ríos et al., 2024). Después, las bandas localizadas entre los 207 – 265 nm están relacionadas con centros de estaño que posiblemente fueron hidratados, dando lugar a la formación de especies similares a [Sn-(O)₄(H₂O)_i] y [Sn-(O)₄(H₂O)₂], o que incluso fueron hidrolizadas, formando especies [Sn-(O)₃(OH)], donde los átomos de estaño se encuentran enlazados con átomos de oxígeno que forman un puente con los centros de silicio, con la particularidad de que existe un enlace Sn-OH adyacente a un grupo Si-OH, como se mencionó previamente en el capítulo 4.5.1 (Figura 2.4) (Lorenti et al., 2019). Finalmente, la banda observada en los 286 nm es atribuida a especies polihidratadas con grandes números de coordinación como el Sn-(O)_x(OH)_y(H₂O)_z, aunque posiblemente también pueda ser representativa de la presencia de partículas de SnCh adheridas a la superficie del material (Dai et al., 2020; Dijkmans et al., 2013). Estas partículas de SnC₂ han sido previamente caracterizadas como sitios ácidos de Lewis no activos en las reacciones de isomerización de glucosa hacia fructosa y su posterior deshidratación hacia HMF (Lorenti et al., 2019). Además, su adhesión en el exterior de la red de sílice puede ser responsable de bloquear total o parcialmente la boca y el interior de los poros, como es observado en la reducción de la intensidad de la reflexión correspondiente al plano (2 1 1) en la Figura 5.3, y en la formación de una distribución más amplia de tamaño de poro en la Figuras 5.4b. El catalizador Sn-KIT-6-PrSCbFI exhibió una banda de mayor intensidad alrededor de los 203 nm con respecto al resto de bandas, este efecto también fue observado en los espectros UV-

VIS-DRS de los materiales Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrS03H.

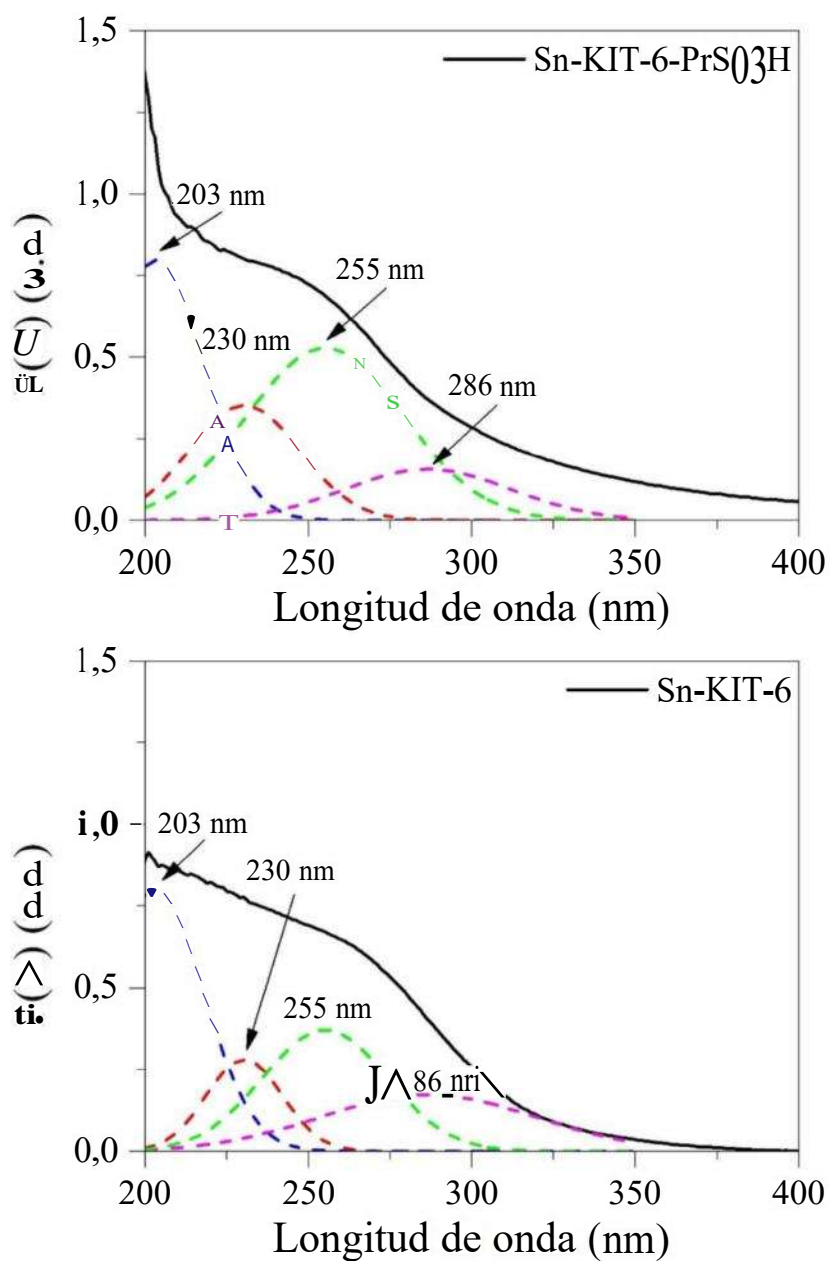


Figura 5. 7. Espectros UV-VIS de reflectando difusa de los catalizadores Sn-KIT-6 y Sn-KIT-6-PrS03H.

5.5.II. Efecto del n-butanol sobre las diferentes especies de estaño formadas en los materiales tipo KIT-6 y SBA-15

El procedimiento de síntesis para lograr materiales KIT-6 de alta calidad involucra el uso de n-butanol como co-surfactante. El efecto de la relación TEOS/n-butanol sobre la mesofase lograda al final de la síntesis está bien estudiado y ha sido utilizado para establecer las condiciones más apropiadas para lograr la estructura cúbica de simetría $Ia\bar{3}d$ bien definida característica del material. No obstante, existe muy poca información sobre el efecto del co-surfactante en la incorporación de metales y/o grupos orgánicos dentro de la red de sílice del mesoporoso. (Lin et al., 2018), realizaron un reporte donde estudiaron a detalle el efecto de los diferentes solventes sobre la rapidez de hidrólisis de los alcosiloxanos utilizados como precursor de titanio en la síntesis de catalizadores Ti-SBA-15. De forma resaltable, el n-butanol redujo significativamente la rapidez de hidrólisis del precursor, limitando la formación de especies TiO_2 no deseadas. En este trabajo, se presentan los espectros UV-VIS-DRS de materiales Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrS03H (Fig. 4.5) y de los materiales Sn-KIT-6 y Sn-KIT-6-PrSCbH (Fig. 5.7), lo que permite contrastar los resultados obtenidos con cada tipo diferente de material. En comparación con los materiales tipo KIT-6, los materiales tipo SBA-15 exhibieron bandas de mayor amplitud hacia longitudes de onda más grandes, lo cual está relacionado con la formación de especies de estaño con mayores números de coordinación, y partículas de SnO_2 aglomeradas sobre su superficie. Esto corresponde bien con lo previamente reportado, ya que la síntesis de los catalizadores tipo SBA-15 no involucra el uso de co-surfactantes, es decir, el n-butanol podría tener un efecto directo sobre las especies de estaño formadas dentro de la red de sílice y en el exterior de los materiales a partir de la reducción de la rapidez de hidrólisis de la sal precursora de estaño, SnCU, limitando la formación de partículas de SnO_2 en los materiales tipo KIT-6.

5.5.III. Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier

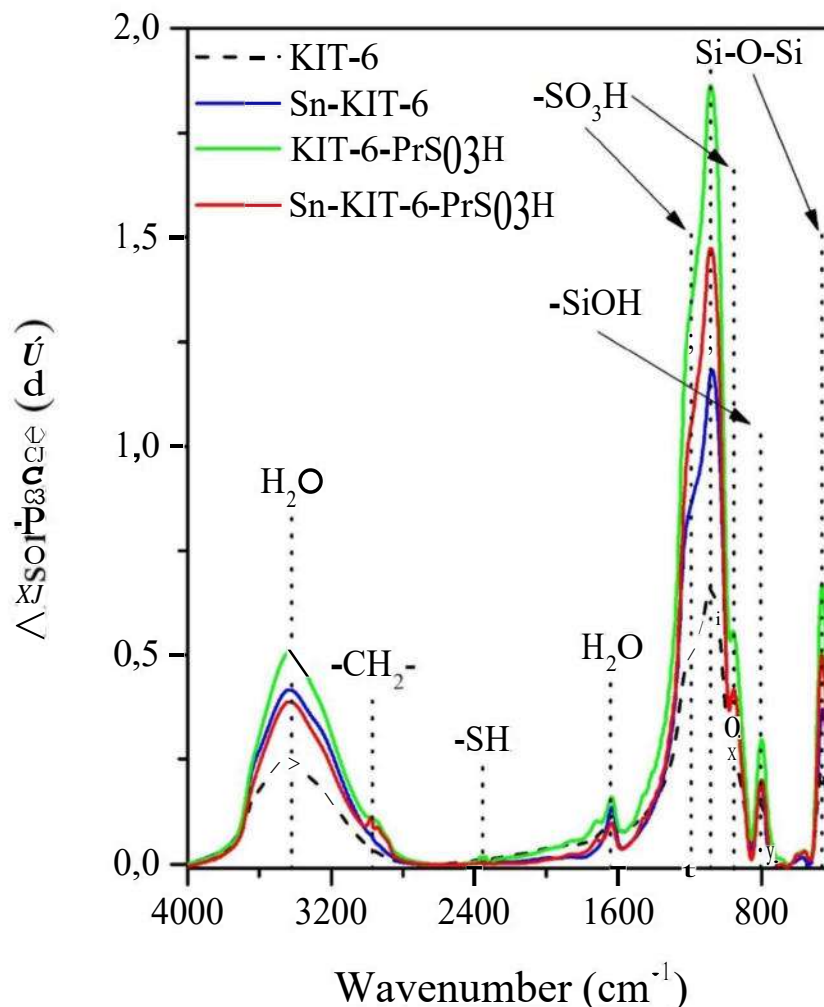


Figura 5. 8. Espectros FTIR de los catalizadores tipo Sn-KIT-ó-PrSO₃H.

Al igual que con los catalizadores Sn-SBA-15-PrSO₃H (Fig. 5.8), los catalizadores Sn-KIT-6-PrSO₃H fueron analizados mediante FT-IR con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en estos materiales. A diferencia del resto de las caracterizaciones, las bandas presentes en estos materiales fueron muy similares a las observadas en los materiales tipo Sn-SBA-15-PrSO₃H. Se muestran bandas en -1640 y 3420 cm^{-1} , atribuidas a agua fisisorbida y puentes de hidrógeno entre estas moléculas. Las muestras KIT-ó-PrSCLH y Sn-KIT-ó-PrSCLH, exhiben una banda en -2970 cm^{-1} , asociada con las vibraciones de estiramiento del enlace C-H de los grupos -PrSCLH, y bandas en -954 y 1190

cm^{-1} , asignadas a los modos de vibración de SO_3^- y a los modos de vibración asimétricos de estiramiento de los enlaces $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ (Cheng et al., 2021; P. Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2022). Los modos de vibración simétricos y asimétricos del grupo siloxano fueron observados mediante las bandas localizadas en -460 y 1080 cm^{-1} , mientras que los grupos silanol no condensados están relacionados con la banda en -800 cm^{-1} (Cabrera-Munguia, González, Tututi-Ríos, Gutiérrez-Alejandre, et al., 2018a). También, se comprobó que el precursor 3-MPTMS fue oxidado completamente por el H_2O_2 debido a la ausencia de la banda asignada al grupo tiol ($-\text{SH}$) observada comúnmente en -2350 cm^{-1} .

5.6. Acidez superficial

Hasta este punto, se ha demostrado que la incorporación individual y simultánea de Sn y grupos -PrSChH en el material KIT-6 fue exitosa. Es destacable que la proporción de las diferentes especies de estaño presentes en los materiales Sn-KIT-6-PrSCEH difiere de la observada en los materiales tipo Sn-SBA-16-PrSCLH, por lo que resulta interesante estudiar si este efecto impactó también sobre la concentración y naturaleza de sitios ácidos presentes en los catalizadores. Por lo tanto, la acidez superficial de los catalizadores fue también evaluada mediante experimentos de adsorción de piridina analizados por FT-IR, los espectros resultantes son presentados en la Figura 5.9.

Los materiales modificados con estaño, Sn-KIT-6 y Sn-KIT-6-PrS03H, presentaron una banda a 1454 cm^{-1} asociadas con sitios ácidos de Lewis en un arreglo tetraédrico de Sn coordinado a 4 átomos de oxígeno ($[\text{Sn}(\text{O})_4]$) (Tututi-Ríos et al., 2021). Adicionalmente, la presencia de sitios de estaño coordinativamente insaturados fue verificada por la presencia de la banda a 1616 cm^{-1} , indicativa de la presencia de moléculas de piridina coordinadas a la superficie de los catalizadores (Solis Maldonado et al., 2017; Zaki et al., 2001). También, se confirmó la existencia de sitios ácidos de Brønsted, debido a la presencia de la banda a 1547 cm^{-1} en el espectro IR del material Sn-KIT-6. A pesar de que el estaño no está comúnmente asociado con la formación de sitios ácidos de Brønsted, reportes previos han demostrado que especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ pueden ser hidrolizadas, dando lugar a la formación de especies $[\text{Sn}(\text{O})_3(\text{OH})]$, con grupos Sn-OH adyacentes a grupos Si-OH, estos sitios podrían ser los responsables de la adsorción de moléculas de piridina en forma del ion piridinio, cuya presencia es asociada con la presencia de sitios ácidos de Brønsted (Barzetti et al., 1996; Bermejo-Deval, Gounder, et al., 2012). Para los catalizadores que contienen grupos -PrSChH, la presencia de sitios ácidos de Brønsted es evidente como puede ser identificado por el incremento en la intensidad de la banda alrededor de los 1547 cm^{-1} con respecto a aquella observada en el espectro del material Sn-KIT-6 (Cabrera-Munguia, et al., 2018; Tututi-Ríos et al., 2021; Zaki et al., 2001).

