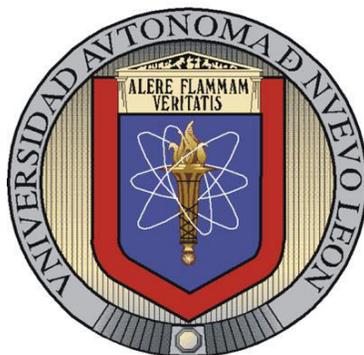


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIMETÁLICOS Pd-Ru Y Pt-Ru SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ Y
ZEOLITA FAUJASITA PARA LA OBTENCIÓN CATALÍTICA DE
PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE HMF EN UN
REACTOR TRIFÁSICO DE PLACAS PARALELAS**

**PRESENTADA POR:
HÉCTOR FABIO PÉREZ BUSTOS**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

ENERO 2019

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd-
Ru Y Pt-Ru SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ Y ZEOLITA FAUJASITA PARA LA
OBTENCIÓN CATALÍTICA DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A
PARTIR DE HMF EN UN REACTOR TRIFÁSICO DE PLACAS PARALELAS**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Presidente

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Secretario

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla
Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios por su infinito amor, por todas las bendiciones puestas en mi camino y por guiar cada uno de mis pasos en la dirección correcta.

A mis padres y hermanos por el constante apoyo y amor que han tenido hacia a mí. Han sido los pilares fundamentales de mi vida y su ejemplo es un motivo gigantesco de orgullo para mí.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ciencias Químicas por brindar los elementos necesarios para llevar a buen término el desarrollo del proyecto y de mis estudios. También por promover el buen nombre y el trabajo de todos los que hacemos parte de esta maravillosa institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México por su valioso apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz por su excelente trabajo, dedicación, acompañamiento y comprensión durante todo el desarrollo de esta investigación y por supuesto también, en mi maravillosa estadía en México.

Al Dr. Javier Rivera de la Rosa, Dr. David Alejandro de Haro del Río, Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla y Dr. Ladislao Sandoval Rangel por sus valiosos aportes técnicos, académicos y personales, los cuales fueron claves para la satisfactoria conclusión de este proyecto.

A todos los profesores que tuve en el posgrado en Ciencias Químicas, los cuales aportaron conocimientos y herramientas muy valiosas, no solo en mi formación profesional, si no también personal.

A Naty, José Luis y Diego, no solo por ser mis compañeros y amigos en todo este proceso que iniciamos juntos, sino también por todo el apoyo que me manifestaron.

A todos mis compañeros de generación y del posgrado por tantos momentos amenos y aprendizajes que compartimos juntos.

A este maravilloso país llamado México por la grandiosa oportunidad de permitirme estudiar mi posgrado en sus tierras y a cada uno de los mexicanos que me demostraron lo grande y hermoso que es este país.

A todos.... ¡Gracias totales!

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	iii
TABLA DE CONTENIDO.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SIMBOLOS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
PROLOGO.....	xiii
RESUMEN.....	xiv

Contenido

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2	8
ANTECEDENTES	8
2.1.1. Catálisis homogénea	9
2.1.2. Catálisis heterogénea	10
2.1.3. Catalizadores metálicos soportados	10
2.1.4. γ -Alúmina como soporte de catalizadores metálicos	12
2.1.5. Zeolita como soporte de catalizadores metálicos.....	12
2.1.6. Producción de compuestos de valor agregado a partir de HMF	14
2.1.7. Fuentes de hidrógeno en la reacción de hidrogenación de HMF	15
2.1.8. Configuraciones de reactores catalíticos continuos.....	16
CAPÍTULO 3	18
HIPÓTESIS	18
CAPÍTULO 4	19
OBJETIVOS	19
4.1. Objetivo general	19
4.2. Objetivos específicos	19
CAPÍTULO 5	20
METODOLOGÍA	20
5.1. Síntesis de soporte: Zeolita FAU	20
5.2. Síntesis de Catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ-alúmina y zeolita FAU	22
5.3. Caracterización de catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ-alúmina y zeolita FAU	23
5.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	24
5.3.2. Análisis térmico diferencial (DTA) y termo gravimétrico (TGA).....	25
5.3.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	26
5.3.4. Fisisorción de N ₂	26
5.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energía de dispersión de rayos x (EDX).....	27
5.3.6. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	28
5.3.7. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)	29
5.3.8. Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES)	29
5.3.9. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	30
5.3.10. Espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS).....	31
5.4. Construcción de reactor continuo trifásico y de placas paralelas	32
5.5. Evaluación de la actividad catalítica	33
5.5.1. Actividad catalítica en reactor por lotes	34
5.5.1.1. Evaluación de la fuente de hidrógeno y co catalizador.....	35
5.5.1.2. Evaluación de los catalizadores	35
5.5.1.3. Evaluación cinética.....	36

5.5.1.4.	Estudio de re uso de catalizador	37
5.5.2.	Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas	37
CAPÍTULO 6	39
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
6.1. Caracterización de soportes y catalizadores bimetálicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ-Al₂O₃ y zeolita FAU	39
6.1.1.	Difracción de rayos x (XRD).....	39
6.1.2.	Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA).....	44
6.1.3.	Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	46
6.1.4.	Fisisorción de N ₂	51
6.1.5.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energía de dispersión de rayos x (EDX).....	57
6.1.6.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	60
6.1.7.	Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)	63
6.1.8.	Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	65
6.1.9.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	67
6.1.10.	Espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS).....	70
6.2. Evaluación de la actividad catalítica	72
6.2.1.	Actividad catalítica en reactor por lotes	72
6.2.1.1.	Evaluación de la fuente de hidrógeno y co catalizador.....	72
6.2.1.2.	Evaluación de los catalizadores	78
6.2.1.3.	Evaluación cinética.....	81
6.2.1.4.	Estudio de re uso del catalizador	90
6.2.2.	Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas	93
CAPÍTULO 7	98
7. Conclusiones	98
8. Recomendaciones	100
9. Referencias bibliográficas	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Precio en \$MXP por gramo de derivados furánicos de valor agregado.	7
Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de 2 g de zeolita FAU	21
Tabla 3. Cantidades utilizadas para la síntesis de 5 g de catalizador	22
Tabla 4. Cantidades usadas en la digestión ácida de catalizadores	30
Tabla 5. Modelos cinéticos evaluados	36
Tabla 6. Requerimiento de H ₂ para la reducción de los catalizadores.....	51
Tabla 7. Resumen propiedades superficiales catalizadores bimetálicos y soportes	55
Tabla 8. Comparación de propiedades superficiales con materiales catalíticos de la literatura.....	56
Tabla 9. Contenido de metal en los catalizadores frescos y usados	66
Tabla 10. Disminución del contenido metálico por la actividad catalítica	66
Tabla 11. Evaluación de la fuente de hidrógeno y co catalizador	72
Tabla 12. Evaluación relación HMF/HCl	78
Tabla 13. Evaluación de catalizadores en la transformación de HMF	80
Tabla 14. Constantes cinéticas y energías de activación	90
Tabla 15. Conversiones y selectividades reactor continuo trifásico y de placas paralelas en estado estacionario	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución mundial de consumo energético a 2016 según la REN21 [1].....	1
Figura 2. Distribución mundial de aplicación de energía derivada de biomasa a 2016 según la REN21 [1]	2
Figura 3. HMF como una plataforma para la síntesis de múltiples derivados [12]	5
Figura 4. Esquema de cristal de faujasita [36].....	13
Figura 5. Etapas del Proyecto	20
Figura 6. Síntesis de zeolita FAU	21
Figura 7. Síntesis de catalizadores bimetálicos	23
Figura 8. Reactor continuo trifásico y de placas paralelas.	33
Figura 9. Montaje para reacción por lotes	35
Figura 10. Difractogramas XRD para zeolita FAU a diferentes temperaturas de calcinación.....	40
Figura 11. Análisis de tamaño de cristalito fases LTA y FAU	42
Figura 12. XRD catalizadores bimetálicos soportados en γ -Al ₂ O ₃	43
Figura 13. XRD catalizadores bimetálicos soportados en FAU	44
Figura 14. DTA para zeolita FAU.....	45
Figura 15. TGA para zeolita FAU y catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -Al ₂ O ₃ y en FAU.....	46
Figura 16. TPR-H ₂ para catalizadores bimetálicos soportados en γ -Al ₂ O ₃ y en FAU	48
Figura 17. TPR-H ₂ para catalizadores monometálicos soportados en γ -Al ₂ O ₃ . 50	
Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción para catalizadores a) Pd-Ru soportado en γ -Al ₂ O ₃ , b) Pt-Ru soportado en γ -Al ₂ O ₃ , c) Pd-Ru soportado en FAU y d) Pt-Ru soportado en FAU	53
Figura 19. Distribución de tamaño de poro para catalizadores a) Pd-Ru soportado en γ -Al ₂ O ₃ , b) Pt-Ru soportado en γ -Al ₂ O ₃ , c) Pd-Ru soportado en FAU y d) Pt-Ru soportado en FAU	54
Figura 20. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	57
Figura 21. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pt-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	58
Figura 22. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pd-Ru/FAU	59
Figura 23. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pt-Ru/FAU	59
Figura 24. Espectros de FTIR para zeolita FAU a diferentes temperaturas de calcinación.....	61
Figura 25. Espectros de FTIR para catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -Al ₂ O ₃ y FAU.....	62
Figura 26. Espectros UV-VIS catalizadores monometálicos	63
Figura 27. Espectros UV-VIS catalizadores bimetálicos soportados en alúmina	64

Figura 28. Espectros UV-VIS catalizadores bimetalicos soportados en FAU	65
Figura 29. Imágenes HR-TEM para los catalizadores Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃ , Pt-Ru/ γ -Al ₂ O ₃ , Pd-Ru/FAU y Pt-Ru/FAU: Imágenes SAED (a, c, e y g), Imágenes BF (b, d, f y h) tomadas de una nanopartícula seleccionada para cada muestra.	70
Figura 30. Espectros de XPS de alta resolución de: (a) Pd 3d para catalizadores Pd-Ru (b) Ru 3d para catalizadores and Pd-Ru (c) Ru 3d para catalizadores Pt-Ru.	71
Figura 31. Esquema de transformación catalítica de HMF en presencia de ácido fórmico/HCl a presión atmosférica	74
Figura 32. Cromatograma productos de reacción	76
Figura 33. Mecanismo propuesto para la formación de 5-A-2-F a partir de HMF	77
Figura 34. Ajuste de los modelos propuestos para la transformación catalítica de HMF.....	81
Figura 35. Esquema propuesto de formación de productos a partir de HMF	82
Figura 36. Cinética transformación catalítica de HMF a 60 °C.....	86
Figura 37. Cinética transformación catalítica de HMF a 70 °C.....	86
Figura 38. Cinética transformación catalítica de HMF a 80 °C.....	87
Figura 39. 1/T vs ln k para la determinación de energías de activación.....	88
Figura 40. Re uso del catalizador Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃ . Conversión para HMF y selectividad para los demás productos.	91
Figura 41. Re uso del catalizador Pd-Ru/FAU. Conversión para HMF y selectividad para los demás productos.	93
Figura 42. Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	94
Figura 43. Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas para el catalizador Pd-Ru/FAU	95

LISTA DE SIMBOLOS

α Alfa

γ Gamma

θ Theta

% Porcentaje

< Menor

> Mayor

= Igual

NOMENCLATURA

1,4-diCl	1,4-diclorobutano
1-Cl-1-b	1-cloro-1-buteno
2,5-BHMF	2,5-bishidroximetilfurano
2,5-DFF	2,5-diformilfurano
2,5-DMF	2,5-dimetilfurano
2,5-DMTHF	2,5-dimetiltetrahidrofurano
2,5-FDCA	Ácido 2,5-furandicarboxílico
5-A-2-F	5-Acetoximetil-2-furaldehido
5-MF	5-metilfurfural
5-M-2-FM	5-metil-2-furanmetanol
A ₀	Factor pre exponencial
COV	Compuestos orgánicos volátiles
DTA	Análisis térmico diferencial
E _a	Energía de activación
et al.	Y otros
FAU	Faujasita
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases-masas
H ⁺	Ion hidronio
HF	Ácido fluorhídrico
HMF	5-hidroximetilfurfural

HMMF	2-hidroximetil 5-metilfurano
ICP	Plasma acoplado inductivamente
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
JCPDS	Comité conjunto de estándares de difracción de polvo
OES	Espectrometría de emisión óptica
p/po	Presión relativa
REN21	Red global de políticas de energías renovables para el siglo 21
rGO	Óxidos de grafeno
R	Constante universal de los gases ideales
ScCO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
TMAOH	Hidróxido de tetra metil amonio
THF	Tetrahidrofurano
TPR	Reducción a temperatura programada
u.a.	Unidades adimensionales
vs	Versus
XRD	Difracción de rayos X

PRÓLOGO

Desde finales del siglo XVIII, con el nacimiento de la revolución industrial, la civilización humana ha sustentado su desarrollo en la utilización de combustibles fósiles. El carbón, el petróleo y el gas natural han sido las fuentes de energía preponderantes para erigir las sociedades y sus economías. A finales del siglo XX y XXI ha surgido en todo el mundo una preocupación general por el cambio climático. Es bien sabida la relación directa que existe entre el cambio climático y el uso de combustibles fósiles en todo su ciclo de vida. Su extracción implica un marcado daño y contaminación a la tierra y a las fuentes hídricas. Su utilización genera emisiones de carbono geológico, causantes de efecto invernadero, como el CO_2 y el CH_4 . Adicionalmente, el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles genera una preocupación importante sobre el devenir energético de la civilización.

Se hace entonces necesaria la utilización de fuentes de energía alternativas y sostenibles. La energía proveniente de la biomasa es una fuente atractiva de energía por la abundancia de biomasa en la naturaleza y porque su generación implica en muchos casos residuos urbanos o industriales con un gran potencial de aprovechamiento. A partir de la biomasa se puede obtener 5-hidroximetilfurfural (HMF) el cual es un compuesto valioso y clave para la obtención de múltiples productos químicos, muchos de ellos con aplicaciones atractivas como aditivos químicos en la industria farmacéutica (2,5-diformilfurano/2,5-DFF), como modulador de sabor en bebidas (5-acetoximetil-2-furaldehído/5-A-2-F) o con propiedades energéticas interesantes como el 5-metilfurfural (5-MF) y 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF). La obtención de biocombustibles se puede llevar a cabo por distintas rutas, siendo una de ellas la catalítica, que implica en términos generales baja generación de residuos y condiciones de proceso menos extremas. Es necesario también establecer un punto de convergencia entre la factibilidad técnica y la viabilidad económica para aportar a una futura aplicación de mayor escala de este tipo de alternativas energéticas. Es por esto que la presente investigación se centra en la crucial necesidad de obtener materiales catalíticos eficientes en la transformación de este tipo de productos, en la evaluación de condiciones de reacciones menos extremas y la obtención de productos de interés en un sistema de reacción por lotes y continuo.

RESUMEN

Héctor Fabio Pérez Bustos

Fecha de Graduación: Enero, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd-Ru Y Pt-Ru SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ Y ZEOLITA FAUJASITA PARA LA OBTENCIÓN CATALÍTICA DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE HMF EN UN REACTOR TRIFÁSICO DE PLACAS PARALELAS.

Número de páginas: 121

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y Método de Estudio: Dado los ya conocidos efectos y limitaciones del uso de combustibles fósiles, es necesario establecer fuentes alternativas de energía. El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es un compuesto que se puede obtener a partir de la biomasa, siendo clave para la obtención de múltiples productos químicos valiosos con aplicaciones en la industria farmacéutica (2,5-DFF), como modulador de sabor en bebidas (5-A-2-F) y como biocombustibles (5-MF y 2,5-DMF). En el presente trabajo, se sintetizaron y caracterizaron catalizadores bimetálicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en zeolita FAU preparada por método hidrotérmico y γ -Al₂O₃ comercial, para transformar HMF en productos de valor agregado en un reactor por lotes y en uno continuo trifásico y de placas paralelas, en condiciones de reacción poco extremas.

Contribuciones y Conclusiones: Se encontraron condiciones favorables para sintetizar una zeolita de porosidades jerárquicamente estructuradas y con tamaño de cristalito predominante de fase FAU. También se desarrollaron catalizadores de bajo contenido de metal Pd-Ru y Pt-Ru, siendo la combinación Pd-Ru la más activa hacia la formación de biocombustibles (5-MF y 2,5-DMF). Los catalizadores Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ y Pd-Ru/FAU presentaron actividad catalítica en la formación de compuestos de interés aún en su segundo y tercer uso. Los catalizadores sintetizados presentaron una selectividad importante hacia un derivado de interés como 5-A-2-F en el reactor por lotes y continuo.

FIRMA DEL ASESOR: _____

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

De acuerdo a la red global de políticas de energías renovables para el siglo 21 (REN21), al 2016 las energías fósiles como el gas natural, el carbón y el petróleo dominan aproximadamente el 80% del consumo mundial de energía primaria (Figura 1) [1], hecho que genera grandes preocupaciones motivadas por la disminución de las reservas de recursos fósiles y el aumento de su precio, así como las crecientes consideraciones sobre la contaminación ambiental y el calentamiento global. Por esta razón es de vital importancia buscar recursos alternativos y renovables que se pueden utilizar para reemplazar gradualmente los recursos fósiles, por lo que las fuentes sostenibles y renovables son inevitables en un futuro próximo [1].

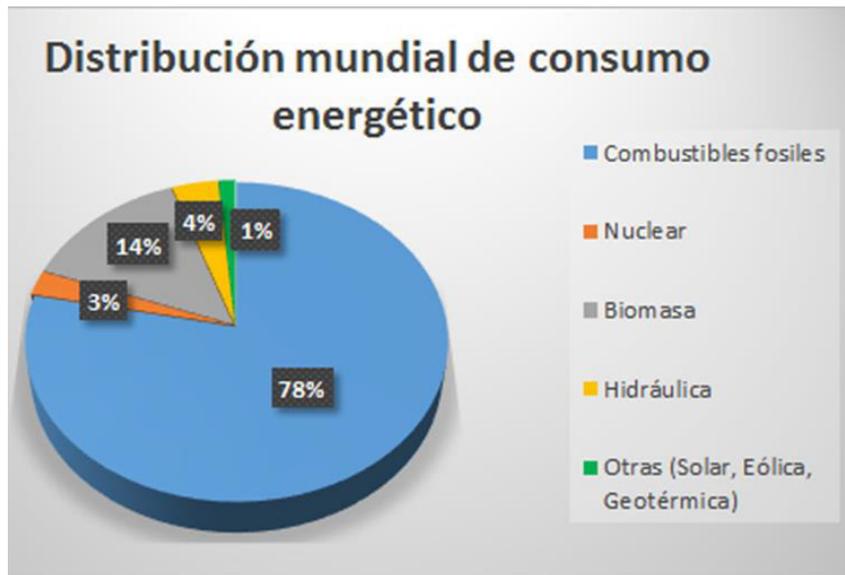


Figura 1. Distribución mundial de consumo energético a 2016 según la REN21 [1]

Los combustibles derivados de la biomasa se perfilan como una alternativa energética ampliamente atractiva, debido principalmente a la abundancia de biomasa en la naturaleza y al amplio espectro de rutas de transformación que

pueden implementarse. Sin embargo, las energías derivadas de la biomasa tienen una participación de solo el 14% del consumo mundial de energía. De este porcentaje, la gran mayoría de la energía derivada de la biomasa tiene aplicaciones de calefacción en edificios domésticos e industriales, y solo el 6% tiene aplicaciones de transporte (Figura 2) [1]. Actualmente se llevan a cabo una cantidad importante de investigaciones para el desarrollo de estrategias que permitan transformar eficientemente la abundante biomasa lignocelulósica en combustible de transporte [2].

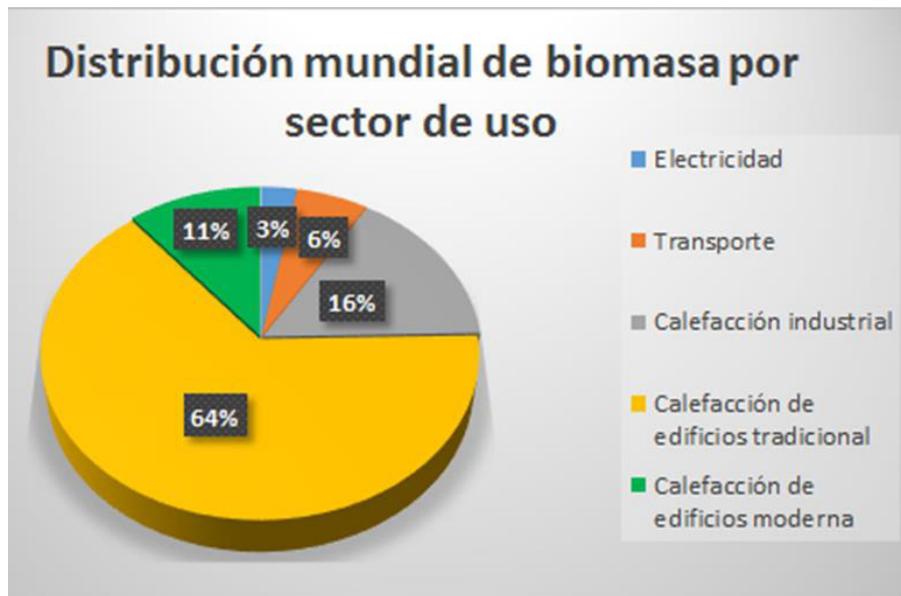


Figura 2. Distribución mundial de aplicación de energía derivada de biomasa a 2016 según la REN21 [1]

La biomasa lignocelulósica es una fuente prometedora para satisfacer la demanda energética y de la industria química, pues su abundancia en la naturaleza implica en muchos casos que sea residuo o subproducto en procesos urbanos e industriales, por lo que su procesamiento eficiente genera un valor agregado para cualquier sector. Es una fuente prometedora para producir una amplia gama de combustibles, aditivos para combustibles y derivados químicos de valor agregado [3].

El desarrollo de un procesamiento sustentable a gran escala de la biomasa es

fundamental para su utilización eficiente. Además de la materia prima, los otros componentes (disolventes, por ejemplo) dentro del sistema, deben ser renovables y eficientes energéticamente (que impliquen bajas temperaturas de ebullición) para un proceso económico y ambientalmente sustentable [4].