La cantidad de piridina adsorbida por gramo de cada catalizador fue determinada mediante las ecuaciones propuestas por Emeis (Emeis, 1993) y es mostrada en la Tabla 5.2. Si bien el catalizador KIT-6-PrSCLH presentó una gran concentración de sitios ácidos de

Brónsted (1935.4 pmol/g), su concentración de sitios ácidos de Lewis, formados por los puentes tipo siloxano fue muy baja (7.1 pmol/g). Sin embargo, el catalizador bifuncional Sn-KIT-6-PrS03H presentó un incremento significativo en la concentración de sitios ácidos de Lewis (89.1 pmol/g). Tomando en cuenta los resultados expuestos en las Tablas 4.2 y 5.2, los catalizadores pueden ser ordenados de acuerdo con su relación B/L de la siguiente manera: Sn-KIT-6 < Sn-SBA-15 < Sn-SBA-15-PrS03H < Sn-KIT-6-PrS03H < SBA-15-PrS03H < KIT-6-PrS03H.

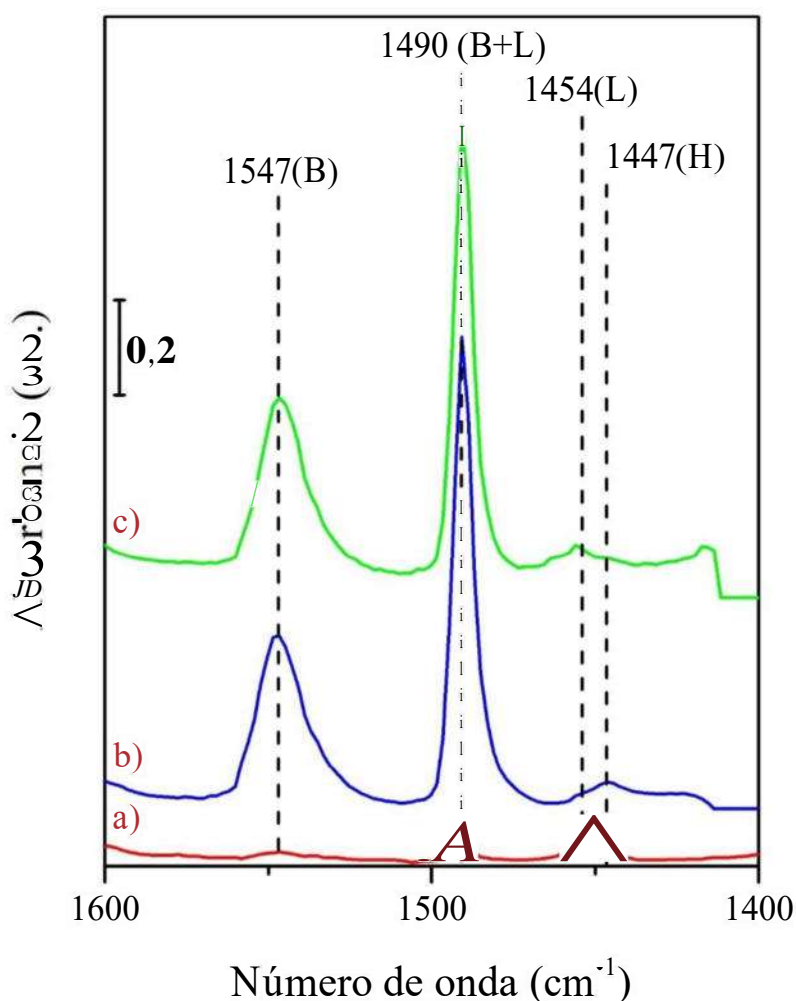


Figura 5. 9. Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 180° C de los catalizadores (a) Sn-KIT-6, (b) KIT-6-PrSO₃H (c) Sn-KIT-6-PrSO₃H.

En conjunto, los Capítulos 4.6 y 5.6 exhibieron que existen diferencias entre los

materiales Sn-SBA-16-PrSCLH y Sn-KIT-6-PrSO3H en cuanto a la naturaleza y concentración de sitios ácidos, donde el efecto del n-butanol se hace más evidente si consideramos los catalizadores Sn-KIT-6 y Sn-SBA-15, debido a que este último presenta concentraciones de sitios ácidos de Brønsted y Lewis casi equivalentes (Tabla 4.2), mientras que el catalizador Sn-KIT-6 presenta una mayor concentración de sitios ácidos de Lewis en comparación con los de Brønsted (Tabla 5.2). Esto corresponde bien con lo planteado previamente en el Capítulo 5.5.II, ya que la formación de los sitios ácidos de Brønsted implica la hidrólisis de las especies aisladas de estaño en coordinación tetraédrica y octaédrica, reacción que podría estar limitada por la presencia del co-surfactante en el gel de síntesis del catalizador Sn-KIT-6 (Fig. 4.10).

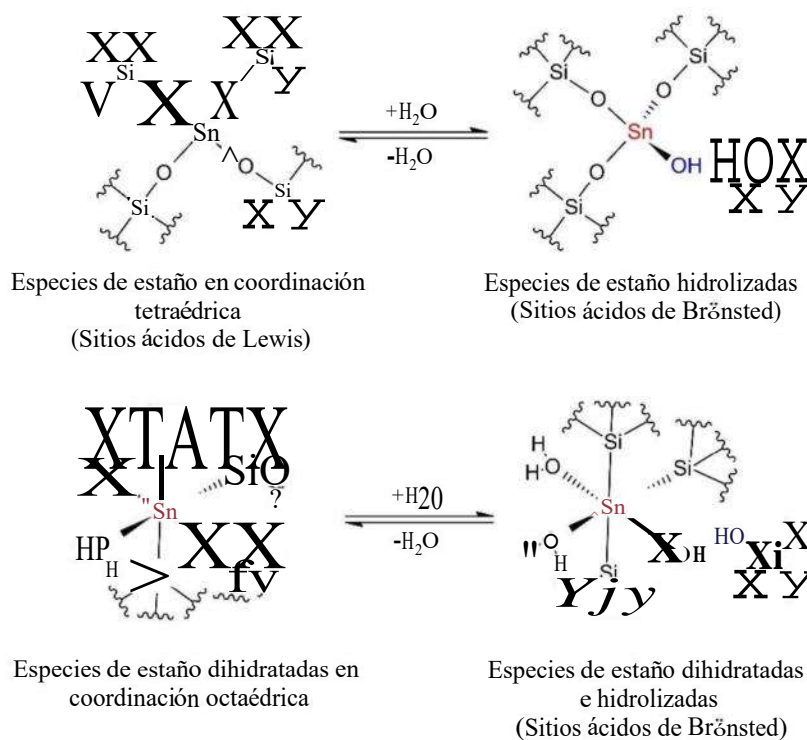


Figura 5. 10. Especies aisladas de estaño formadas dentro de la estructura de los catalizadores Sn-KIT-6, Sn-KIT-6-PrSO₃H, Sn-SBA-15 y SnSBA-15-PrSO₃H.

5.7. Actividad catalítica

El impacto de la relación B/L sobre las propiedades catalíticas de los materiales Sn-KIT-ó-PrSChH fue evaluado en la reacción de deshidratación de fructosa a 453 K de 15 a 120 min de reacción.

Los catalizadores que contienen grupos sulfónicos exhibieron mayores conversiones en comparación con las demás muestras (Fig. 5.11) presentando conversiones del 96.5 % y 96.8 %, respectivamente, luego de 15 min de reacción. El catalizador modificado con estaño, Sn-KIT-6, por su parte, mostró una conversión de casi el 73 %, ligeramente mayor a la lograda por el material KIT-6 (~64 %). A diferencia de los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrSChH, cuando se utilizaron estas muestras no se detectó AL sino hasta tiempos de reacción más avanzados, por lo que el HMF y furfural (FUR) los productos principales. El rendimiento hacia HMF, exhibió diferencias con respecto al tipo de soporte mesoporoso, manteniendo rendimientos mayores al 50 % cuando se utilizaron los catalizadores KIT-6-PrSCEH y Sn-KIT-6-PrSOaH y logrando apenas el 32 % cuando se utilizaron los SBA-15-PrS03H y Sn-SBA-15-PrS03H. Es notable que en la mezcla de productos de estos dos últimos catalizadores se detectó la presencia de ácido levulínico (Fig. 4.8), lo que podría sugerir que cuando se emplean los materiales de mesoporos bidimensionales y estructura hexagonal *p6mm*, SBA-15, la rehidratación de HMF hacia AL es más rápida que en los materiales tridimensionales de estructura mesoporosa cúbica *Ia $\bar{3}d$* , KIT-6. Estos resultados podrían indicar que el tipo de estructura y geometría de los poros tiene una influencia directa sobre la generación y consumo de HMF.

El furfural detectado en la mezcla de productos proviene de la ruptura del enlace C-C de la fructosa acíclica, seguida de un mecanismo retro-aldólico y de la deshidratación del intermediario, proceso que es favorecido por sitios ácidos (L. Wang et al., 2019). Sin embargo, después de 15 min de reacción su rendimiento permanece bajo y sin una tendencia clara. El rendimiento en la producción de FUR y AL podría mantenerse bajo debido a la fácil difusión de fructosa y HMF dentro de los amplios tamaños de poro presentados por los catalizadores (Tabla 5.1). Estudios previos han mostrado que en medios porosos donde las limitaciones de transporte son reducidas y con diámetros de poro superiores al diámetro cinético de la fructosa hay una deshidratación preferencial de fructosa para producir HMF en lugar de la ruptura selectiva del enlace C-C que dirige a la formación de FUR (Lima et al., 2021; L. Wang et al., 2019). Adicionalmente, el amplio diámetro de poro reduce las limitaciones difusivas del HMF formado, reduciendo la probabilidad de que este sea rehidratado para formar AL (Lima et al., 2021).



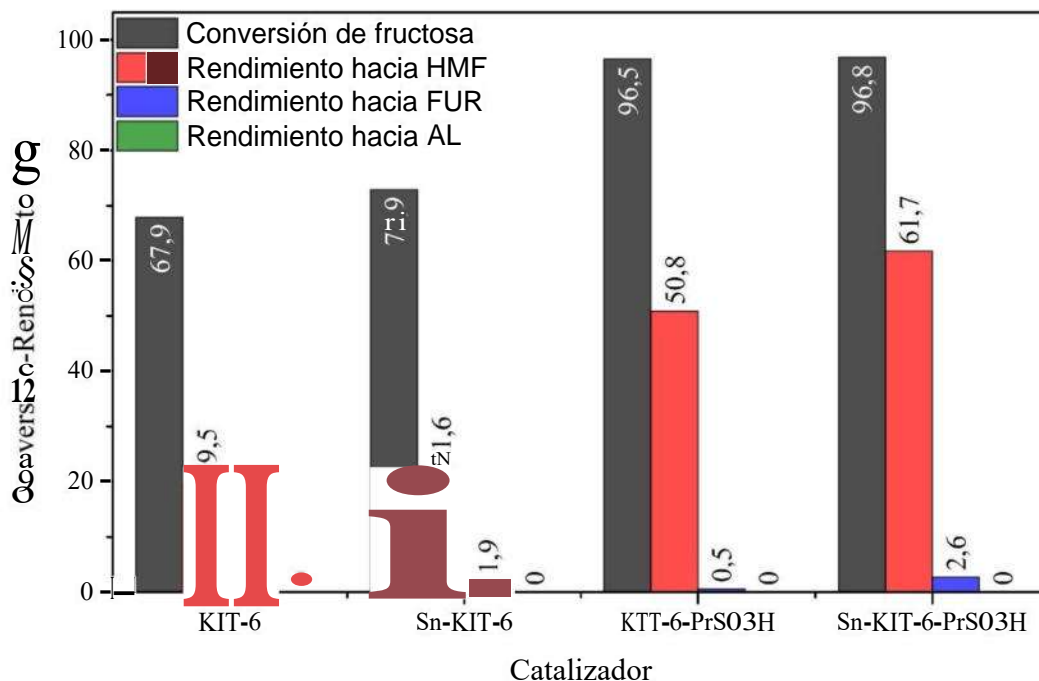


Figura 5. 11. Conversión de fructosa. Rendimiento hacia HMF, FUR y AL. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Catalizadores tipo Sn-KIT-6-PrSO₃H. Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM.