El principal reto para la conversión de biomasa en derivados con aplicación como biocombustibles y aditivos químicos, es la extracción efectiva de los azúcares en la biomasa. Una aplicación común es fraccionar la biomasa en sus componentes usando un pretratamiento, que puede ser con ácido diluido, cal, agua caliente, sustancias iónicas o peróxido de hidrógeno alcalino [5]. Después del pretratamiento, la lignina se usa típicamente para la generación de calor y energía a través de la combustión, mientras que las fracciones de hemicelulosa y celulosa pueden convertirse en diversos combustibles, aditivos de combustible y químicos a través de tres rutas principales: bioquímica, termoquímica y catalítica. Las estrategias de conversión bioquímica, basadas principalmente en la hidrólisis enzimática y la fermentación microbiana, ofrecen altos rendimientos globales de transformación de biomasa, pero requieren altos costos de enzimas (15-20% del costo total de producción). Las tecnologías de conversión termoquímica, como la pirólisis y la gasificación, funcionan a altas temperaturas (pirólisis: 573-973K, gasificación: > 1,100K), lo que demanda altas necesidades energéticas [5].

Las estrategias de conversión catalítica ofrecen ventajas tales como procesamiento menos costoso con alta selectividad y rendimiento en condiciones de procesamiento menos extremas [5]. En términos de sustentabilidad también se prefiere el uso de catalizadores sólidos en lugar de solventes e incluso de catalizadores en solución, ya que son de fácil recuperación y baja generación de residuos [6].

En el campo de la producción de biocombustibles por vía catalítica se usa normalmente óxidos de metales alcalinotérreos, mezclas de metales de transición y óxidos metálicos como catalizadores heterogéneos. Estos catalizadores generalmente son soportados en materiales porosos con el

propósito de aprovechar al máximo la superficie activa de los mismos. Las zeolitas se han ido incorporando como alternativa a este tipo de materiales porosos y han venido aplicándose en este campo debido a su buena selectividad, estabilidad química y térmica; así como flexibilidad de adaptarse a distintos procesos [7]. Las dimensiones reducidas de los microporos en las zeolitas (< 2 nm de diámetro) limitan la transferencia de masa y por lo tanto la cinética en una reacción. Por esta razón se han venido desarrollando zeolitas con menor tamaño de partícula jerárquicamente estructuradas que pueden sobrepasar esta limitación, las cuales consisten en una combinación de porosidades (micro-meso-macro) en la misma partícula, generando así una mejor fijación de los distintos tamaños de partícula del catalizador metálico [8].

La alúmina es un material poroso, cuya estructura también ha sido interesante para su aplicación en diversos campos que requieren eficiencia de transferencia de masa y cinética como la refinación de petróleo, purificación de gases de escape de vehículos y contaminantes orgánicos volátiles. También se ha empleado considerablemente en reacciones catalíticas heterogéneas cuando se soporta con metales nobles, basando el mecanismo catalítico en intercambios de especies de hidrógeno (hidrogenación y deshidrogenación) entre los reactivos [9].

La conversión catalítica de biomasa rica en hexosas da lugar a un bioproducto de interés crucial en el campo de la industria química: el 5-hidroximetilfurfural (HMF). Este es uno de los principales compuestos derivados de biomasa, según el Departamento de Energía de los Estados Unidos [10]. El HMF es particularmente atractivo porque puede ser transformado en múltiples productos químicos de valor agregado, tales como 2,5-dimetiltetrahidrofurano (2,5-DMTHF), 2,5-bishidroximetilfurano (2,5-BHMF), 2,5-diformilfurano (2,5-DFF), ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), 5-metilfurfural (5-MF), 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) [10] y 5-acetoximetil-2-furaldehído (5-A-2-F) [11]. Es por esto que se considera entonces al HMF como un compuesto de plataforma versátil (Figura 3)

y un intermedio crucial para conectar la industria de los recursos de biomasa y fósiles [12].

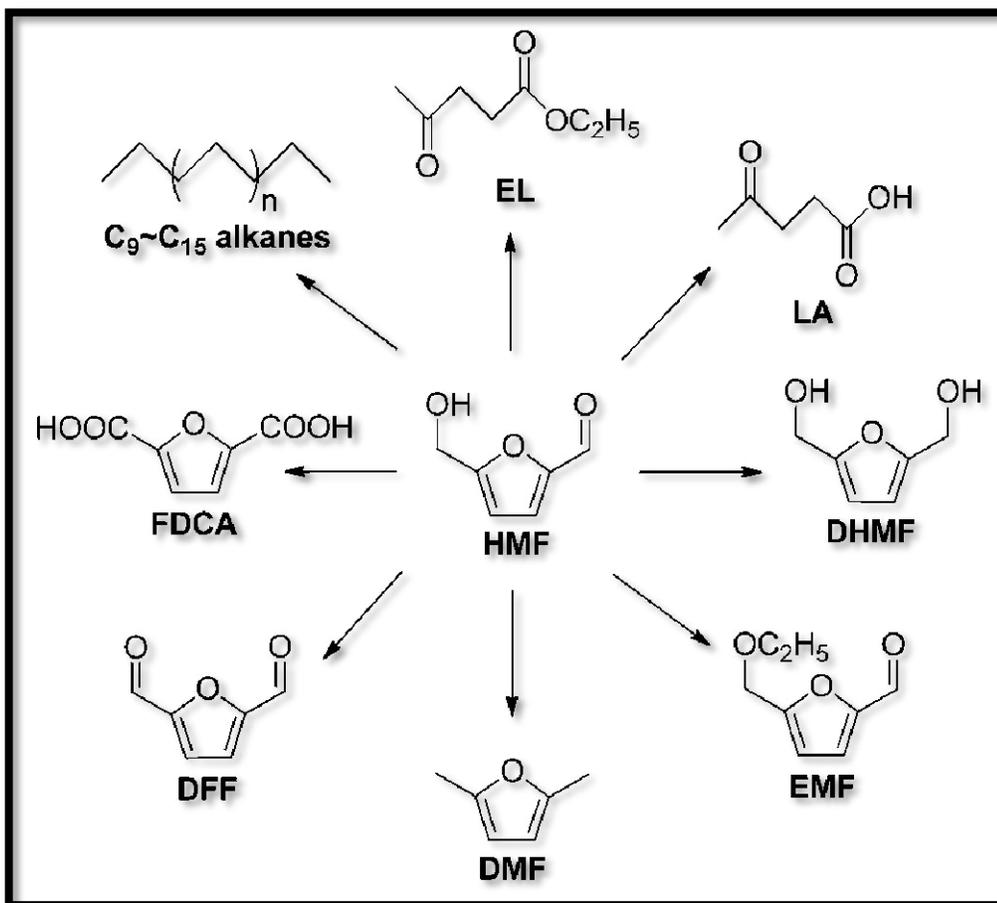


Figura 3. HMF como una plataforma para la síntesis de múltiples derivados [12]

Entre los derivados anteriormente mencionados, el 5-acetoximetil-2-furaldehído (5-A-2-F) es un compuesto que ha emergido como una alternativa ampliamente atractiva al HMF, por la variedad de compuestos químicos de alto valor que pueden ser obtenidos a partir de su molécula. El 5-A-2-F puede ser utilizado como aditivo para combustibles, como monómero para sintetizar polímeros, como un surfactante natural y como fungicida. El 5-A-2-F también es como compuesto de partida para la síntesis de agentes terapéuticos para el tratamiento de la osteoporosis. Adicionalmente se ha conocido que a partir del 5-

A-2-F se pueden obtener otros derivados valiosos como el 2,5-FDCA, 2,5-BHMF y 2,5-DMF, lo que lo perfila como una alternativa más atractiva al HMF debido a su mayor estabilidad en medios ácidos y a su baja citotoxicidad y actividad mutagénica en humanos [11]. Recientemente también se ha descubierto al 5-A-2-F como un eficiente modulador de sabor dulce en bebidas, particularmente en vinagre balsámico [13].

El 2,5-DFF es otro de los compuestos que pueden ser obtenidos a partir de HMF y que tiene un amplio interés en la industria química. Sus dos grupos aldehídos unidos al anillo furánico lo perfilan como un compuesto valiosos que puede convertirse en otros compuestos de valor agregado como intermediarios farmacéuticos, conductores orgánicos y ligandos macro cíclicos usados reacciones químicas [14].

El 2,5-DMF, que se produce mediante la hidrogenación selectiva de HMF, es particularmente atractivo. La presencia de dos grupos funcionales, combinados con el anillo de furano, lo convierten en un material de partida atractivo para diversas transformaciones químicas, con miras a sustituir los productos derivados del petróleo [15].

El 2,5-DMF es un combustible líquido muy prometedor, con una densidad energética alta de 31.5 MJ/l, similar a la de la gasolina (35.0 MJ/l) y un 40% superior a la del etanol (23.0 MJ/l) [9]. Además, es inmiscible en agua y presenta un índice de octanaje superior al de la gasolina, por lo que se perfila como un compuesto especialmente adecuado para ser utilizado como combustible de transporte [2].

Se han realizado estudios sobre la aplicación y la viabilidad directa del 2,5-DMF como combustible de transporte. Zhong *et al.* [16] y Tian *et al.* [17] realizaron pruebas en un motor de inyección, mostrando que propiedades de combustión como tasa de consumo, eficiencia térmica, velocidad de combustión laminar y emisión de gases de escape fueron similares a los de la gasolina y no se

observaron efectos adversos en el motor. Los autores concluyeron que para el uso de 2,5-DMF no se necesitan modificaciones importantes en el motor e incluso se podría utilizar mezclado con gasolina. En comparación con la gasolina, la emisión de hidrocarburos no quemados y compuestos cancerígenos como el formaldehído es menor. Investigaciones toxicológicas encontraron que el 2,5-DMF podría pasar la prueba de Ames en ensayos de mutagenicidad de salmonella, por lo que se concluyó que probablemente no era cancerígeno. Adicionalmente y de acuerdo con *PubChem BioAssays*, el 2,5-DMF fue inactivo en 135 de 138 pruebas de bioactividad, sugiriendo bajo efecto mutagénico en comparación con hidrocarburos de cadena larga [12].

En la tabla 1 se puede observar el valor comercial de alguno de los derivados químicos anteriormente descritos que pueden ser obtenidos a partir del HMF.

Tabla 1. Precio en \$MXP por gramo de derivados furánicos de valor agregado.

Compuesto	Precio (\$MXP) /g
2,5-DMF	41.5 [18]
5-MF	27.5 [19]
2,5-DFF	4,059.0 [20]
5-A-2-F	303.6 [21]

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

La literatura científica ha reportado múltiples rutas, condiciones y catalizadores para la obtención de productos químicos de valor agregado como 2,5-DFF, 5-MF y 2,5-DMF, generalmente en sistemas de reacción por lotes a altas presiones y temperaturas [22][23]. Sin embargo, se encuentran muy pocas referencias y antecedentes en sistemas de reacción continuos y en condiciones de reacción menos extremas. En el caso particular del 5-A-2-F, su obtención a partir del HMF está muy poco estudiada en la literatura. Con miras a incrementar la viabilidad y atracción económica en alternativas energéticas y químicas de este tipo, se debe enfocar más la investigación en la obtención de este tipo de productos en condiciones de reacción menos extremas y en sistemas de reacción continuos.

Adicionalmente, la literatura actual ha reportado diversas alternativas catalíticas para la reacción de hidrogenación y posterior formación de 2,5-DMF (catalizadores metálicos, bimetálicos, base orgánica, fluidos supercríticos, etc.). Dentro de los procesos catalíticos heterogéneos, se han probado catalizadores monometálicos de Pd y Ru soportados en C [24], bimetálicos de Pd-Au/C [25], Pt/rGO [26] y bimetálicos de Ni-Co/C [23]. Si bien los catalizadores de Pt, Ru y Pd han demostrado una alta actividad catalítica en la transformación de HMF en derivados furánicos de valor agregado como 5-MF, 2,5-DMF y 2,5-DFF, su efecto como catalizadores bimetálicos Pd-Ru y Pt-Ru no ha sido probado para este tipo de reacciones. Adicionalmente no se ha probado el efecto de fijar estos catalizadores sobre superficies porosas ampliamente atractivas como son la γ -alúmina y zeolita FAU.

2.1. Catálisis

La catálisis es un campo considerablemente importante en la actualidad, ya que aproximadamente el 95% de los productos químicos actuales tienen en su cadena productiva la contribución de un proceso catalítico. En términos generales los catalizadores son materiales capaces de cambiar la rapidez a la que una reacción química se aproxima al equilibrio sin alterarse de manera permanente ni ser consumido de manera apreciable en el proceso [27] [28]. Adicionalmente, el catalizador puede alterar la selectividad hacia un producto determinado, dando la posibilidad de desarrollar procesos más eficientes y que generen menos subproductos que impliquen desechos o costos adicionales de purificación [28]. La velocidad de una reacción catalítica a menudo se describe en términos de "frecuencia de recambio (TOF)", la cual revela cuantas moléculas de reactivo son convertidas en un sitio activo o en una unidad de superficie catalítica por segundo a una temperatura, presión y concentración de reactivo y productos determinados. En términos generales, la catálisis, puede ser clasificada como homogénea o heterogénea. A continuación, se definen estos conceptos, haciendo énfasis en la catálisis heterogénea, tema en el cual se enfoca esta investigación [27].

2.1.1. Catálisis homogénea

La catálisis homogénea es un proceso que se caracteriza porque el catalizador, los reactivos y los productos se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa. En general, los procesos catalíticos homogéneos pueden alcanzar alta actividad y selectividad, pero su escalamiento a nivel industrial se encuentra limitado, es desventaja con los procesos catalíticos heterogéneos. Esto debido principalmente al impacto técnico y económico que conlleva procesos de separación adicionales después de la reacción [29].

2.1.2. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se caracteriza porque el catalizador soportado se encuentra en una fase diferente de al menos uno de los reactivos. Tiene muchas ventajas en comparación con los catalizadores homogéneos, como su fácil separación de reactivos y productos, disminuyendo así el riesgo de los catalizadores a contaminar los productos de reacción, así como también facilitando su reutilización. Los catalizadores soportados a menudo muestran mayor estabilidad, durabilidad y facilidad de manipulación, en comparación con catalizadores de solución y en polvo, siendo atractiva su aplicación en procesos de reacción continuos [30].

2.1.3. Catalizadores metálicos soportados

Los catalizadores de metales soportados en óxidos metálicos se utilizan ampliamente en las industrias de combustibles fósiles, de químicos, y de control de la contaminación. Sus propiedades físico-químicas y catalíticas son altamente influenciadas por varios factores tales como la cantidad y la naturaleza de óxidos metálicos, los métodos de preparación, el pH de la solución de impregnación y las temperatura de secado y calcinación [27].

Los catalizadores metálicos pueden adherirse en materiales soporte mediante dos tipos de procesos: fisisorción y quimisorción. La fisisorción se puede emplear con metales que son capaces de formar interacciones de Van der Waals con el soporte, y tales interacciones tienen la ventaja de no alterar la estructura química del catalizador. En la quimisorción conduce a la formación de una unión más fuerte entre el metal y el soporte, pero implica un mayor riesgo de que el catalizador se modifique y, por lo tanto, que probablemente pierda eficacia [30].

Generalmente se busca un soporte que sea térmicamente estable para evitar o reducir la modificación estructural o cristalina asociada la temperatura que

conlleva a una pérdida del área superficial y, por consiguiente, disminución de la efectividad catalítica [31]. El grado en el que las partículas metálicas se dispersan en la superficie del soporte depende de factores como la carga del metal, la naturaleza del soporte y la fuerza de la interacción entre el soporte y las partículas metálicas. También, la actividad y la selectividad están influenciadas por las propiedades químicas y estructurales del catalizador, así como de sus interacciones con el soporte.

Los métodos de preparación de los catalizadores soportados más comunes son la impregnación, el intercambio iónico, la adsorción y la deposición-precipitación. La impregnación es el proceso en el cual se pone en contacto la solución que contiene el precursor de la fase activa con el soporte sólido, el cual, en una etapa posterior, se seca para eliminar el disolvente embebido. Existen dos métodos de contacto de los cuales dependen del volumen de la solución: impregnación húmeda y la impregnación de humedad incipiente.

Impregnación húmeda: se utiliza un exceso de solución del precursor. Después de un cierto tiempo, el sólido se separa y el exceso de disolvente se elimina por secado.

Impregnación de humedad incipiente: el volumen de la solución de concentración es igual a la menor que el volumen de poro del soporte. La carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución.

Para ambos métodos la variable de funcionamiento es la temperatura, que influye tanto en la solubilidad del precursor y la viscosidad de la solución y como consecuencia, el tiempo de humectación. El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado [31].

2.1.4. γ -Alúmina como soporte de catalizadores metálicos

La γ -alúmina se usa como soporte catalítico en una variedad de productos químicos y procesos de refinería. Es particularmente común su uso en la obtención de hidrocarburos derivados del petróleo (y recientemente, derivados de la biomasa). Las diferentes características del soporte tienen un impacto directo en la actividad del catalizador, entre los que se encuentran la superficie y la afinidad química, la resistencia mecánica y las propiedades de transferencia de masa. En las últimas décadas, una gran cantidad de investigaciones han sido dedicadas a la optimización de la fase activa del catalizador (es decir, maximización de la selectividad y de la velocidad cinética química) y en menor grado las propiedades de transferencia de masa [32].

2.1.5. Zeolita como soporte de catalizadores metálicos

La valorización catalítica de productos derivados de la biomasa mediante materiales funcionales sólidos ha sido reconocida como una alternativa prometedora para producir bioquímicos y biocombustibles con alto valor agregado. Compuestos furánicos como HMF, 5-etoximetilfurfural, 2,5-DMF, 2,5-DFF y 2,5-FDCA se pueden obtener a partir de hexosas y pentosas a través de reacciones de deshidratación selectiva y posterior eterificación, hidrogenación u oxidación, mostrando un gran potencial para aplicaciones industriales y como alternativas de reemplazo a combustibles derivados del petróleo. Las zeolitas son materiales micro y mesoporosos con alta acidez, buena estabilidad térmica y selectividad; por lo cual han surgido recientemente como catalizadores sólidos prometedores, que exhiben un rendimiento catalítico superior a otros catalizadores heterogéneos.

Las zeolitas han sido en general utilizadas como soportes sólidos para ajustar el entorno catalítico (por ejemplo, acidez y dispersión) de las partículas de metal en el catalizador. Han tenido también aplicación en reacciones de hidrogenación

(utilizando hidrógeno molecular) como lo es la obtención de 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) a partir de hexosas. En el proceso de obtención de 2,5-DMF se pueden obtener compuestos intermediarios como el 2,5-bis-hidroximetil furano (2,5-BHMF), 5-metil furfural alcohol (5-MFA) y 2,5-dimetiltetrahidrofurano (2,5-DMTHF). La distribución de productos depende de las condiciones de reacción. A temperaturas relativamente bajas ($\leq 100^\circ\text{C}$) se obtuvo una buena selectividad para producir BHMF, y 2,5-DMF con ciertas cantidades de 5-MFA y 2,5-DMTHF. Para la reacción descrita se ha demostrado actividad de distintos metales nobles soportados como lo son Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Ni y Cu [33].

Particularmente la LTA (zeolita tipo A) y la FAU (faujasita X y Y) se han perfilado como materiales porosos comercialmente interesantes de amplia aplicación como adsorbentes, intercambiadores iónicos y en catálisis [34]. La LTA y FAU son zeolitas formadas a partir de estructuras de sodalitas. En el caso de LTA las sodalitas vienen unidas por anillos de 4 miembros (D4Rs, por sus siglas en inglés) formando cajas tipo α . En el caso de FAU las sodalitas vienen unidas por anillos de 6 miembros (D6Rs, por sus siglas en inglés) formando grandes cavidades llamadas super cajas [35]. En la figura 4 se presenta un cristal de faujasita en el cual se pueden apreciar los tetraedros de Si (azul oscuro) y de Al (azul claro). En rojo se representan los átomos de oxígeno con los cuales se forman los tetraedros. La figura también muestra las sodalitas unidas por anillos de 6 miembros, rodeando la cavidad más grande de la zeolita o super caja [36].

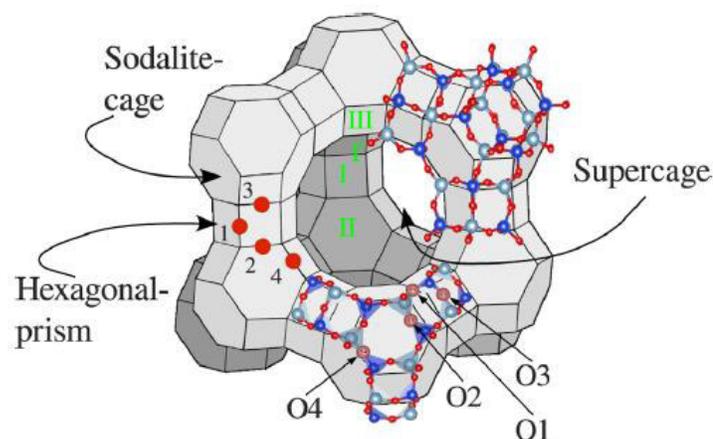


Figura 4. Esquema de cristal de faujasita [36]

2.1.6. Producción de compuestos de valor agregado a partir de HMF

Como se denotó en el capítulo 1, la transformación catalítica de HMF puede dar lugar a muchos tipos de compuestos químicos de valor agregado y de diversas aplicaciones. La orientación hacia ciertos productos está dada, entre otros factores, a las condiciones de reacción (temperatura, presión, agitación, medio), así como el tipo de soporte y catalizador metálico.