Resultados y discusión: Estudio de las principales rutas de reacción de fructosa

6.1. Introducción

Se sintetizaron los materiales de: (i) simetría hexagonal y mesoporos cilíndricos rectos SBA-15, Sn-SBA-15, SBA-15-PrS03H y Sn-SBA-15-PrS03H, y (ii) simetría cúbica $Ia\bar{3}d$ y mesoporos altamente interconectados KIT-6, Sn-KIT-6, KIT-6-PrS03H y Sn-KIT-6-PrS03H. Ambas estructuras están constituidas por sílice y fueron modificadas in-situ durante la síntesis sol-gel con la finalidad de mejorar sus propiedades ácidas. La relación entre los sitios ácidos Brønsted/Lewis, B/L, fue controlada mediante la generación de: (i) sitios ácidos de Lewis, provenientes principalmente de la incorporación de estaño, y (ii) sitios ácidos de Brønsted, generados principalmente por la incorporación de grupos propil sulfónicos. El efecto de dicho balance y del tipo de estructura porosa sobre las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados fue evaluado en el estudio de las principales rutas de reacción de la fructosa, donde HMF, furfural (FUR) y ácido levulínico (AL) fueron identificados como los productos principales, mientras que otro grupo de productos difíciles de identificar, incluyendo las huminas, fueron agrupados simplemente como subproductos (BP) y determinados por balances molares.

6.2. Principales rutas de conversión de fructosa (Estudio cinético de la reacción)

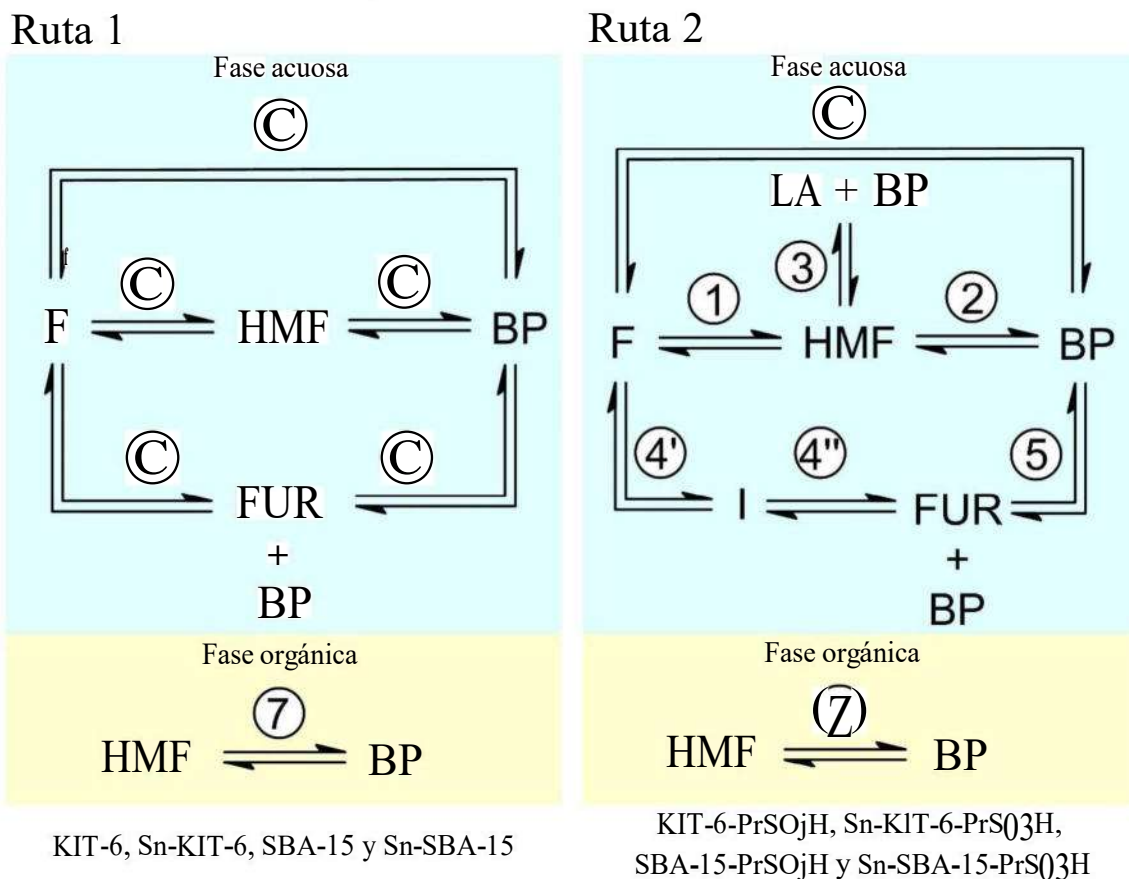


Figura 6. 1. Rutas de reacción propuestas para la conversión de fructosa.

El análisis de las mezclas de los productos resultantes de las reacciones de conversión de fructosa demostró que algunas especies, como el ácido levulínico, aparecen únicamente con el uso de los catalizadores funcionalizados con grupos propilsulfónicos. Para justificar este hallazgo, se propusieron dos rutas de reacción (Figura 6.1). En la Ruta 1, especificada para aquellos catalizadores que no fueron funcionalizados con grupos propilsulfónicos, Sn-KIT-6 y Sn-SBA-15, se propuso la formación simultánea de HMF y furfural a partir de fructosa y su posterior degradación hacia subproductos difíciles de identificar. Para aquellos catalizadores funcionalizados con grupos propilsulfónicos se propuso la Ruta 2, donde se añadió la formación del ácido levulínico a partir de la hidratación de HMF. En adición, la formación de un intermediario entre el furfural y la fructosa fue asumida para los mismos catalizadores. De acuerdo con reportes anteriores, cuando se utiliza ácido sulfúrico como

catalizador, se promueve una secuencia de pasos que involucra la formación de un intermediario clave a partir de la fructosa y que finaliza con la ruptura selectiva del enlace C-C que dirige a la formación de furfural y ácido fórmico (He et al., 2020). Basado en el modelo LHHW, y suponiendo que la reacción se lleva a cabo únicamente en la fase acuosa a través de una secuencia de pasos elementales reversible, donde la reacción superficial es el paso limitante y únicamente el HMF es degradado en la fase orgánica, las siguientes ecuaciones simplificadas son propuestas:

$$r = \frac{Csk_{\gamma}'iC_p - \Lambda_{CHMFac}}{1 + K_2CF + K_3CHMFac} = k_{if}(CF, CHMFac) \quad (6)$$

$$r_2 = \frac{Q\Lambda_2'(C_{//MFac} - \frac{1}{K_4}\Lambda_{BP})}{1 + K_5CHMFac + K_6CBP} = k_{2f}(CHMFac, CBP) \quad (7)$$

$$r_3 = \frac{Csk_{\bar{\gamma}}'(CHMFac - \frac{1}{\gamma}\Lambda_{CLA*CBP})}{(1 + K_8CHMFac + K_9CLA + K_{10}CBP)^2} = k_{3f}(CHMFac, CLA, CBP) \quad (8)$$

$$r_4 = \frac{Csk_{\Lambda}CF - \frac{1}{\Lambda}\Lambda_{FURCBP}}{(1 + K_{12}CF + K_{13}CFUR + K_{14}CbP)^2} = k_{Af}(CF, CFUR, CBP) \quad (9)$$

$$r_{4'} = \frac{C\Lambda'dC_p - \Lambda_{C_j}}{1 + K_{ie}\Lambda_F + K_{Y_j}C_j} = k_{A'}f(CF, C_j) \quad (10)$$

$$r_{4''} = \frac{Csk_{\Lambda''}(C_i - \frac{1}{Y}\Lambda_{CFURCBP})}{(1 + K_{19}C_i + K_{20}CFUR + K_{21}CbP)^2} = k_{4''}f(C_i, CFUR, Cpp) \quad (11)$$

$$r_5 = \frac{Csk_s'(CFUR - \frac{1}{Y}\Lambda_{CBP})}{1 + K_{23}CFUR + K_{24}ACBP} = k_{sf}(CFUR, CBP) \quad (12)$$

$$r_6 = \frac{Cske'(CF - \frac{1}{g_{25}}CBP)}{1 + \Lambda_{26}CF + \Lambda_{27}C_{BP}} = kef\{Cp, CBP\} \quad (13)$$

$$r_7 = \frac{Csk_{\Lambda}CHMForg - \frac{1}{\gamma}\Lambda_{CBP}}{1 + K_{29}CF + K_{30}CBP} = k_{7f}(CHMForg, CBP) \quad (14)$$

$$RHMF = \frac{k_{ma}}{\rho_B} (K_{PCHMF} - \Lambda_{HMForg}) \quad (15)$$

Donde r_i es la rapidez de reacción del componente i en $mol/gcat.s$, k representa las constantes cinéticas en $mol/gcat.s$, K representa las constantes de equilibrio (adimensional), C_s es la concentración total de sitios ácidos (Brónsted + Lewis) en $mol/gcat$, km es el coeficiente global de transferencia de masa entre la fase orgánica y acuosa enm/s , a es el área específica de transferencia m^2/m^3 , K_p es el coeficiente de partición y p_{\gg} es la densidad de catalizador en el medio de reacción $gcat/L$.

Basado en el esquema de reacción presentado en la Fig. 6.1, las Eq. (6-15) fueron utilizadas para expresar las relaciones de generación y consumo para cada componente:

Ruta 1

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCF}{dt} = -r_1 - r_4 - r_6 \quad (16)$$

$$\frac{k}{W_{Cat}} \frac{dCHMF_{ac}}{dt} = r_1 - r_2 - R_{HMF} \quad (17)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCFUR}{dt} = r_4 - r_5 \quad (18)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCBP}{dt} = r_2 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 \quad (19)$$

$$\frac{V}{W_{\Lambda}} \frac{dCHMF_{org}}{dt} = R_{HMF} - r_7 \quad (20)$$

Ruta 2

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCF}{dt} = -r_1 - r_7 - r_6 \quad (21)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCHMF}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 - R_{HMF} \quad (22)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCLA}{dt} = r_3 \quad (23)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dC_i}{dt} = r_7 - r_4 \quad (24)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCFUR}{dt} = U'' - r_5 \quad (25)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCBP}{dt} = r_2 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 \quad (26)$$

$$\frac{V}{W_{Cat}} \frac{dCHMF_{org}}{dt} = R_{HMF} - r_7 \quad (27)$$

El modelo fue solucionado con ayuda del software Matlab® R2019a, el programa utilizado puede consultarse en el Apéndice A. El ajuste de datos simulados y experimentales fue satisfactorio, con un valor de R^2 de 0.9780, como se muestra en la Figura 6.2. Los valores de las constantes cinéticas y los parámetros de transferencia de masa fueron determinados a partir del ajuste de datos experimentales con el modelo matemático presentado en las Eq. 16-17. Los términos C_{ski}' de las Eq. 6-15 fueron agrupados en constantes cinéticas, kt y son presentados en la Tabla 6.1 (Las constantes de equilibrio fueron reportadas en la Tabla B1, Apéndice B). Para simplificar el análisis, se establecieron relaciones kx/k_2 para comparar la velocidad relativa de formación de HMF contra su descomposición y la relación c_1/c_4 que

compara la rapidez relativa de formación de HMF en comparación con la de FUR. Como se esperaba, la rapidez relativa de producción de HMF y FUR fueron significativamente afectada por el tipo de catalizador utilizado en la reacción. Las relaciones k_1/k_2 alcanzaron el mayor valor con el catalizador Sn-KIT-6-PrSO₃H, lo cual podría ser indicativo de que existe sinergia entre los sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en su superficie. En general, la relación k_1/c_4 exhibió valores grandes, por lo tanto, un mayor rendimiento en la producción de HMF con respecto al de FUR es esperado. Los perfiles de concentración en función del tiempo son mostrados en la Fig. 6.3. Ambos modelos describen adecuadamente la tendencia observada en los datos experimentales del consumo de fructosa y sus productos.

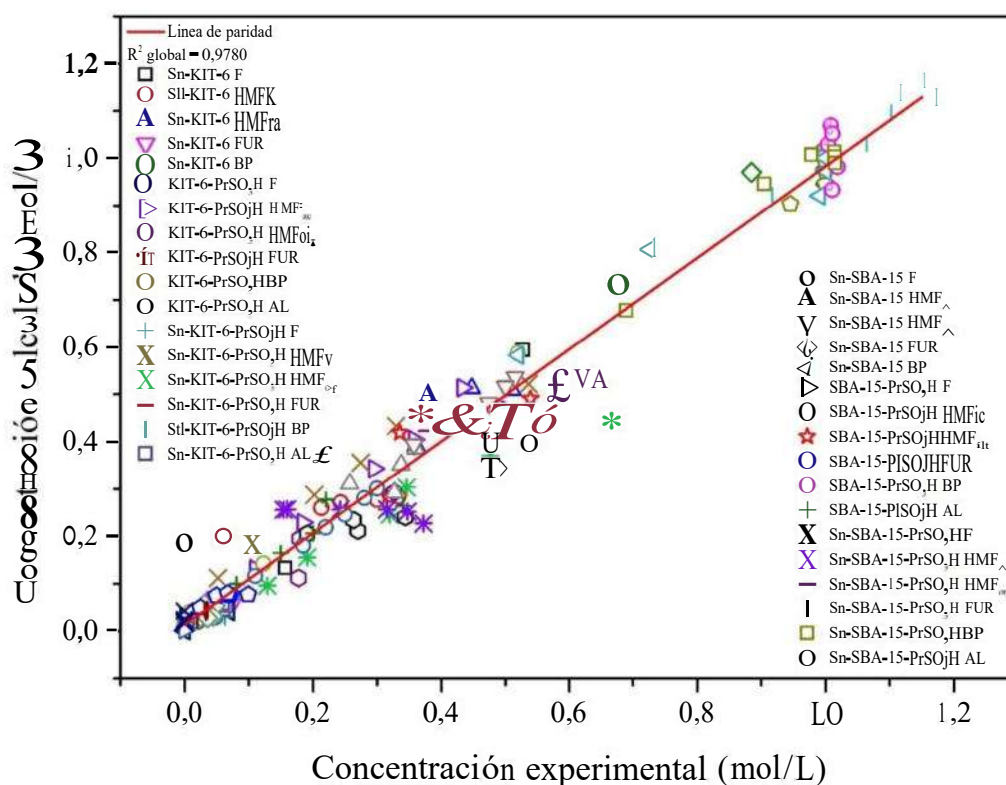
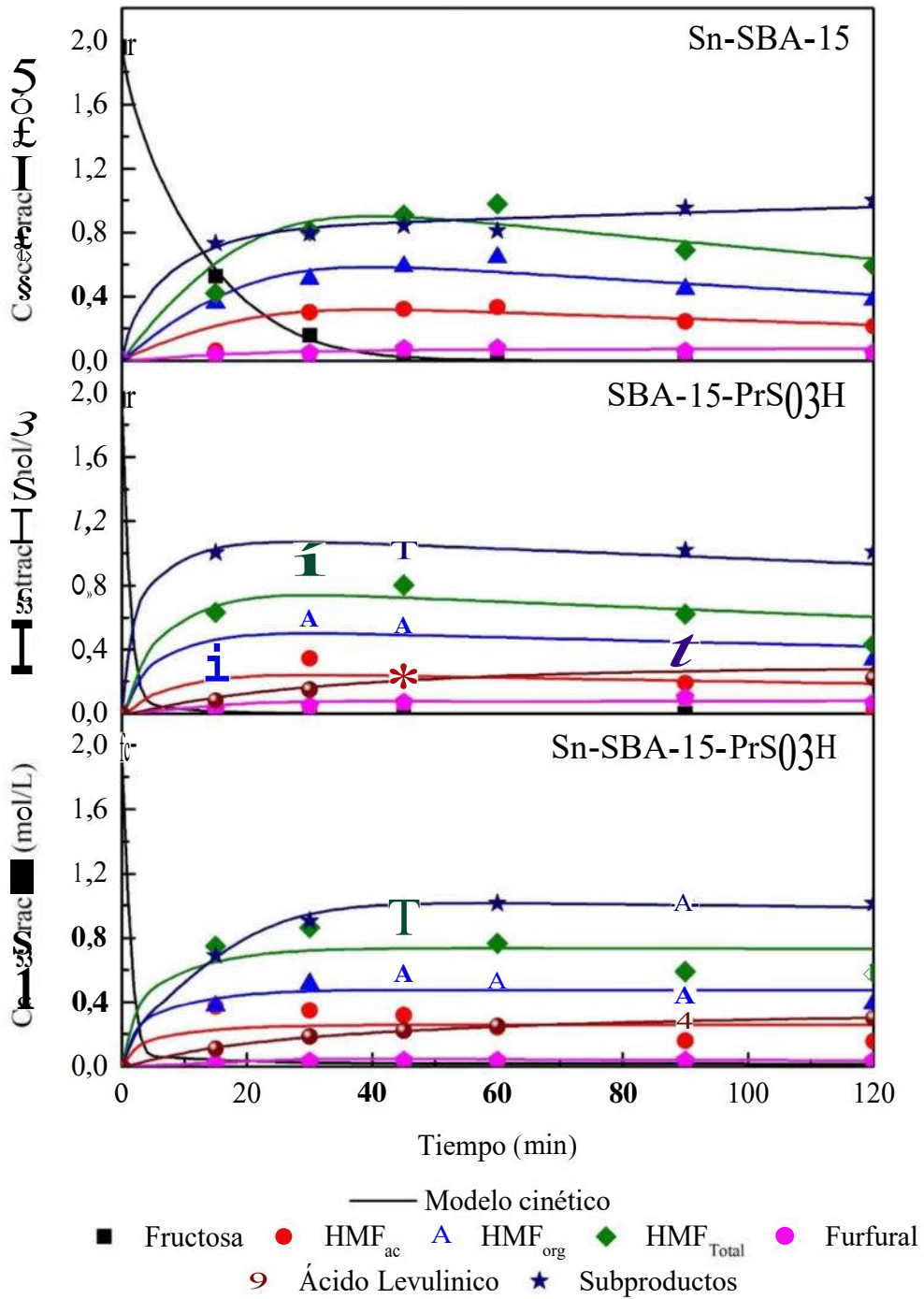


Figura 6. 2. Diagrama de paridad entre los datos experimentales y calculados de las concentraciones de fructosa, HMF, FUR y AL.



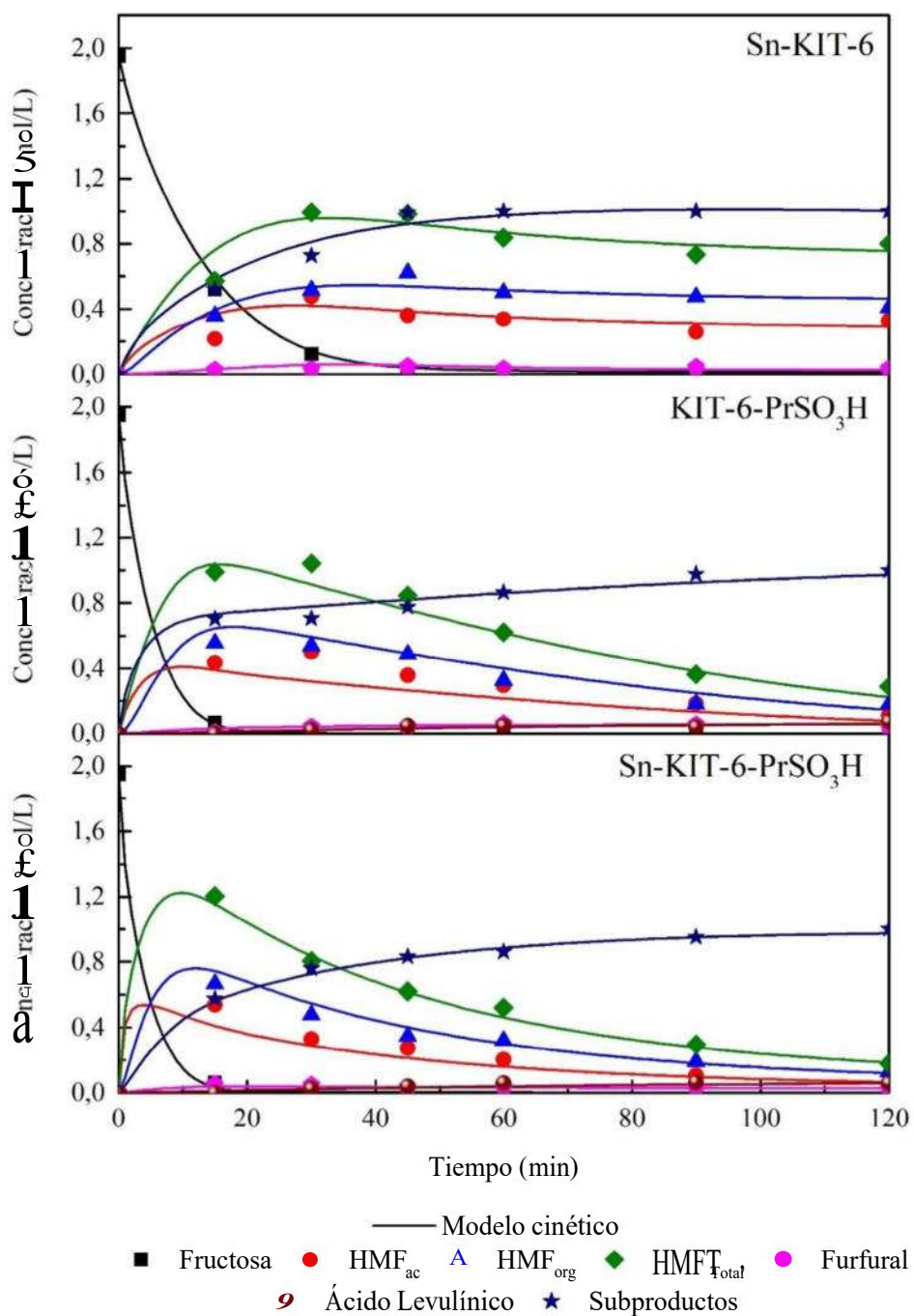


Figura 6. 3. Perfiles de concentración calculados y experimentales. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM.

Tabla 6. 1. Parámetros cinéticos y de transporte de masa para la conversión de fructosa.

Parámetro ($\text{mol/gcat}\cdot\text{s}$)	Sn-KIT-6	KIT-6- PrS03H	Sn-KIT-6- PrS03H	Sn-SBA-15	SBA-15- PrS03H	Sn-SBA-15- PrS03H
k_1	2.00×10^{-3}	5.30×10^{-3}	1.16×10^{-2}	5.47×10^3	6.63×10^{-5}	7.74×10^9
k_2	5.13×10^{-2}	1.42×10^{-3}	1.07×10^7	5.60×10^3	1.00×10^1	8.39×10^2
k_3	-	6.32×10^{-4}	1.25×10^{-4}	-	4.30×10^{-3}	4.76×10^{-3}
k_4	4.37×10^{-4}	-	-	5.92×10^{-4}	-	-
$k_{4'}$	-	1.78×10^{-7}	4.73×10^{-4}	-	7.64×10^{-3}	4.75×10^{-2}
$k_{4''}$	-	1.07×10^{-2}	3.33×10^{-2}	-	1.89×10^{-4}	6.41×10^{-4}
k_5	2.44×10^{-3}	2.24×10^4	8.33×10^3	3.70×10^{-5}	6.52×10^5	1.67×10^8
k_6	2.05×10^{-3}	3.04×10^{-3}	1.32×10^{-2}	1.07×10^{-3}	3.12×10^2	2.40×10^{-2}
k_7	3.28×10^{-2}	2.24×10^4	8.33×10^3	8.26×10^4	6.52×10^5	1.67×10^5
k_i/k_2	3.90×10^{-2}	3.74	1.09×10^{-5}	9.77×10^1	6.63×10^{-4}	9.22×10^{-8}
k_i/k_4	4.57	2.97×10^4	24.54	9.23	8.68×10^{-3}	1.63×10^{-7}
$k_m a C_s^{-1}$	7.43×10^{-2}	no	1.16	2.05×10^{-2}	1.77×10^{-1}	5.81×10^{-1}

6.3. Efecto del balance de sitios ácidos B/L sobre la conversión de fructosa

En busca de una tendencia en cuanto a la producción de HMF y el balance de sitios ácidos B/L, se determinó el *Turnover frequency* (TOF) para cada catalizador mediante la Ec. 5, los resultados se presentan en la Figura 6.4. Inicialmente, el TOF se incrementa conforme la relación B/L lo hace, presentando un máximo valor para el catalizador Sn-KIT-6-PrS03H (B/L = 20.2, TOF = 1.04 s^{-1}). El mecanismo de deshidratación de fructosa en sitios ácidos de Brønsted ha sido ampliamente estudiado en la literatura, una de las características principales es la tendencia a la protonación de la hexosa en su grupo -OH terciario, el cual inicia una secuencia de reacciones que favorecen la producción de HMF a través de un sistema conjugado de electrones π en el anillo de la furanosa (Yang et al., 2012). Por lo tanto, es de esperarse que el TOF se incremente conforme la concentración de sitios ácidos de Brønsted lo hace. Sin embargo, para los catalizadores con la mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted, KIT-6-PrS03H (B/L = 272.6, TOF = 0.17 s^{-1}) y SBA-15-PrS03H (B/L = 43.6, TOF = 0.66 s^{-1}), el TOF presenta un efecto inverso al observado en el resto de los catalizadores. La alta concentración de sitios ácidos de Brønsted origina el rápido consumo de HMF, dando lugar a la formación de AL y otros subproductos, lo que corresponde bien con lo observado en la Figura 4.8 para los catalizadores tipo Sn-SBA-15-PrS03H y en la Figura 6.3, donde se observa una rápida producción de AL en aquellos catalizadores funcionalizados con grupos

PrSOaH. Esto podría implicar que la formación de sitios ácidos de Lewis impacta directamente en la producción y consumo de HMF mediante el balanceo de sitios ácidos, donde las relaciones B/L moderadas como la presente en el catalizador Sn-KIT-6-PrSO₃H resultan favorables para la producción de HMF. Además, existen estudios computacionales basados en *DFT* que han demostrado que los sitios ácidos de Lewis promueven la formación de enlaces entre la fructosa y la superficie del catalizador y que además son responsables de la estabilización del intermediario durante el proceso de deshidratación de fructosa (In-noi et al., 2021). Esto podría sugerir un efecto sinérgico entre los sitios ácidos de Brónsted y de Lewis.