En términos generales el mecanismo de formación de 5-MF y 2,5-DMF a partir de HMF sugiere fundamentalmente dos procesos de modificación estructural en la molécula: deshidratación e hidrogenación. La simultánea deshidratación e hidrogenación del HMF resulta en la formación de 5-metilfurfural (5-MF), sin embargo, se encuentra una ruta de formación paralela en la cual por hidrogenación del grupo carbonilo del HMF se genera 2,5-bishidroximetilfurano (2,5-BHMF). Es posible encontrar la presencia de 5-MF y 2,5-BHMF aún sin la presencia de ácido, sugiriendo deshidratación solo por efecto de la temperatura, pero en diferentes concentraciones. El 5-MF y 2,5-BHMF por hidrogenación y simultánea deshidratación- hidrogenación, respectivamente, pueden continuar la ruta para la generación del intermedio 2-hidroximetil 5-metilfurano (HMMF). Una rápida hidrogenación-deshidratación conlleva a la formación de 2,5-DMF [23]. Se ha reportado también la generación de otros productos por hidrogenación de 2,5-DMF como lo es el 2,5-dimetiltetrahidrofurano (2,5-DMTHF), por lo que es conveniente el uso de solventes que direccionan la reacción hacia la formación de 2,5-DMF como lo es el tetrahidrofurano (THF), así como las condiciones de reacción (por ejemplo, tipo de catalizador, temperatura, disponibilidad de hidrógeno) [2].

La formación de 2,5-DFF se lleva a cabo por oxidación de la molécula de HMF, particularmente la oxidación sobre el grupo hidroxilo del carbono 5 del HMF, generando un doble enlace (C=O). Martínez *et al.* propone un mecanismo de

formación de 2,5-DFF a partir de HMF, en el cual se usa H_2O_2 como agente oxidante. El mecanismo propuesto consiste básicamente en que la carga del catalizador actúa sobre el enlace O-H de la molécula de HMF, liberando el H. Posteriormente el H_2O_2 actúa rompiendo uno de los enlaces C-H del carbono 5 de HMF, formándose el grupo carbonilo (C=O) [37].

La formación de 5-A-2-F se lleva a cabo por esterificación oxidativa del HMF. Menegazzo *et al.* estudió la esterificación de la molécula de HMF con catalizador de Au/ZrO₂, el cual intervenía directamente con el medio (se probó metanol y etanol), generando radicales O-R que se adhieren a los grupos funcionales carbonilo e hidroxilo del HMF, generando en estos casos 2,5-dimetil furoato [38]. Cuando el radical O-R se adhiere solo del grupo hidroxilo del HMF se forma 5-A-2-F.

Hillmann *et al.* probó el efecto del 5-A-2-F como modulador de sabor dulce en vinagre balsámico, comprobando su aplicación mediante estudios de expresión sensorial. Encontró que el 5-A-2-F fue uno de los metabolitos sensoriales más activos de 37 estudiados; contribuyendo a la dulzura, acidez y astringencia del vinagre balsámico [13].

2.1.7. Fuentes de hidrógeno en la reacción de hidrogenación de HMF

Como se mencionó en la sección 2.1.6., la transformación catalítica de HMF por la ruta de hidrogenación implica fundamentalmente dos tipos de eventos que ocurren simultánea y secuencialmente: deshidratación e hidrogenación. A pesar de que se ha reportado actividad de deshidratación de la molécula de HMF atribuible a los sitios ácidos del catalizador sólido, se ha demostrado que la transformación se ve muy beneficiada cuando se incluye un ácido (siendo HCl y H_2SO_4 los más usados) como co-catalizador [24].

También se han probado múltiples compuestos como donadores de hidrógeno en la molécula de HMF, como H₂ molecular, 2-propanol y ácido fórmico. Panpan Yang *et al.* obtuvo el mejor rendimiento en la formación de 2,5-DMF con ácido fórmico como fuente de hidrógeno (90%), en contraste con lo obtenido con 2-propanol (20%) y H₂ (60%). Con ácido fórmico también se presentó mayor formación de 5-MF que con las otras dos fuentes de hidrógeno. Cabe resaltar que la utilización de ácido fórmico es también atractiva por ser más económica y mucho más segura en la manipulación que el H₂ molecular [23].

2.1.8. Configuraciones de reactores catalíticos continuos

Existen múltiples diseños y configuraciones en las cuales se pueden llevar a cabo reacciones catalíticas heterogéneas. Las investigaciones recientes han enfocado la selección de la configuración del reactor basándose principalmente en la facilidad y practicidad de su uso, así como también en el mejor contacto posible entre las fases involucradas en la reacción (reactivos y catalizador) que favorezcan la cinética de la misma [39].

Se encuentran los reactores tubulares, que pueden ser de lecho empacado o lecho fluidizado dependiendo si el catalizador está o no fijo en el sistema de reacción. Estos reactores presentan buen sellamiento y son especialmente adecuados para reacciones presurizadas. Presentan en general buena eficacia en transferencia de calor y de masa. También existen los reactores de cámara, que son más usualmente empleados en sistemas de almacenamiento. No hay una adecuada homogenización del flujo ni contacto entre las fases involucradas en la reacción, limitando la transferencia de masa y calor [39]. Por otro lado, están los reactores de placas o discos paralelos, los cuales son un diseño particularmente atractivo para las reacciones catalíticas heterogéneas, dado que el flujo de alimentación tiene que vencer los obstáculos impuestos por las placas para salir del reactor, generando un tiempo de contacto importante entre el líquido y el catalizador, que normalmente está fijado sobre las superficies de las placas. Son comúnmente utilizados para mediciones de seguimiento de actividad cinética

por etapas, dadas las zonas internas de reacción que se dan entre placas [40].

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS

De acuerdo a los antecedentes consultados, se propone la siguiente hipótesis: “catalizadores bimetálicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina (γ -Al₂O₃) y zeolita FAU, son activos hacia la formación de productos químicos de valor agregado a partir de 5-hidroximetilfurfural en un reactor trifásico de placas paralelas”.

CAPÍTULO 4

OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

- Evaluar el efecto de catalizadores bimetálicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina y zeolita FAU, en el rendimiento y selectividad hacia la generación de productos de valor agregado a partir de HMF en un reactor trifásico de placas paralelas.

4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru, soportados en γ -alúmina y zeolita FAU para la transformación catalítica de HMF.
- Caracterizar los catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru utilizados en la reacción catalítica de HMF.
- Diseñar y construir un reactor heterogéneo trifásico y continuo para la transformación catalítica de HMF.
- Evaluar el desempeño y la selectividad de catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina y zeolita FAU en la reacción de transformación de HMF.
- Evaluar rendimientos y selectividades hacia la formación de productos de valor agregado en el reactor catalítico heterogéneo y continuo propuesto.

CAPÍTULO 5

METODOLOGÍA

En términos generales, la presente investigación implica cuatro etapas principales de desarrollo: Síntesis de catalizadores bimetálicos, pruebas de caracterización de los catalizadores sintetizados, diseño y construcción de reactor de placas paralelas trifásico y continuo; y desarrollo de pruebas catalíticas para evaluar condiciones de reacción (ver figura 5). A continuación, se explica detalladamente cada etapa.

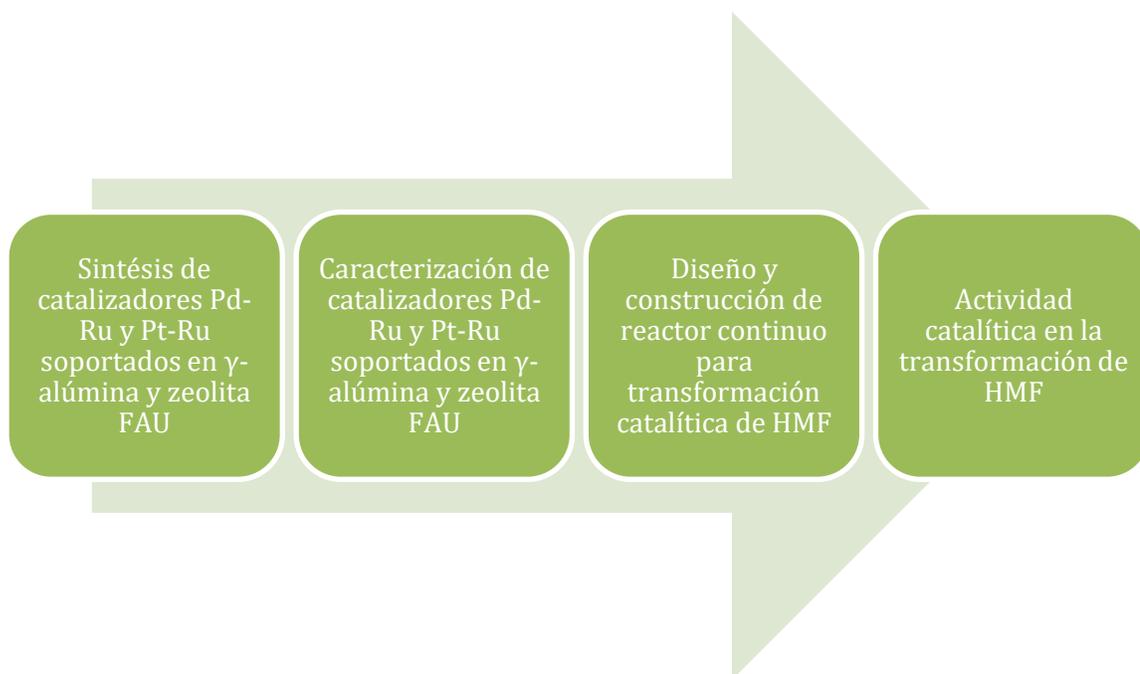


Figura 5. Etapas del Proyecto

5.1. Síntesis de soporte: Zeolita FAU

La zeolita FAU a ser utilizada como soporte de los catalizadores bimetálicos fue sintetizada por el método hidrotérmico, en el cual básicamente se coloca un compuesto “plantilla” o agente direccionador de estructura, alrededor del cual se van juntar los enlaces de Si-O y Al-O, en presencia de temperatura y pH alcalino,

para formar las cavidades y la estructura cristalina característica de la faujasita. Después del tratamiento térmico por 48 h a 100°C, la solución resultante es centrifugada una primera vez a 12,000 RPM por 7 minutos para separar el sobrenadante, que será básicamente la plantilla, del precipitado (zeolita). Se realizó una segunda centrifugación añadiendo H₂O para concentrar lo máximo posible la zeolita. Una vez concentrada en el fondo, se sometió a un proceso de secado a 70°C por 12 horas y posterior calcinación a 550°C por 1 hora (ver figura 6). En este caso el compuesto plantilla fue hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), los precursores de aluminio y silicio fueron isopropóxido de aluminio (C₉H₂₁O₃Al) y sílice coloidal Ludox Hs 40 (SiO₂) respectivamente. Se utilizó NaOH para el control de pH (ver tabla 2) [41].