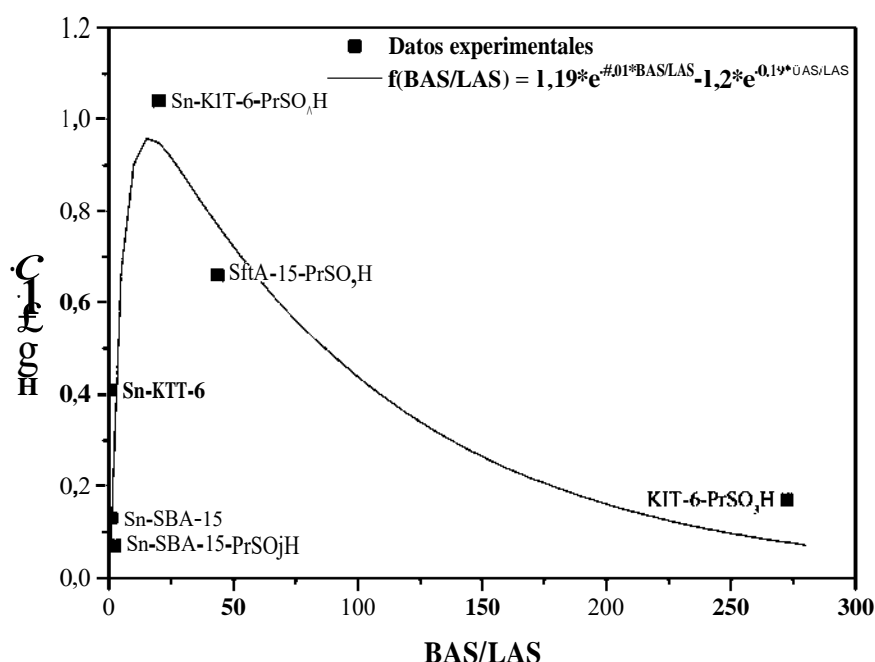


Figura 6. 4. TOF Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K y 700 RPM.

La Figura 6.5 presenta los resultados experimentales y calculados del rendimiento hacia HMF, FUR y AL a diferentes tiempos de reacción. Como era esperado, el rendimiento está relacionado con el balance B/L. Por ejemplo, el mayor rendimiento hacia HMF fue obtenido con el catalizador Sn-KIT-6-PrSO₃H y fue de 51.5 %. Vale la pena mencionar que la adición de estaño al material KIT-6 tuvo un efecto positivo en la producción de HMF. Este resultado debido a que el catalizador Sn-KIT-6 exhibió un mayor rendimiento hacia HMF a

bajos tiempos de reacción comparado con el catalizador KIT-6.

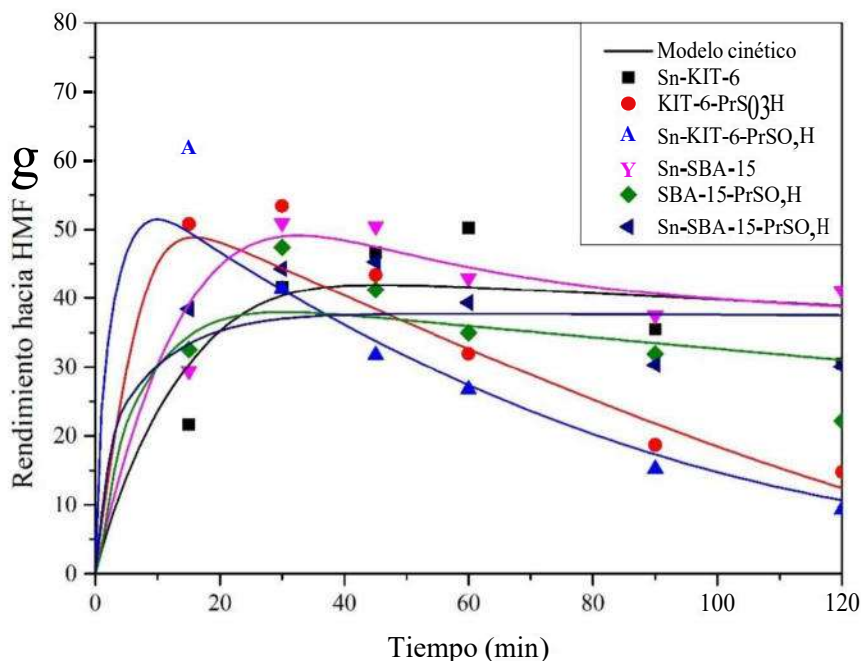


Figura 6. 5. Rendimiento experimental y calculado hacia (—) HMF, (- - -) FUR, y (.....) LA en función del tiempo de reacción. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K y 700 RPM.

En la Figura 6.6 se muestran los porcentajes de rendimiento hacia HMF como función de la conversión de fructosa. Las curvas representativas de los rendimientos logrados por los catalizadores Sn-KIT-6 y KIT-6-PrSCFH son similares cuando la conversión es baja, lo que concuerda con lo planteado previamente, donde se menciona que los sitios ácidos de Lewis del material Sn-KIT-6 son activos en la reacción de deshidratación de fructosa hacia HMF. No obstante, en comparación, el catalizador KIT-6-PrSCHH logra rendimientos mayores que este después del 60 % de conversión, lo que concuerda con la hipótesis de que las reacciones de deshidratación ocurren preferencialmente sobre sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, el material bifuncional Sn-KIT-6-PrSCFH es el que presenta los mayores rendimientos a bajas y altas conversiones, lo cual se atribuye a dos principales propiedades: (i) una relación B/L moderada de 20.2, con sitios ácidos de Brønsted y Lewis que contribuyen en la formación de HMF a partir de la deshidratación de fructosa y (ii) a la estructura tridimensional de simetría cúbica $Ia\bar{3}d$ bien ordenada de mesoporos interconectados que

limita la rehidratación de HMF hacia AL. Por otra parte, el Sn-SBA-15 exhibió mayores rendimientos en comparación con el catalizador Sn-KIT-6, posiblemente debido a su alta concentración de sitios ácidos de Brønsted (B/L = 0.95 y 0.3, respectivamente). Con respecto a los catalizadores SBA-15-PrSO₃H y Sn-SBA-15-PrSO₃H, sus rendimientos se mantuvieron bajos. El estudio de la distribución de productos con respecto del tiempo presentado en la Figura 6.3 demostró que, cuando se utilizan estos catalizadores, existe una rápida rehidratación de HMF dentro de su estructura hexagonal de mesoporos rectos. Además, el ajuste de los datos experimentales de acuerdo con el modelo propuesto reveló que, cuando se utilizan estos catalizadores, existe una rápida descomposición de HMF hacia otros subproductos (ξ₇, Tabla 6.1) en comparación con el resto.

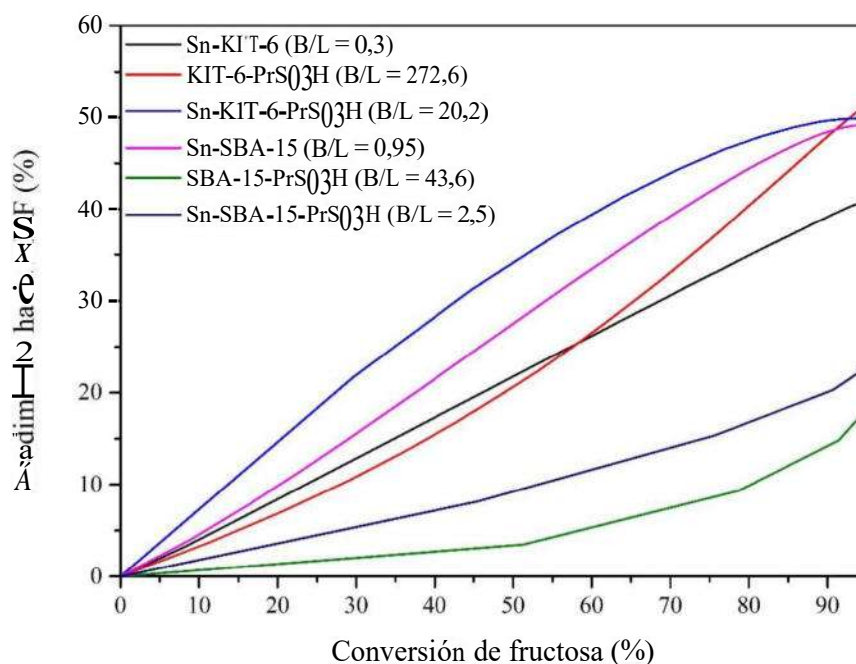


Figura 6. 6. Rendimiento hacia HMF calculado en función de la conversión. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 Ky 700 RPM.

6.4. Efecto del tipo de estructura porosa sobre la conversión de fructosa

En el Capítulo 5.7 se evidenció experimentalmente que la estructura de los materiales mesoporosos KIT-6 y SBA-15 tiene influencia sobre la actividad y rendimiento de los catalizadores. En las Figuras 4.8 y 5.11 se presentan los resultados de conversión de fructosa y rendimiento hacia HMF, furfural y ácido levulínico a las mismas condiciones de reacción. En general, los catalizadores tipo SBA-15 exhibieron mayor conversión de fructosa en comparación con los catalizadores tipo KIT-6, sin embargo, el rendimiento hacia HMF fue mayor en estos últimos, probablemente debido a la rápida hidratación de HMF dentro de la estructura hexagonal de mesoporos rectos de la SBA-15, ya que en la mezcla de productos resultante de los experimentos con estos catalizadores se detectó la presencia de ácido levulínico. Además, los perfiles de concentración de AL con respecto del tiempo mostrados en la Figura 6.3 revelaron que, a pesar de que el catalizador de estructura mesoporosa tridimensional, KIT-6-PrSChH, contiene una mayor concentración de sitios ácidos, la rehidratación de HMF se da con mayor rapidez sobre el catalizador de estructura bidimensional, SBA-15-PrS03H, lo cual sugiere que el tipo de estructura y geometría de los poros tiene una influencia directa sobre la generación y consumo de HMF, siendo los catalizadores tipo SBA-15 los que permite una mayor rehidratación hacia AL y descomposición hacia otros subproductos, reduciendo así el rendimiento hacia HMF (Fig. 6.5).

6.5. Estudio de reusabilidad

Para estudiar la reusabilidad de los catalizadores se tomó el material Sn-KIT-6-PrSCbH debido a que exhibió el rendimiento más alto en la producción de HMF. Esta propiedad se evaluó en tres ciclos consecutivos de reacción a 180° C por 15 min (Fig. 6.6). La conversión de fructosa no se vio significativamente afectada durante el segundo ciclo, sin embargo, después del tercero la conversión se redujo del 96.8 % al 92.4 %. El rendimiento hacia HMF, por su parte, disminuyó del 61.7 % al 53.5 % y 45.1 % después del segundo y tercer ciclo, respectivamente. Después del primer ciclo de reacción el furfural no fue detectado. Cuando la fructosa es deshidratada libera 3 moléculas de agua para dar lugar a la formación de HMF. De acuerdo con algunos reportes previos, estas moléculas podrían hidratar los sitios ácidos superficiales, lo que podría estar relacionado con la disminución en

la conversión de fructosa y rendimiento hacia HMF y furfural después de cada ciclo de reacción (Cabrera-Munguia, et al., 2018). En este proceso, los sitios ácidos de Lewis generados por la formación de especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ en coordinación tetraédrica dentro de la red de sílice del material podrían resultar polihidratadas dirigiendo a la formación de especies de estaño inactivas para esta reacción (Bermejo-Deval, Assary, et al., 2012; Dai et al., 2020).

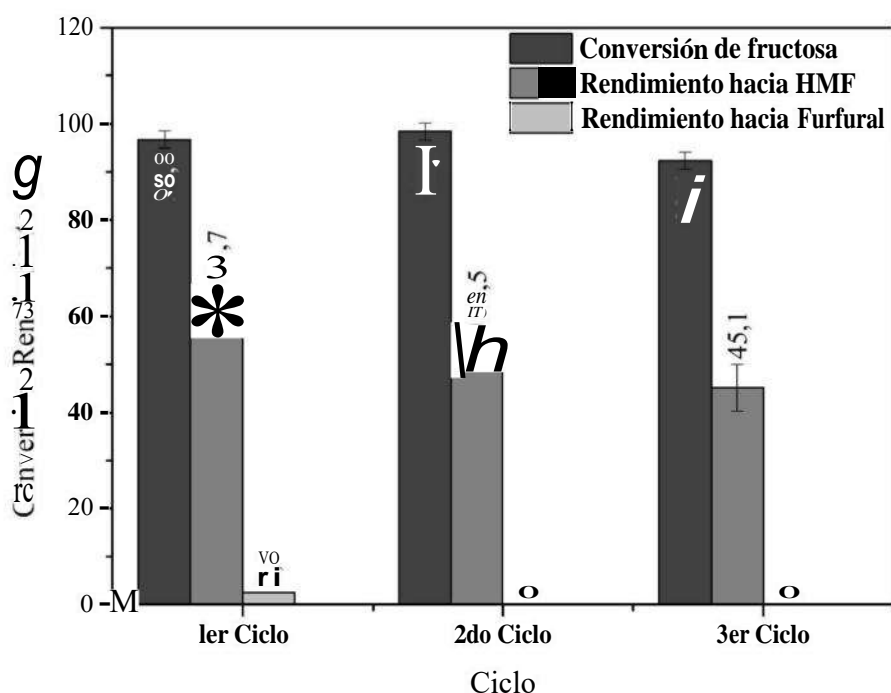


Figura 6. 7. Ciclos de reacción consecutivos para el catalizador Sn-KIT-6-PrSO₃H. Fase acuosa: 1.5 g de fructosa en 3.5 g de H₂O. Fase orgánica: MIBK:2-BuOH (7:3). Condiciones de reacción: 453 K, 15 min y 700 RPM.

Conclusiones

La síntesis hidrotérmica directa permitió incorporar de forma individual y simultánea especies de estaño y grupos propil sulfónicos dentro de la red de sílice de los materiales mesoporosos KIT-6 y SBA-15, preservando su estructura típica. El estaño se incorporó principalmente en forma de especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ tetraédrico, y en menor cantidad en forma de pequeñas partículas de SnO_2 adheridas a la superficie del sólido.

El material Sn-KIT-6, que involucra la necesidad de un co-surfactante (n-butanol) para la formación de su arreglo mesoporoso característico, presentó una mayor concentración sitios ácidos de Lewis en comparación con la concentración de sitios ácidos de Brønsted debido a la presencia de especies aisladas de $[\text{Sn}(\text{O})_4]$ y al efecto del n-butanol que limita la rapidez de hidrólisis de estas especies. El material Sn-SBA-15 presentó concentraciones de ambos tipos de sitios ácidos casi equivalentes debido a la ausencia del co-surfactante en el gel de síntesis. La funcionalización con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ favoreció la generación de sitios ácidos de Brønsted.

Se propusieron dos rutas de reacción para los experimentos catalíticos con fructosa basados en la naturaleza y la relación B/L de cada catalizador. La incorporación de Sn en los materiales KIT-6 y SBA-15 generó relaciones $B/L < 1$, dirigiendo a la conversión de fructosa en HMF y furfural a través de reacciones paralelas mientras la formación de AL se vio limitada. Los catalizadores funcionalizados con grupos propilsulfónicos KIT-6- PrSO_3H , Sn-KIT-6- PrSO_3H , SBA-15- PrSO_3H y Sn-SBA-15- PrSO_3H mostraron relaciones $B/L > 1$, favoreciendo la formación de HMF y su subsecuente descomposición hacia ácido levulínico y ácido fórmico, manteniendo la producción paralela de furfural. Además, se determinó que el tipo de estructura porosa del catalizador tiene influencia sobre la rehidratación de HMF hacia ácido levulínico, observándose una mayor producción en catalizadores con estructura bidimensional, como el SBA-15, en comparación con aquellos de estructura tridimensional, como el KIT-6. Como consecuencia, se obtuvieron mayores rendimientos en la formación de HMF en los catalizadores tipo Sn-KIT-6- PrSO_3H .

El catalizador Sn-KIT-6-PrSO₃H mostró el mayor rendimiento en la producción de HMF (TOF = 1.04 s⁻¹), con una relación B/L = 20.2, inferior a la del catalizador KIT-6-PrSO₃H (B/L = 272.6), lo cual es un indicativo del efecto positivo de la incorporación de estaño. El modelo de reacción propuesto fue adecuado para representar la conversión de fructosa bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.

Referencias

- Alfredsson, V., & Anderson, M. W. (1996). Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy. *Chemistry of Materials*, *S(5)*, 1141-1146. <https://doi.org/10.1021/cm950568k>
- Anet, E. F. L. J. (1964). 3-Deoxyglycosuloses (3-Deoxyglycosones) and the Degradation of Carbohydrates. *J. Adv. Carbohydr. Chem.*, *19*, 181-218.
- Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D., & Fomi, L. (1996). Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, *92(9)*, 1401. <https://doi.org/10.1039/ft9969201401>
- Basaldella, E. I., Legnoverde, M. S., Jiménez-Morales, I., Rodríguez-Castellón, E., Dalla Costa, B. O., & Querini, C. A. (2011). Preparation, characterization and catalytic activity towards green reactions of sulfonic functionalized SBA-15. *Adsorption*, *17*, 631-641.
- Bauer, G., & Kirchner, K. A. (2011). Well-Defined Bifunctional Iron Catalysts for the Hydrogenation of Ketones: Iron, the New Ruthenium. *Angew. Chem. Int. Ed*, *50*, 5798-5800.
- Bermejo-Deval, R., Assary, R. S., Nikolla, E., Moliner, M., Román-Leshkov, Y., Hwang, S.-J., Palsdottir, A., Silverman, D., Lobo, R. F., Curtiss, L. A., & Davis, M. E. (2012). Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. *PNAS*, *109*, 9727-9732.
- Bermejo-Deval, R., Gounder, R., & Davis, M. E. (2012). Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal.*, *2*, 2705-2713.
- Bicker, M., Kaiser, D., Ott, L., & Vogel, H. (2005). Dehydration of d-lructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. *J. of Supercritical Fluids*, *36*, 118-126.
- Binder, J. B., & Raines, R. T. (2009). Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 1979-1985.
- Boronat, M., Concepción, P., Corma, A., Renz, M., & Valencia, S. (2005). Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. *J. Catal.*, *234*, 111-118.
- Bozell, J. J., & Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—The US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem.*, *12*, 539-554.
- Brønsted, J. N. (1923). Einige Bemerkungen über den Begriff der Sauren und Basen. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, *42*, 28-718.
- Cabrera-Munguia, D. A., González, H., Gutiérrez-Alejandre, A., Rico, J. L., Huirache-Acuña, R., Maya-Yescas, R., & E. del Río, R. (2016). Heterogeneous acid conversion of a tricaprylin-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. *Catal. Today*, *282*, 195-203.



- Cabrera-Munguia, D. A., González, H., Tututi-Ríos, E., Guitierrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2018). Acid properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO₃H (M = Al, Ti) materials and their role on esterification of oleic acid. *J. Mater. Res.*, *33*, 3634-3645.
- Cabrera-Munguia, D. A., Tututi-Ríos, E., Guitierrez-Alejandre, A., Rico, J. L., & González, H. (2017). Reaction study for the esterification of oleic acid over M-SBA-15-SO₃H (M=Al, Ti) catalysts. *Energy Procedia*, *142*, 590-596.
- Cai, W., Chen, Q., Xuan, H., Li, C., Yu, H., Cui, L., Yu, Z., Zhang, S., & Qu, F. (2019). One-pot synthesis of lactic acid from cellulose over a sulfonated Sn-KIT6 catalyst. *Korean J. Chem. Eng.*, *36*, 513-521.
- Cano-Serrano, E., Campos-Martin, J. M., & Fierro, J. L. G. (2003). Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups. *Chem. Commun.*, 246-247.
- Chen, S.-Y., Mochizuki, T., Abe, Y., Toba, M., & Yoshimura, Y. (2014). Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, *148-149*, 344-356.
- Cheng, X., Feng, Q., Ma, D., Chen, H., Zeng, X., Xing, F., & Teng, J. (2021). Efficient catalytic production of levulinic acid over hydrothermally stable propyl sulfonic acid functionalized SBA-15 in γ -valerolactone-water system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9(4)*, 105747. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105747>
- Choundhary, V., Mushrif, S. H., Ho, C., Anderko, A., Noikolakis, V., Marinkovic, N. S., Frenker, A. I., Sandler, S. I., & Vlachos, D. G. (2013). Insights into the Interplay of Lewis and Bronsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 3997-4006.
- Crisci, A. J., Tucker, M. H., Dumesic, J. A., & Scott, S. L. (2010). Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. *Topics in Catalysis*, *53(15-18)*, 1185-1192. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9560-2>
- Dai, W., Lei, Q., Wu, G., Guan, N., Hunger, M., & Li, L. (2020). Spectroscopic Signature of Lewis Acidic Framework and Extraframework Sn Sites in Beta Zeolites. *ACS Catalysis*, *10(23)*, 14135-14146. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02356>
- Delgado, A. D., Alvarez-Contreras, L., Beltrán, K. A., Cárdenas, P. S., Leyva-Porras, C., & Aguilar-Elguezabal, A. (2020). Green synthesis of KIT-6 from water-glass as support for hydrodesulfurization catalysts, and its comparison with KIT-6 synthesized from TEOS. *Microporous and Mesoporous Materials*, *306*, 110436. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110436>
- Delidovich, I., Leonhard, K., & Palkovits, R. (2014a). Cellulose and hemicellulose valorisation: An integrated challenge of catalysis and reaction engineering. *Energy Environ. Sci.*, *7*, 2803-2830.
- Dijkmans, J., Gabriels, D., Dusselier, M., De Clippel, F., Vanelderen, P., Houthoofd, K., Malfliet, A., Pontikes, Y., & Seis, B. F. (2013). Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated β zeolites. *Green Chemistry*, *75(10)*, 2777. <https://doi.org/10.1039/c3gc41239c>
- Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, *141*, 347-354.
- Fang, Z., Smith, R. L., & Li, H. (Eds.). (2017). *Production of Biofuels and Chemicals with Bifunctional Catalysts* (Vol. 8). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-5137-1>



- Gates, B. C. (1992). *Catalytic chemistry*. Wiley.
- González, M. D., Cesteros, Y., Llorca, J., & Salagre, P. (2012). Boosted selectivity toward high glycerol tertiary butyl ethers by microwave-assisted sulfonic acid-functionalization of SBA-15 and beta zeolite. *Journal of Catalysis*, *290*, 202-209.
- Gopinath, S., Vinoth Kumar, P., Sahaya Murphin Kumar, P., Yasar Arafath, K. A., Sivanesan, S., & Baskaralingam, P. (2018). Cs-tungstosilicic acid/Zr-KIT-6 for esterification of oleic acid and transesterification of non-edible oils for green diesel production. *Fuel*, *234*, 824-835.
- Guillet-Nicolas, R., Ahmad, R., Cychosz, K. A., Kleitz, F., & Thommes, M. (2016). Insights into the pore structure of KIT-6 and SBA-15 ordered mesoporous silica – recent advances by combining physical adsorption with mercury porosimetry. *New J. Chem.*, *40*, 4351-4360.
- Gupta, K., Rai, R. K., & Singh, S. K. (2018). Metal Catalysts for the Efficient Transformation of Biomass-derived HMF and Furfural to Value Added Chemicals. *ChemCatChem*, *70*(11), Article 11. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701754>
- Gutiérrez, O. Y., Fuentes, G. A., Salcedo, C., & Klimova, T. (2006). SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Catal. Today*, *116*, 485-497.
- He, O., Zhang, Y., Wang, P., Liu, L., Wang, Q., Yang, N., Li, W., Champagne, P., & Yu, H. (2020). Experimental and Kinetic Study on the Production of Furfural and HMF from Glucose. *Catalysts*, *77*(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/catal11010011>
- Hlushkou, D., Svidrytski, A., & Tallarek, U. (2017). Tracer-Size-Dependent Pore Space Accessibility and Long-Time Diffusion Coefficient in Amorphous, Mesoporous Silica. *The Journal of Physical Chemistry C*, *727*(15), 8416-8426. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00264>
- Hochstrasser, J., Svidrytski, A., Holtzel, A., Priamushko, T., Kleitz, F., Wang, W., Kübel, C., & Tallarek, U. (2020). Morphology–transport relationships for SBA-15 and KIT-6 ordered mesoporous silicas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *22*(20), 11314-11326. <https://doi.org/10.1039/D0CP01861A>
- Hu, D., Zhang, M., Xu, H., Wang, Y., & Yan, K. (2021). Recent advance on the catalytic system for efficient production of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *147*, 111253. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111253>
- Huber, J. F. K., Alderlieste, E. T., Harren, H., & Poppe, H. (1973). Static and chromatographic measurement and correlation of liquid-liquid partition coefficients. *Analytical Chemistry*, *45*(8), 1337-1343. <https://doi.org/10.1021/ac60330a053>
- Impéror-Clerc, M., Davidson, P., & Davidson, A. (2000). Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, *122*, 11925-11933.
- In-noi, O., Daorattanachai, P., Rungnim, C., Prasitnok, K., Rungtaweevoranit, B., Faungnawakij, K., & Khemthong, P. (2021). Insight into Fructose Dehydration over Lewis Acid α - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Catalyst. *ChemNanoMat*, *7*(3), 292-298. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000634>
- Ivanova, R., Genova, L., Kovacheva, D., Atanasova, G., & Tsoncheva, T. (2016). Effect of porous structure on the formation of active sites in manganese hosted in ordered mesoporous silica catalysts for environmental protection. *Journal of Porous Materials*, *23*(4), 1005-1013. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0158-3>
- Kang, S. (2018a). From lignocellulosic biomass to levulinic acid_ A review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *23*.