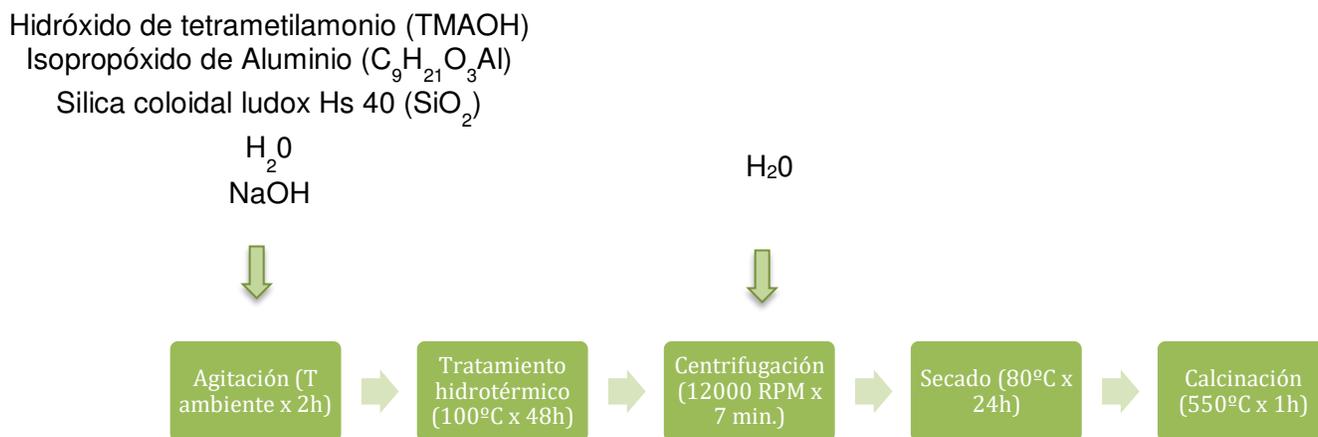


Figura 6. Síntesis de zeolita FAU

Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de 2 g de zeolita FAU

Compuesto	Formula Molecular	Cantidad (g)
Agua	H ₂ O	72.69
Hidróxido de sodio	NaOH	0.085
Sílice coloidal Ludox Hs 40	SiO ₂	23.020

Isopropóxido de Aluminio	$C_9H_{21}O_3Al$	9.400
Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH)	$(CH_3)_4N(OH)$	63.815

5.2. Síntesis de Catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina y zeolita FAU

Los catalizadores bimetálicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina y zeolita fueron sintetizados por el método de impregnación con sales precursoras. Se utilizó γ -alúmina comercial CATALOX® SBa-200 Sasol (Houston, TX, USA) y zeolita FAU sintetizada por método hidrotérmico [23] (como se detalla en la sección 5.1), como soportes según sea el caso. Las cantidades determinadas de las sales precursoras y los soportes fueron puestas en contacto con 100 ml de H_2O y la mezcla fue sometida a un proceso de agitación por 24 horas, seguido de un proceso de filtración a vacío y secado a 80 °C.

También se sintetizaron catalizadores monometálicos de Pd, Pt y Ru soportados en γ - Al_2O_3 (0.5% en peso del metal). Posteriormente los catalizadores soportados en alúmina fueron calcinados a 800°C y los soportados en FAU a 550°C por 4 horas (Figura 7). Luego de tener los catalizadores calcinados, fueron reducidos con H_2 a 500 °C por 1 hora. Las proporciones y cantidades del soporte y las sales precursoras utilizadas se evidencian en la tabla 3 [27].

Tabla 3. Cantidades utilizadas para la síntesis de 5 g de catalizador

Catalizador	Metal/Soporte	Porcentaje teórico (%)	Masa (g)	Sal precursora	Masa de sal precursora (g)
Pd-Ru/ γ - Al_2O_3	Pd	0.5	0.025	$Pd(NO_3)_2 \cdot XH_2O$	0.0541
	Ru	0.5	0.025	$RuCl_3 \cdot XH_2O$	0.0513

	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99	4.950	-	-
Pd-Ru/FAU	Pd	0.5	0.025	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	0.0541
	Ru	0.5	0.025	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	0.0513
	FAU	99	4.950	-	-
Pt-Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt	0.5	0.025	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0663
	Ru	0.5	0.025	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	0.0513
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99	4.950	-	-
Pt-Ru/FAU	Pt	0,5	0.025	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0663
	Ru	0.5	0.025	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	0.0513
	FAU	99	4.950	-	-

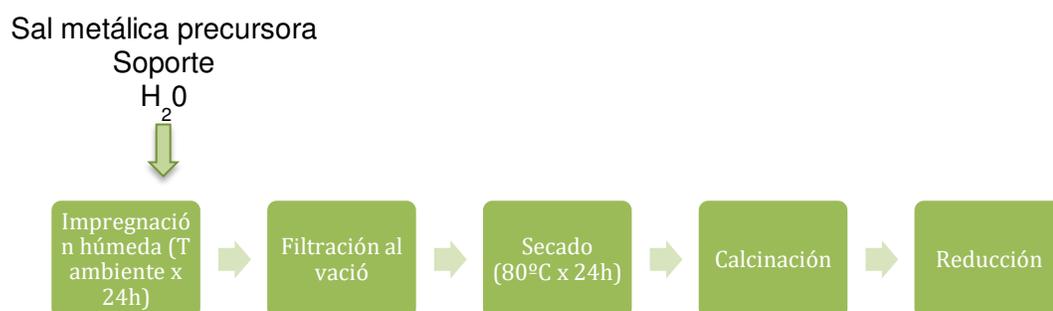


Figura 7. Síntesis de catalizadores bimetalicos

5.3. Caracterización de catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina y zeolita FAU

Los catalizadores bimetalicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina y zeolita fueron caracterizados con las pruebas mencionadas a continuación, para ayudar a establecer condiciones adecuadas de síntesis y conocer propiedades de los materiales que puedan estar directamente relacionadas con los posteriores resultados encontrados de su aplicación en catálisis.

5.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente usada para la caracterización de catalizadores sólidos, pues estos muchas veces están compuestos de fases cristalinas que no pueden separarse entre sí sin alterar la naturaleza de la fase activa. La interacción entre las fases y con los reactivos, ocasiona en muchos casos alteraciones no deseadas en la actividad catalítica. Es por esto que se hace necesario identificar las fases cristalinas que están presentes en los catalizadores. La técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos x sobre la superficie del sólido a diferentes ángulos de incidencia. El ángulo de difracción del haz de rayos x en cada momento, es una característica identificativa de cada fase cristalográfica [28].

Esta técnica se realizó a la zeolita FAU cruda y calcinada a diferentes temperaturas (200, 300, 400, 550 y 1000 °C). Permitió identificar las fases cristalográficas presentes en la zeolita sintetizada con el propósito de corroborar la existencia de la fase de interés. También fue importante para evaluar el grado de impacto en las fases cristalográficas de la temperatura de calcinación y fijar su valor para la síntesis. Para estimar el grado de deterioro de las fases presentes se estimó el tamaño de cristalito para cada fase de acuerdo a la ecuación de *Scherrer* (ecuación 5.1):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 5.1$$

Donde D es el tamaño del cristalito en nm, λ es la longitud de onda de radiación (0.154 nm), β es el ancho a la altura media del pico de difracción o por sus siglas en inglés FWHM (full width at half maximum) y θ es al ángulo del pico en el patrón de XRD. Los valores de β y θ deben estar en radianes [42]. Cabe resaltar que se analizó el pico más característico de cada fase presente, siendo los que aparecen alrededor de 6 y 8 de ángulo 2θ para la FAU y LTA respectivamente [43]. Los análisis a la zeolita, la alúmina y los catalizadores

soportados en alúmina se realizaron en un difractómetro de rayos x marca Siemens modelo D-5000, en un rango de 5 a 50 de ángulo 2θ , corriente de 25 mA, voltaje de 5 kV y fuente de radiación k-alfa Cu. Para los catalizadores soportados en FAU se llevaron a cabo en un D2 Phaser de la marca Bruker, en un rango de de 5 a 50 de ángulo 2θ .

5.3.2. Análisis térmico diferencial (DTA) y termo gravimétrico (TGA)

Los análisis térmico diferenciales (DTA por sus siglas en inglés) y termogravimétricos (TGA por sus siglas en inglés) son muy importantes en el estudio de materiales sólidos y particularmente catalíticos, pues posibilita conocer el comportamiento y la respuesta térmica de los materiales en intervalos amplios de temperatura. Conocer la respuesta térmica de los catalizadores es clave para identificar la descomposición de precursores, la formación de aleaciones y establecer valores óptimos de síntesis. DTA consiste en conocer la respuesta endotérmica o exotérmica del material en función de la temperatura, respecto a un material de referencia y térmicamente estable (usualmente γ - Al_2O_3). TGA es un análisis que se fundamenta en cuantificar la pérdida de peso en % del sólido en función del aumento en la temperatura [28].

Las técnicas de análisis térmico diferencial y gravimétrico fueron realizadas tanto a la zeolita FAU como a los catalizadores bimetálicos sintetizados sin calcinar. Los análisis permitieron identificar los eventos térmicos que tienen lugar tanto en los soportes como en los catalizadores bimetálicos. Esto permitió entender mejor los rangos de temperatura en la cual ocurre la desorción del agua, descomposición de sales precursoras y compuestos orgánicos y formación de óxidos metálicos. También fueron considerablemente útiles para establecer la temperatura de calcinación para la zeolita sintetizada antes de impregnarla con los metales. Se utilizó un analizador térmico diferencial/termogravimétrico, marca TA instruments, modelo SDT 2960, serie 372960-172. Las condiciones de

análisis fueron: rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 1000 °C, con una atmósfera de aire extra seco y un flujo de 100 ml/min.

5.3.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

La reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂ por sus siglas en inglés) es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ a una concentración y flujo determinado (regularmente en bases inertes, como por ejemplo Ar o N₂) sobre la muestra sólida a condiciones de temperatura programada. La rampa de calentamiento se programa usualmente entre 5-20 °C/min y el termograma resultante nos arroja el consumo de H₂ en función de la temperatura, indicando los valores en los cuales tienen lugar los eventos de reducción y pudiendo incluso determinar el grado en que ocurre [28].

A los catalizadores bimetálicos previamente calcinados (550 °C para los soportados en zeolita y 800 °C para los de alúmina), se les realizó este análisis para identificar los picos de reducción que tienen lugar en cada uno de los catalizadores sintetizados. Esto con el objetivo de conocer los rangos de temperatura en la cual ocurre la reducción de las especies de óxidos metálicos y establecer la temperatura ideal de reducción. Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea, LANOCAT, IPICYT. Se utilizó un equipo ChemBET TPR/TPO Quantachrome, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde 30 °C hasta 600 °C, flujo de H₂ de 20 ml/min (10% de H₂ en Argón) y un detector de conductividad térmica.

5.3.4. Fisorción de N₂

Fisorción de nitrógeno es un análisis sumamente útil para conocer características superficiales de los materiales sólidos. El análisis consiste en hacer adsorber sobre la superficie del sólido un gas inerte (usualmente N₂) a

diferentes valores de presión. La cantidad de gas adsorbido y desorbido respecto al aumento y decremento de la presión, es una característica identificativa de la superficie del sólido y del tipo de porosidad que tiene. Antes de realizar propiamente el análisis la muestra suele someterse a vacío por un tiempo determinado para desgasificar el material y minimizar el ruido que puedan generar partículas de aire u otras sustancias al interior del sólido [28].

Este análisis fue realizado a los catalizadores calcinados (550 °C para los soportados en zeolita y 800 °C para los de alúmina). Permitió conocer propiedades estructurales y superficiales importantes para materiales porosos de aplicación catalítica tales como área superficial por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y volumen de poro y diámetro de poro por el método BJH (Barrett-Jouner-Hallenda). Se utilizó un equipo BEL SORP MINI II, marca: BEL JAPAN INC. Las muestras fueron sometidas a tratamiento de desgasificación de 153°C por 24 horas previo al análisis, para posteriormente realizar su medición utilizando nitrógeno como gas adsorbente y nitrógeno líquido como medio a -196 °C, graficando puntos de adsorción 0.05 – 0.99 y desorción 0.99 – 0.03 de p_0/p .