- Kim, Tae-Wan, & Ryoo, Ryong. (2005). Design of Mesoporous Silica at Low Acid Concentrations in Triblock Copolymer-Butanol-Water Systems. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26(11), 1653-1668. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2005.26.11.1653>
- Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B., & Ryoo, R. (2005a). MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20), 7601-7610. <https://doi.org/10.1021/ja042601m>
- Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B., & Ryoo, R. (2005b). MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20), 7601-7610. <https://doi.org/10.1021/ja042601m>
- Kleitz, F., Hei Choi, S., & Ryoo, R. (2003a). Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. Electronic supplementary information (ESI) available: TEM images of mesoporous cubic silica and Pt networks, XRD patterns during formation of the cubic phase. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b306504a/>. *Chemical Communications*, 17, 2136. <https://doi.org/10.1039/b306504a>
- Kleitz, F., Solovyov, L. A., Anilkumar, G. M., Choi, S. H., & Ryoo, R. (2004). Transformation of highly ordered large pore silica mesophases (Fm3m, Im3m and p6mm) in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. *Chem. Commun.*, 13, 1536-1537. <https://doi.org/10.1039/B403903C>
- Kleitz, F., Yang, C.-M., & Thommes, M. (2007). Structural characterization and systematic gas adsorption studies on a series of novel ordered mesoporous silica materials with 3D cubic Ia-3d structure (KIT-6). *Recent Progress in Mesostructured Materials*, 165, 161-164.
- Kumaravel, S., Thiripuranthagan, S., Durai, M., Erusappan, E., & Vembuli, T. (2020). Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over Sn/Al-SBA-15 catalysts. *New Journal of Chemistry*, 44(20), 8209-8222. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01288B>
- Kumaresan, L., Prabhu, A., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2010). Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(6), 670-675. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.02.004>
- Leonard, R. H. (1956). Levulinic Acid as a Basic Chemical Raw Material. *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1330-1341.
- Lewis, G. N. (1923). *Valency and structure of atoms and molecules*. New York: Wiley.
- Li, H., Fang, Z., Smith Jr., R. L., & Yang, S. (2016). Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 55, 98-194.
- Li, H., Yang, S., Riisager, A., Pandey, A., Sangwan, R. S., & Saravanamurugan, S. (2016). Zeolite and zeotype-catalysed transformations of biofuranic compounds. *Green Chem.*, 18, 5701-5735.
- Li, W., Xu, K., Xu, L., Hu, J., Ma, F., & Guo, Y. (2010). Preparation of highly ordered mesoporous AlSBA-15-SO₃H hybrid material for the catalytic synthesis of chalcone under solvent-free condition. *Applied Surface Science*, 256, 3183-3190.

- Li, X., Xu, R., Yang, L., Nie, S., Liu, D., Liu, Y., & Si, C. (2019). Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. *Industrial Crops and Products*, *130*, 184-197. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.082>
- Liang, C., Wei, M.-C., Tseng, H.-H., & Shu, E.-C. (2013). Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. *Chemical Engineering Journal*, *223*, 785-794.
- Lichtenthaler, F. W., & Peters, S. (2004). Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *C.R. Chimie*, *7*, 65-90.
- Lima, J. P. V., Campos, P. T. A., Paiva, M. F., Linares, J. I., Dias, S. C. L., & Dias, J. A. (2021). Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural: Effects of Acidity and Porosity of Different Catalysts in the Conversion, Selectivity, and Yield. *Chemistry*, *3*(4), 1189-1202. <https://doi.org/10.3390/chemistry3040087>
- Lin, Y.-C., Chang, C.-C., Sung, K.-H., Lee, L., & Cheng, S. (2018). Importance of solvents in preparing highly active Ti-SBA-15 catalysts by grafting method. *Microporous and Mesoporous Materials*, *272*, 276-285. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.046>
- Liu, Y., Liu, X., Li, M., Meng, Y., Li, J., Zhang, Z., & Zhang, H. (2021). Recyclable Zr/Hf-Containing Acid-Base Bifunctional Catalysts for Hydrogen Transfer Upgrading of Biofurans: A Review. *Frontiers in Chemistry*, *9*, 21.
- Lorenti, J. P., Scolari, E., Albuquerque, E. M., Fraga, M. A., & Gallo, J. M. R. (2019). Tailoring Sn-SBA-15 properties for catalytic isomerization of glucose. *Applied Catalysis A: General*, *581*, 37-42.
- Lowry, T. M. (1923). The uniqueness of hydrogen. *J. Soc. Chem. Ind.*, *42*, 7-43.
- Lualdi, M., Di Carlo, G., Logdberg, S., Jaras, S., Boutonnet, M., La Parola, V., Liotta, L. F., Ingo, G. M., & Venezia, A. M. (2012). Effect of Ti and Al addition via direct synthesis to SBA-15 as support for cobalt based Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *443-444*, 76-86.
- Marianou, A. A., Michailof, C. M., Pineda, A., Ilipoulou, E. F., Triantafyllidis, K. S., & Lappas, A. A. (2018). Effect of Lewis and Bronsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. *Applied Catalysis A: General*, *555*, 75-87.
- Megias-Sayago, C., Navarro-Jaén, S., Drault, F., & Ivanova, S. (2021). Recent Advances in the Bronsted/Lewis Acid Catalyzed Conversion of Glucose to HMF and Lactic Acid: Pathways toward Bio-Based Plastics. *Catalysts*, *77*(11), 1395. <https://doi.org/10.3390/cata11111395>
- Meng, Q., Liu, J., Xiong, G., Li, X., Liu, L., & Guo, H. (2019). The synthesis of hierarchical Sn-Beta zeolite via aerosol-assisted hydrothermal method combined with a mild base treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, *287*, 85-92.
- Moreau, C., Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ros, P., & Avignon, G. (1996). Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. *Applied Catalysis A: General*, *145*, 211-224.
- Morrow, B. A., & Cody, I. A. (1976). Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces. 5. Lewis Acid Sites on Dehydroxylated Silica. *The Journal of Physical Chemistry*, *80*, 1995-1998.
- Mukherjee, A., Dumont, M.-J., & Raghavan, V. (2014). Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 1-41.

- Najafi Chermahini, A., Andisheh, N., & Teimouri, A. (2018). KIT-6-anchored sulfonic acid groups as a heterogeneous solid acid catalyst for the synthesis of aryl tetrazoles. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 75(4), 831-838. <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1282-y>
- Pagán-Torres, Y. J., Wang, T., R. Gallo, J. M., Shanks, B. H., & Dumesic, J. A. (2012). Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Bronsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. *ACS Catal.*, 2, 930-934.
- Rajalakshmi, R., Maheswari, R., & Ramanathan, A. (2016). Characterization and activity of novel tin incorporated ordered cubic mesoporous silicate, Sn-KIT-6. *Materials Research Bulletin*, 75, 224-229.
- Ramanathan, A., Maheswari, R., Barich, D. H., & Subramaniam, B. (2014). Niobium incorporated mesoporous silicate, Nb-KIT-6: Synthesis and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 190, 240-247. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.019>
- Roessner, F., & Roland, U. (1996). Hydrogen spillover in bifunctional catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 112, 401-412.
- Rojas Punzo, A. A. (2020). *Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Sn-SBA-15 para la generación de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N., & Dumesic, J. A. (2006). Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. *Science*, 312(5782), 1933-1937. <https://doi.org/10.1126/science.1126337>
- Santhanaraj, D., Suresh, C., Selvamani, A., & Shanthi, K. (2019). A comparison study between V-SBA-15 and V-KIT-6 catalysts for selective oxidation of diphenylmethane. *New Journal of Chemistry*, 43(29), 11554-11563. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02007A>
- Shah, P., Ramaswamy, A. V., Lazar, K., & Ramaswamy, V. (2007). Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 210-226.
- Solis Maldonado, C., Rivera De la Rosa, J., Lucio-Ortiz, C. J., Valente, J. S., & Castaldi, M. J. (2017). Synthesis and characterization of functionalized alumina catalysts with thiol and sulfonic groups and their performance in producing 5-hydroxymethylfurfural from fructose. *Fuel*, 198, 134-144. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.004>
- Sory Léon, C. I., Song, D., Su, F., An, S., Liu, H., Gao, J., Guo, Y., & Leng, J. (2015). Propylsulfonic acid and methyl bifunctionalized Ti-SBA-15 silica as an efficient heterogeneous acid catalyst for esterification and transesterification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204, 218-225.
- Tanabe, K., & Yamaguchi, T. (1994). Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. *Catal. Today*, 20, 185-198.
- Tasi, G., Pálinkó, L., Molnár, Á., & Hannus, I. (2003). Molecular shape, dimensions, and shape selective catalysis. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 666-667, 69-77.
- Teketel, S., Lundegaard, L. F., Skistad, W., Chavan, S. M., Olsbye, U., Lullerud, K. P., Beato, P., & Svelle, S. (2015). Morphology-induced shape selectivity in zeolite catalysis. *Journal of Catalysis*, 327, 22-32.



- Tempelman, C., Jacobs, U., Hut, T., de Pina, E. P., van Munster, M., Cherkasov, N., & Degirmenci, V. (2019). Sn exchanged acidic ion exchange resin for the stable and continuous production of 5-HMF from glucose at low temperature. *Applied Catalysis A: General*, *588*, 117267.
- Tran, T. T. V., Kongparakul, S., Kamjanakom, S., Reubroycharoen, P., Guan, G., Chanlek, N., & Samart, C. (2020). Selective production of green solvent (isoamyl acetate) from fusel oil using a sulfonic acid-functionalized KIT-6 catalyst. *Molecular Catalysis*, *484*, 110724. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110724>
- Tututi-Ríos, E., González, H., Cabrera-Munguía, D. A., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2021). Acid properties of Sn-SBA-15 and Sn-SBA-15-PrSO₃H materials and their role on the esterification of oleic acid. *Catalysis Today*, *370*, 235-246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.008>
- Tututi-Ríos, E., González, H., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2024). Conversion of fructose over mesoporous Sn-KIT-6-PrSO₃H catalysts: Impact of the Bronsted/Lewis acid sites molar ratio on the main reaction pathways. *Microporous and Mesoporous Materials*, *370*, 113051. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113051>
- Udaya, V., Rao, S., & Gormley, R. J. (1990). Bifunctional Catalysis in Syngas Conversions. *Catal. Today*, *6*, 207-234.
- van Putten, R.-J., van der Waal, J. C., de Jong, C., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., & de Vries, J. G. (2013a). Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chem. Rev.*, *113*, 1499-1597.
- Vi Tran, T. T., Kongparakul, S., Kamjanakom, S., Reubroycharoen, P., Guan, G., Chanlek, N., & Samart, C. (2019). Selective production of green solvent (isoamyl acetate) from fusel oil using a sulfonic acid-functionalized KIT-6 catalyst. *Molecular Catalysis*.
- Wang, H., Zhu, C., Li, D., Liu, Q., Tan, J., Wang, C., Cai, C., & Ma, L. (2019). Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2, 5-dimethylfuran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *103*, 227-247.
- Wang, L., Guo, H., Xie, Q., Wang, J., Hou, B., Jia, L., Cui, J., & Li, D. (2019). Conversion of fructose into furfural or 5-hydroxymethylfurfural over HY zeolites selectively in γ -butyrolactone. *Applied Catalysis A: General*, *572*, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.023>
- Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., Zhang, C., & Ru, H. (2014). Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous and Mesoporous Materials*, *194*, 167-173.
- Werpy, T., & Petersen, G. (2004). *Top Value Added Chemicals from Biomass Vol. 1-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas* (NREL/TP-510-35523; Número NREL/TP-510-35523). National Renewable Energy Laboratory: Golden.
- Yang, G., Evgeny A. Pidko, & Hensen, E. J. M. (2012). Mechanism of Bronsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates. *Journal of Catalysis*, *295*, 122-132.
- Yang, G., & Xiuwen, H. (2012). Lewis and Bronsted acidic sites in M⁴⁺-doped zeolites (M = Ti, Zr, Ge, Sn, Pb) as well as interactions with probe molecules: A DFT study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *363-364*, 371-379.
- Yu, I. K. M., & Tsang, D. C. W. (2017). Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresource Technology*, *238*, 716-732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>

- Yu, I. K. M., Tsang, D. C. W., Yip, A. C. K., Chen, S. S., Ok, Y. S., & Poon, C. S. (2016). Valorization of food waste into hydroxymethylfurfural: Dual role of metal ions in successive conversion steps. *Bioresource Technology*, *219*, 338-347. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.002>
- Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-Sagheer, F. A., & Pasupulety, L. (2001). In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *190*(3), 261-274. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00690-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00690-2)
- Zhang, P., Wu, H., Fan, M., Sun, W., Jiang, P., & Dong, Y. (2019). Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production. *Fuel*, *235*, 426-432.
- Zhang, Y., Hidajat, K., & Ray, A. K. (2004). Optimal design and operation of SMB bioreactor: Production of high fructose syrup by isomerization of glucose. *Biochemical Engineering Journal*, *27*, 111-121.
- Zhou, B., Li, C. Y., Qi, N., Jiang, M., Wang, B., & Chen, Z. Q. (2018). Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as a nondestructive probe. *Applied Surface Science*, *450*, 31-37.
- Zhu, Y., Song, K., Xu, X., He, J., & Guo, J. (2022). Effective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose over a Highly Active Sulfonic Acid Functionalized SBA-15 Catalyst. *Catalysts*, *12*(9), 984. <https://doi.org/10.3390/catal12090984>
- Ziarani, G. M., Lashgari, N., & Badiei, A. (2015). Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO₃H) as solid acid catalyst in organic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *397*, 166-191.

Código para la solución del modelo cinético en Matlab

Código A.1. Planteamiento de las ecuaciones diferenciales que se van a resolver. Balances de masa y ecuaciones de velocidad.

```
function dxdt = SLHHW2substrate(t, x, p)
```

```

k1 = p(1);
k2 = p(2);
k3 = p(3);
k4 = p(4);
k5 = p(5);
k6 = p(6);
k7 = p(7);
K1 = p(8);
K2 = p(9);
K3 = p(10);
K4 = p(11);
K5 = p(12);
K6 = p(13);
K7 = p(14);
K8 = p(15);
K9 = p(16);
K10 = p(17);
K11 = p(18);
K12 = p(19);
K13 = p(20);
K14 = p(21);
K1B = p(22);
K16 = p(23);
K17 = p(24);
K18 = p(25);
km = p(26);
K19 = p(27);
K20 = p(28);
K21 = p(29);
K22 = p(30);
K23 = p(31);
k8 = p(32);
K24 = p(33);
K2B = p(34);
K26 = p(35);

%MODELO NUEVO
r1 = k1 .* ( x(1) - K1 .* x(2) ) ./ ( 1 + K2 .* x(1) + K3 .* x(2) ); %F -> HMF
r2 = k2 .* ( x(2) - K4 .* x(3) ) ./ ( 1 + K5 .* x(2) + K6 .* x(3) ); %HMF -> H
r3 = k3 .* ( x(2) - K7 .* x(3) .* x(4) ) ./ ( 1 + K8 .* x(2) + K9 .* x(3) + K23 .* x(4) ) ^ 2; %HMF -> AL + H
% r4 = k4 .* ( x(1) - K10 .* x(4) .* x(5) ) ./ ( 1 + K11 .* x(1) + K12 .* x(4) + K22 .* x(5) ) ^ 2; %F -> X + H
% rB = kB .* ( x(4) - K13 .* x(7) ) ./ ( 1 + K14 .* x(4) + K1B .* x(7) ); %X -> FUR
r4 = k4 .* ( x(1) - K13 .* x(4) ) ./ ( 1 + K14 .* x(1) + K1B .* x(4) ); %F -> I
rB = kB .* ( x(4) - K10 .* x(5) .* x(7) ) ./ ( 1 + K11 .* x(4) + K12 .* x(5) + K22 .* x(7) ) ^ 2; %I -> FUR + H

```

```
r6 = k6 .* ( x(1) - K16 .* x(5) ) ./ ( 1 + K17 .* x(1) + K18 .* x(5) ); %F -> H
r7 = k7 .* ( x(6) - K19 .* x(5) ) ./ ( 1 + K20 .* x(6) + K21 .* x(5) ); %HMForg -> H
r8 = k8 .* ( x(7) - K24 .* x(5) ) ./ ( 1 + K25 .* x(7) + K26 .* x(5) ); %FUR -> H
RHMF = km *(0.852 * x(2) - x(6));
```

```
dxdt = zeros(6,1);
dxdt(1) = - r1 - r4 - r6; % Fructosa
dxdt(2) = r1 - r2 - r3 - RHMF; % HMF
dxdt(3) = r3; %AL
dxdt(4) = r4 - r5; % I
dxdt(5) = r2 + r3 + r5 + r8 + r6 + r7; % H
dxdt(6) = RHMF - r7; % HMF org Cambié el valor de kp
dxdt(7) = r5 - r8; %FUR
```

```
end
```

Código A.2. Función objetivo.

```
function obj = SLHHW2objective(p)
```

```
FO = 1.94978185922441;
HMFO = 0;
ALO = 0;
BPO = 0;
FURO = 0;
HMFOorg = 0;
XO = 0;
```

```
ts = 0:0.1:120;
```

```
[t, x] = ode45(@ (t, x)SLHHW2substrate(t, x, p), ts, [FO HMFO ALO XO BPO HMFOorg FURO]);
```

```
x = real(x);
```

```
Fs = 1 .* exp(-0.599455242974942 .* ts) + 0.949781758654174 .* exp(-1 .* ts);
Fs = Fs';
HMFs = 0.91654033135458 .* exp(-0.0211961175543123 .* ts) - 0.918096775522239 .* exp(-0.0576200813074557 .* ts);
HMFs = HMFs';
ALs = 0.036045361 .* exp(0.005516786 .* ts) - 0.041083807 .* exp(- 0.026872356 .* ts);
ALs = ALs';
FURs = - 1 .* exp(- 0.014495257 .* ts) + 0.994277193 .* exp(- 0.012399316 .* ts);
FURs = FURs';
%BPs = 0.663707394 .* exp(0.003774296 .* ts) - 0.662968922 .* exp(- 1 .* ts);
BPs = 0.980796833 .* exp(0.000278388 .* ts) - 0.976732898 .* exp(- 0.233506969 .* ts);
BPs = BPs';
HMForgs = -0.932668957926706 .* exp(-0.0471583962972434 .* ts) + 0.985290953407439 .* exp(- 0.016536943 .* ts);
HMForgs = HMForgs';
```

```
A = (x(:, 1) - Fs) .^ 2;
As = sum(A)
```

```
B = (x(:, 2) - HMFs) .^ 2;
Bs = sum(B)
```

```
C = (x(:, 7) - FURs) .^ 2;
Cs = sum(C)
```

```
D = (x(:, 6) - HMForgs) .^ 2;
Ds = sum(D)
```

```
E = (x(:, 5) - BPs) A 2;
Es = sum(E)

G = (x(:, 3) - ALs) .^ 2;
Gs = sum(G)

obj = As + Bs + Cs + Ds + Es + Gs;
end
```

Código A.3. Elección del algoritmo de solución.

```
KI= 0.33375;
k2= 0.080829;
k3= 0.014627;
k4= 0.016255;
k5= 1;
k6= 0.23356;
k7= 1.6148e-08;
k8= 0.37419;
KI= 8.1656e-10;
K2= 1.6349;
K3= 8.7589e-07;
K4= 2.7147e-09;
K5= 5;
K6= 4.3984e-07;
K7= 0;
K8= 5;
K9= 5.0216e-05;
K10= 5;
KII= 5;
K12= 5;
K13= 5;
K14= 2.603e-05;
K15= 1.9792e-05;
K16= 1.7648e-08;
K17= 0;
K18= 5;
K19= 0.071937;
K20= 4.9753;
K21= 0.76579;
K22= 7.2931e-07;
K23= 0;
K24= 0.071312;
K25= 1.6615e-08;
K26= 0;
km= 5;

p0 = [KI; k2; k3; k4; k5; k6; k7; KI; K2; K3; K4; K5; K6; K7; K8; K9; K10; KII; K12; K13; K14; K15; K16; K17; K18;
km; K19; K20; K21; K22; K23; k8; K24; K25; K26];
lb = [0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];
ub = [1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1];

fun = @SLHHW2objective;

%options = optimoptions('gamultiobj7PlotFcn', @gplotpareto);
%[p, fval, exitflag, output] = gamultiobj(fun, 31, [], [], [], [], lb, ub);
[p, fval] = fmincon(fun, p0, [], [], [], [], lb, ub);
%p, fval] = particleswarm(fun, 35, lb, ub);
%p, fval] = fminunc(fun, p0);
```

```
%[p, fval] = ga(fun, 13);
%p, fval] = fminsearch(fun, p0);
```

```
k1 = p(1);
k2 = p(2);
k3 = p(3);
k4 = p(4);
k5 = p(5);
k6 = p(6);
k7 = p(7);
K1 = p(8);
K2 = p(9);
K3 = p(10);
K4 = p(11);
K5 = p(12);
K6 = p(13);
K7 = p(14);
K8 = p(15);
K9 = p(16);
K10 = p(17);
K11 = p(18);
K12 = p(19);
K13 = p(20);
K14 = p(21);
K15 = p(22);
K16 = p(23);
K17 = p(24);
K18 = p(25);
km = p(26);
K19 = p(27);
K20 = p(28);
K21 = p(29);
K22 = p(30);
K23 = p(31);
k8 = p(32);
K24 = p(33);
K25 = p(34);
K26 = p(35);
```

```
disp(['k1: ' num2str(k1)])
disp(['k2: ' num2str(k2)])
disp(['k3: ' num2str(k3)])
disp(['k4: ' num2str(k4)])
disp(['k5: ' num2str(k5)])
disp(['k6: ' num2str(k6)])
disp(['k7: ' num2str(k7)])
disp(['k8: ' num2str(k8)])
disp(['K1: ' num2str(K1)])
disp(['K2: ' num2str(K2)])
disp(['K3: ' num2str(K3)])
disp(['K4: ' num2str(K4)])
disp(['K5: ' num2str(K5)])
disp(['K6: ' num2str(K6)])
disp(['K7: ' num2str(K7)])
disp(['K8: ' num2str(K8)])
disp(['K9: ' num2str(K9)])
disp(['K10: ' num2str(K10)])
disp(['K11: ' num2str(K11)])
disp(['K12: ' num2str(K12)])
```

```

disp(['K13: ' num2str(K13)])
disp(['K14: ' num2str(K14)])
disp(['K15: ' num2str(K15)])
disp(['K16: ' num2str(K16)])
disp(['K17: ' num2str(K17)])
disp(['K18: ' num2str(K18)])
disp(['K19: ' num2str(K19)])
disp(['K20: ' num2str(K20)])
disp(['K21: ' num2str(K21)])
disp(['K22: ' num2str(K22)])
disp(['K23: ' num2str(K23)])
disp(['K24: ' num2str(K24)])
disp(['K25: ' num2str(K25)])
disp(['K26: ' num2str(K26)])
disp(['km: ' num2str(km)])

p = [k1; k2; k3; k4; k5; k6; k7; K1; K2; K3; K4; K5; K6; K7; K8; K9; K10; K11; K12; K13; K14; K15; K16; K17; K18; km; K19;
K20; K21; K22; K23; k8; K24; K25; K26];
ts = 0:0.1:120;
FO = 1.94978185922441;
HMFO = 0;
ALO = 0;
BPO = 0;
FURO = 0;
FIMFOorg = 0;
XO = 0;

[t, x] = ode45(@(t, x)SLHHW2substrate(t, x, p), ts, [FO HMFO ALO XO BPO HMFOorg FURO]);

Fs = - 0.050218141 .* exp(- 2 .* ts) + 2 .* exp(- 0.224638828 .* ts);
Fs = Fs';
HMFs = 0.927365788 .* exp(- 0.018329974 .* ts) - 0.928961937 .* exp(- 0.085706762 .* ts);
HMFs = HMFs';
ALs = 0.036045361 .* exp(0.005516786 .* ts) - 0.041083807 .* exp(- 0.026872356 .* ts);
ALs = ALs';
FURs = - 1 .* exp(- 0.014495257 .* ts) + 0.994277193 .* exp(- 0.012399316 .* ts);
FURs = FURs';
%BPs = 0.663707394 .* exp(0.003774296 .* ts) - 0.662968922 .* exp(- 1 .* ts);
BPs = 0.980796833 .* exp(0.000278388 .* ts) - 0.976732898 .* exp(- 0.233506969 .* ts);
BPs = BPs';
HMForgs = - 0.964355867 .* exp(- 0.106303274 .* ts) + 0.964223203 .* exp(- 0.016536943 .* ts);
HMForgs = HMForgs';

x = real(x);

plot(ts, x(:, 1), ts, Fs, 'o', ts, x(:, 2), ts, HMFs, 'o', ts, x(:, 7), ts, FURs, 'o', ts, x(:, 5), ts, BPs, 'o', ts, x(:, 6), ts, HMForgs, 'o', ts,
x(:, 3), ts, ALs, 'o', ts, x(:, 4))
legend('F','Fs','HMF','HMFs','FUR','FURs','BP','BPs','HMForg','HMForgs','AL','ALs','X')

```

Constantes de equilibrio

Tabla B. 1 Constantes de equilibrio calculadas

Constantes de equilibrio (Adimensional)	Catalizador			
	KIT-6	Sn-KIT-6	KIT-6-PrSO ₃ H	Sn-KIT-6-PrSO ₃ H
K ₁	6.54 x 10 ²	4.14 x 10 ²	2.62 x 10 ³	5.63
K ₂	2.74	1.68	1.69	7.30 x 10 ⁻⁸
K ₃	2.81	0.31	0.35	10
K ₄	4.02	77.41	4.79 x 10 ²	-*
K ₅	3.62	4.30	9.53	0.00
K ₆	3.61	2.25	4.40 x 10 ⁻²	3.49
K ₇	-	-	5.19 x 10 ³	-*
K _g	-	-	0.00	0.00
K ₉	-	-	5.00	0.00
K ₁₀	-	-	1.10	0.00
K _n	-*	0.24	-	-
K ₁₂	3.81	4.45	-	-
K ₁₃	3.66	2.64	-	-
K ₁₄	2.86	0.52	-	-
K ₁₅	-	-	3.70	0.10
K ₁₆	-	-	0.77	6.35 x 10 ⁻⁷
K ₁₇	-	-	0.28	10
K ₁₈	-	-	9.79	1.30
K ₁₉	-	-	0.20	1.49 x 10 ⁻⁴
K ₂₀	-	-	7.71	0.00
K ₂₁	-	-	0.76	5.00
K ₂₂	4.71 x 10 ⁻²	7.61	3.37	10.32
K ₂₃	1.73	3.76	5.70 x 10 ⁻²	6.82 x 10 ⁻⁴
K ₂₄	3.00	3.65	1.41 x 10 ⁻²	5.00
K ₂₅	3.63 x 10 ⁻⁴	2.63 x 10 ²	1.45 x 10 ³	-*
K ₂₆	1.37	0.52	9.04 x 10 ⁻²	10
K ₂₇	3.21	4.44	1.66	2.18 x 10 ⁻⁸
K ₂₈	0.52	1.25	43.1	-*
K ₂₉	1.69	0.91	0.74	1.65 x 10 ⁻⁷
K ₃₀	3.77	1.52	0.17	10

* Los datos que no aparecen en la table es porque sus valores son despreciables.