5.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energía de dispersión de rayos x (EDX)

El barrido por microscopía electrónica (SEM por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones como fuente de iluminación. Actualmente se puede alcanzar hasta 1 nm de resolución en este tipo de equipos. Es una técnica que interactúa con la muestra a una profundidad de 1 μm , haciendo incidir sobre esta un haz fino de electrones con voltajes de aceleración de entre 0.1 a 30 kV. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra en 2 dimensiones, generando un barrido sobre toda la superficie. La interacción del haz incidente con la muestra genera diversas señales (electrones secundarios, electrones retro dispersados, electrones Auger y emisión de rayos x característicos) que son recogidos por distintos detectores. Cuando electrones de niveles internos son expulsados por

colisiones con los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisiones de rayos x, cuyas energías o correspondiente longitudes de onda están relacionadas con la composición elemental de la especie, permitiendo realizar una identificación de elementos mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos x (EDX por sus siglas en inglés) [28].

El análisis fue realizado a los catalizadores previamente calcinados y reducidos (500 °C). Permite conocer las aglomeraciones y la morfología de los catalizadores sintetizados. El detector EDX permitió constatar la presencia de los metales de interés en los catalizadores. Se utilizó un Microscopio JEOL Modelo JSM-6490LV. El análisis se realizó en alto vacío, con cubierta de Au y con voltaje de 20 KV en modalidad de electrones secundarios.

5.3.6. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de catalizadores, pues tiene un gran número de aplicaciones y de información que se puede obtener. La técnica se fundamenta en hacer incidir sobre la muestra radiación electromagnética, particularmente radiación infrarroja ($14000-10\text{ cm}^{-1}$), siendo la región de mayor interés químico la región infrarroja media ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). Al incidir la radiación infrarroja se produce una respuesta vibracional entre los enlaces de las moléculas, siendo el tipo de vibración y la longitud de onda a la que se presenta, una característica distintiva de cada tipo de enlace. Esta técnica permite entonces identificar grupos funcionales de interés en el catalizador o bien en productos de reacción, siendo interesante la variante in situ del análisis que posibilita la inferencia de mecanismos de reacción [28].

Este análisis se realizó a la zeolita FAU sintetizada cruda y calcinada a diferentes temperaturas (200, 300, 400, 550 y 1000 °C), así como a los catalizadores previamente calcinados (550 °C para los soportados en zeolita y

800 °C para los de alúmina) y reducidos (500 °C). Permitió conocer las bandas características de los tipos de enlaces presentes en los soportes y catalizadores bimetálicos sintetizados para corroborar la presencia de algunos elementos. También permitió conocer el efecto de la temperatura de calcinación en la zeolita sintetizada. Las muestras se analizaron en estado sólido, siendo mezcladas en un mortero con KBr. Los análisis se realizaron en un equipo Agilent Technologies Cary 630 con pastilla de KBr como material de referencia para la señal de fondo.

5.3.7. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

Esta técnica se fundamenta en la absorción y emisión de radiación de la región espectral ultravioleta, por parte de las moléculas o especies químicas. Esta interacción arroja información sobre los cambios en los estados energéticos de las especies involucradas, ya que cada especie tiene estados de energía característicos. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas [28].

Los análisis de espectroscopía UV-VIS fueron realizados tanto a los soportes como a los catalizadores monometálicos sintetizados. Fue posible identificar las bandas y los estados de oxidación de cada metal. También se realizó el análisis a los catalizadores bimetálicos sintetizados antes y después de ser sometidos a la etapa de reducción, en donde se pudo constatar tanto la presencia de las bandas de los metales, como la reducción de las especies. Las pruebas se efectuaron en un UV-3600 marca Shimadzu.

5.3.8. Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES)

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES por sus siglas en inglés) permitió conocer el contenido de cada metal presente en los catalizadores sintetizados. Para esto fue primero necesario hacer

una digestión ácida de los catalizadores para que el metal presente en la matriz sólida solubilizara en el medio ácido. Las digestiones para cada catalizador fueron llevadas a cabo con una mezcla de ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico y agua regia, en las proporciones detalladas en la tabla 4. Las muestras fueron sometidas a calentamiento a 90°C hasta disolución completa [44].

Tabla 4. Cantidades usadas en la digestión ácida de catalizadores

Catalizador	Muestra (g)	H₂SO₄ (ml)	HNO₃ (ml)	HF (ml)	Agua regia (ml)
Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.0499	10	4	20	10
Pt-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.0423	10	4	20	10
Pd-Ru/FAU	0.0472	10	4	20	-
Pt-Ru/FAU	0.0529	10	4	20	-

Una vez disueltas las muestras fueron filtradas y diluidas en proporciones de 1 a 10 y 1 a 20 en agua bidestilada. Para conseguir las curvas de calibración correspondientes de cada elemento fueron utilizadas soluciones patrón de Pt y Pd de 1000 ppm de la marca HACH. En el caso del Ru, la solución de 1000 ppm fue preparada con la sal RuCl₃·XH₂O de Sigma Aldrich. Las curvas fueron formadas con puntos de 1, 5, 10 y 20 ppm de cada metal, obteniendo coeficientes de correlación superiores a 0.99 para todos los elementos. Las determinaciones del contenido de metal fueron llevadas a cabo en un iCAP 6000 Series marca Thermo Scientific.

5.3.9. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés) es una técnica que proporciona información muy variada sobre la estructura, morfología, composición química, estados de oxidación,

cristalinidad, entre otras propiedades interesantes para materiales catalíticos. HR-TEM es capaz de proporcionar imágenes desde escalas micrométricas hasta del orden de amstrongs, obteniendo así distintos tipos de información [28]. En nuestro caso particular de estudio, fueron obtenidas imágenes de escala micrométrica para medir las distancias interplanares de las fases metálicas presentes en los catalizadores y a nivel de amstrongs, para corroborar los planos cristalinos presentes en los materiales.

Las muestras se mezclaron con etanol, para luego ser colocadas sobre las películas de soporte (retículas de níquel de malla 300, tipo de malla de carbono A) y ser secadas. Se usó un FEI Titan G2 30–800 (FEI, Hillsboro, OR, EE. UU.) para obtener las micrografías y 300 kV de voltaje.

5.3.10. Espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía foto electrónica de rayos x (XPS por sus siglas en inglés), es una técnica ampliamente interesante que proporciona información acerca de la interacción entre la fase activa y el soporte. Consiste básicamente en hacer incidir un haz de rayos x sobre la muestra, generando la liberación de fotoelectrones, que están en distintos niveles de valencia. La señal recogida proporciona información acerca de los estados de oxidación y el tipo de interacción presente entre los metales y la superficie. La excitación de los rayos x alcanza una profundidad menor a 10 nm, es por esto que la información proporcionada es básicamente de naturaleza superficial [28].

El análisis de superficie se realizó con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS) K-Alpha de Thermo Scientific, con un punto de rayos X de 400 μm , utilizando la pistola de inundación para la compensación de carga. Las mediciones se realizaron después de pasar iones de argón (2 keV) durante 20 s con un espesor estimado de 20-40 nm. Los datos XPS se procesaron usando un software MultipakTM, la adaptación de curva cuadrática no lineal se realizó

utilizando la forma de pico gaussiano/lorentziano. Se realizó una corrección de fondo lineal.

5.4. Construcción de reactor continuo trifásico y de placas paralelas

Un reactor continuo fue construido para operar involucrando las 3 fases deseadas (catalizador sólido, productos de reacción líquido e hidrógeno gaseoso). Fue construido en un material de difícil corrosión (acero inoxidable) y con un diseño que facilitase remover las partes, sin perder la hermeticidad del mismo. Esto para que el equipo quedase abierto a otras aplicaciones o futuras mejoras estructurales

Como se mencionó anteriormente, el reactor fue diseñado para operar con hidrógeno molecular para llevar a cabo la hidrogenación de HMF. El H_2 es suministrado por la parte superior del reactor simultáneamente por tres secciones del mismo a través de los tubing de acero inoxidable, con un flujo constante de 100 ml/min, controlado por un rotámetro. Los burbujeadores de hidrógeno cuentan con un diseño de aspersion al final del tubing para orientar las burbujas de H_2 hacia los laterales, es decir hacia las placas de acero (figura 8). El reactor cuenta con 4 placas de acero inoxidable sobre las cuales está soportado el catalizador sólido. Por un costado del reactor ingresa continuamente una solución de HMF, TFH, HCl y ácido fórmico, la cual va siendo orientada, por la hidráulica del fluido, a pasar a través de las placas y va reaccionado gradualmente con el H_2 que tiene contacto con el sólido. La alimentación fue realizada a 23 ml/min mediante la utilización de una bomba de desplazamiento positivo. Al otro costado del reactor se va obteniendo el producto de la reacción. El reactor cuenta además con tres salidas para muestreo interno y medición de la temperatura. La estructura y las placas del reactor también fueron fabricadas en acero inoxidable.

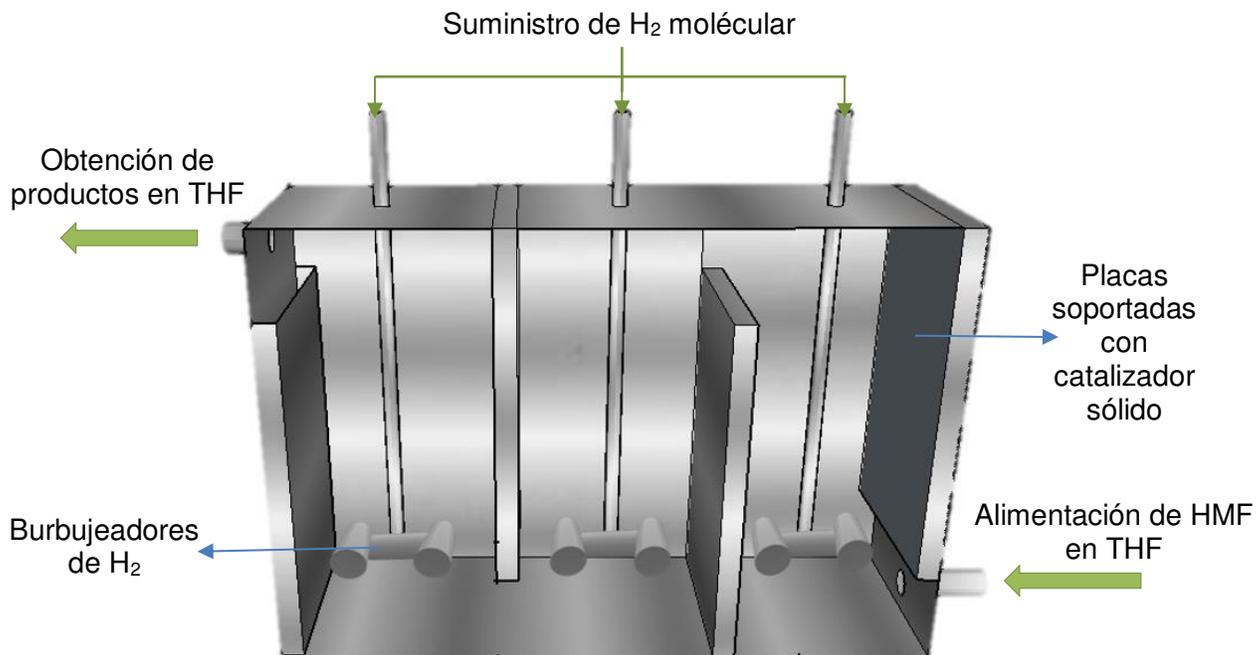


Figura 8. Reactor continuo trifásico y de placas paralelas.

5.5. Evaluación de la actividad catalítica

Los distintos catalizadores sintetizados, así como diferentes condiciones de reacción fueron evaluadas en la reacción de hidrogenación de HMF. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases acoplada a un detector de espectrómetro de masas (GC-MS) marca Agilent Technologies 7890B, equipado con una columna HP-5 (30m x 0.250mm x 0.25 μ m). La temperatura inicial fue de 45 °C, manteniéndose por 6 min para luego tener una rampa de 7 °C/min hasta 50 °C, en donde estuvo 3 min y posteriormente tener una rampa de 10 °C/min hasta 110 °C, en donde se mantuvo 7 min. Los tiempos de elución para cada uno de los compuestos son como sigue a continuación: 2,5-DMF (4.18 min), 1,4-diclorobutano (10.57 min), 5-MF (12.69 min), 1-cloro-1-buteno (13.33 min), 2,5-DFF (15.59), 5-A-2-F (19.64) y HMF (20.76 min). Las conversiones, rendimientos y selectividades se calcularon con las siguientes ecuaciones [26] :

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{moles HMF}_{\text{inicial}} - \text{moles HMF}_{\text{final}}}{\text{moles HMF}_{\text{inicial}}} * 100\% \quad (5.2)$$

$$\text{Selectividad, } x \text{ (\%)} = \frac{\text{moles } x_{\text{producidas}}}{\text{moles HMF}_{\text{inicial}} - \text{moles HMF}_{\text{final}}} * 100\% \quad (5.3)$$

$$\text{Rendimiento, } x \text{ (\%)} = \frac{\text{moles } x_{\text{producidas}}}{\text{moles HMF}_{\text{inicial}}} * 100\% \quad (5.4)$$

5.5.1. Actividad catalítica en reactor por lotes

La evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -alúmina y zeolita FAU en el sistema por lotes, se llevó a cabo en un matraz de 3 bocas, el cual fue calentado a la temperatura deseada en un baño de glicerina. El sistema fue sometido a una agitación constante de 1100 RPM. Se evaluaron hidrógeno molecular y ácido fórmico como fuentes de hidrógeno para la reacción, argumentando su uso en la sección 2.1.7. Los resultados y su discusión para la utilización de una u otra fuente son presentados en la sección 6.3.1.1. En los casos en los que se utilizó H₂ molecular, el sistema fue sometido a un flujo constante de 100 ml/min de hidrógeno al 30% en N₂. Las reacciones se llevaron a cabo durante 24 h, utilizando 200 mg del catalizador correspondiente 0.3 g de HMF, 0.05 g de HCl y 160 ml de THF. Dada la alta volatilidad del solvente THF, el sistema fue conectado a un condensador con agua a 15 °C para recuperar el solvente que se pudiese evaporar durante la reacción (figura 9).

En los casos en los que la fuente de hidrógeno utilizada fue ácido fórmico se emplearon 0.05 g de HMF, 0.07 g de HCl, 1.2 g de ácido fórmico, 20 ml de THF y 100 mg de catalizador. Para estas pruebas el montaje fue muy similar al representado en la figura 9, con la única variante de que la entrada habilitada en el matraz para hidrógeno gaseoso fue sellada. Los productos líquidos de la reacción fueron separados del catalizador sólido por centrifugación a 3200 RPM por 10 min. Cada prueba fue pesada antes y después de la reacción para conocer la cantidad exacta de solvente evaporado.

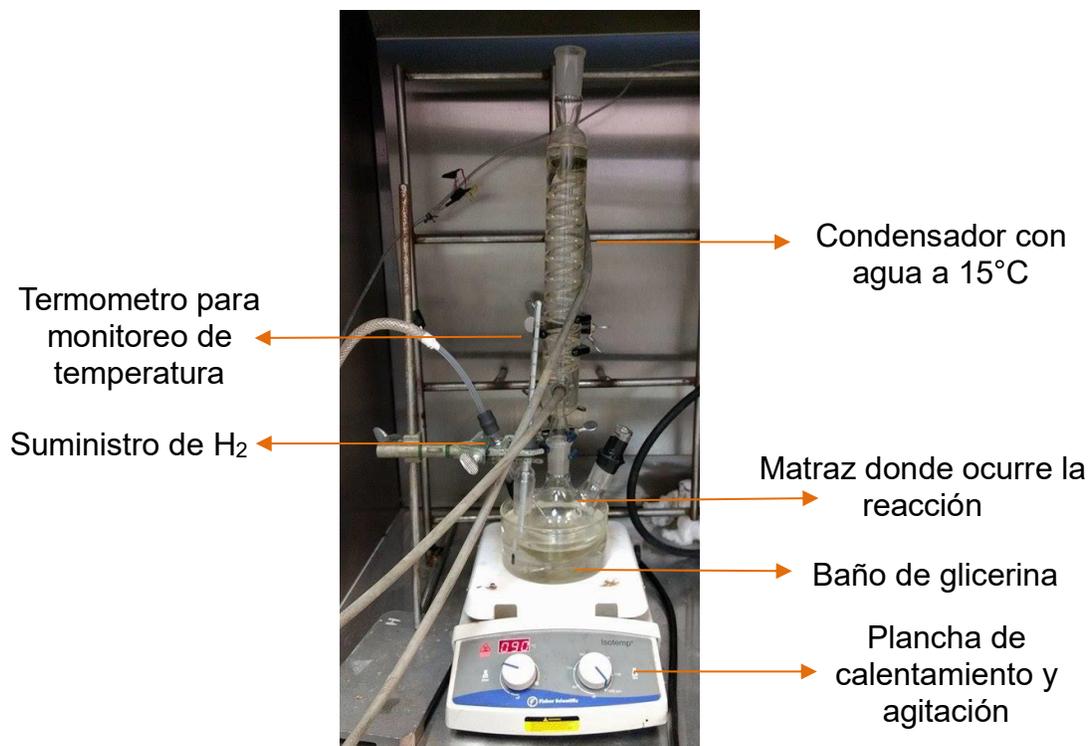


Figura 9. Montaje para reacción por lotes

5.5.1.1. Evaluación de la fuente de hidrógeno y co catalizador

Se realizaron pruebas con el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ evaluando H₂ molecular y ácido fórmico como fuente de hidrógeno y HCl como co catalizador, manteniendo constantes todas las demás condiciones de reacción. Estas pruebas permitieron fijar la fuente de hidrógeno para todas las demás evaluaciones en el reactor por lotes, de acuerdo a las conversiones y selectividades obtenidas.

5.5.1.2. Evaluación de los catalizadores

Una vez establecida la fuente de hidrógeno, se evaluó la reacción con los catalizadores sintetizados y se probaron en la reacción para determinar el efecto de cada metal por separado. Las pruebas se realizaron a 70 °C, 1100 RPM y 24

h, utilizando 0.05 g de HMF, 0.07 g de HCl, 1.2 g de ácido fórmico y 100 mg del catalizador correspondiente.

5.5.1.3. Evaluación cinética

Una vez identificado el catalizador bimetálico más selectivo hacia la formación de bicom bustibles y derivados furánicos de interés, fue sometido a un seguimiento a través del tiempo de reacción. Se tomaron alícuotas del sistema en distintos momentos de la reacción y se determinaron las concentraciones de HMF y los múltiples productos de reacción en cada momento. La evaluación cinética se hizo a distintos niveles en la temperatura de reacción (60, 70 y 80 °C). Las pruebas se realizaron a 1100 rpm y 24 h, utilizando 0.05 g de HMF, 0.07 g de HCl, 1.2 g de ácido fórmico y 100 mg de catalizador.

Se probaron algunos modelos cinéticos contrastados en la literatura científica, los cuales han representado adecuadamente procesos catalíticos heterogéneos. La descripción del modelo puede ser vista en la tabla 5. Los modelos fueron ajustados con la herramienta de Non Linear Curve Fit del software Origin 8.0.

Tabla 5. Modelos cinéticos evaluados

Modelo	Ecuación	Descripción
M1	$-r_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt} = kC_A$	Modelo cinético de primer orden que considera el peso de catalizador y ha sido probado con éxito en la literatura para reacciones catalíticas heterogéneas de transformación de HMF [37].
M2	$-r_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	Modelo cinético de segundo orden que considera el peso de catalizador.
M3	$-r_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt} = \frac{kk_A C_A}{1 + k_A}$	Este es un modelo de pseudo primer orden que considera la adsorción reversible del reactivo y la reacción en la superficie [40].

M3	$-r_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt}$ $= \frac{C_A}{\frac{1}{k} + \frac{1}{a_m k_m}}$	<p>Este modelo es basado en resistencias, donde el termino 1/k representa la resistencia a la reacción y 1/a_mk_m a la transferencia de masa [45].</p>
----	--	--

Donde r_A es la rapidez de consumo del reactivo A, que en nuestro caso particular, es HMF. C_A es la concentración de HMF, V el volumen de reacción y W el peso de catalizador.

Una vez establecido el modelo que mejor reproduce la transformación catalítica de HMF, se aplicó a todas las temperaturas evaluadas y se determinaron constantes de reacción para cada uno de los productos obtenidos. Mediante la ecuación de Arrhenius (ec. 5.5.) se establecieron las energías de activación aparentes de los compuestos.

$$k(T) = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 5.5$$

5.5.1.4. Estudio de re uso de catalizador

Los catalizadores bimetálicos más selectivos hacia la formación de bicombustibles y derivados de interés fueron reciclados y sometidos a pruebas para evaluar su actividad después de varios niveles de uso. Después de cada corrida el catalizador sólido fue separado de los productos de reacción por centrifugación a 3200 RPM y secado a 70 °C por 24 h. Las pruebas se realizaron a 70°C, 1100 rpm y 24 h, utilizando 0.05 g de HMF, 0.07 g de HCl, 1.2 g de ácido fórmico y 100 mg de catalizador reciclado.

5.5.2. Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas

Los catalizadores bimetálicos más activos en la formación de biocombustibles y derivados de interés fueron utilizados en el reactor trifásico y continuo propuesto. Las pruebas se desarrollaron fijando el catalizador sobre las placas

con un pegamento comercial, tal como se detalla en la sección 3.4. Para cada corrida en el reactor continuo se empleó un flujo de 100 ml/min de H₂ molecular, 0.1 g de HMF, 0.14 g de HCl, 2.4 g de ácido fórmico en 900 ml de THF y 200 mg de catalizador. La mezcla fue alimentada al reactor, siendo precalentada a 40 °C con un flujo de 23 ml/min. Los productos de reacción fueron recolectados a la salida del reactor a distintos tiempos de corrida.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de soportes y catalizadores bimetálicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -Al₂O₃ y zeolita FAU

6.1.1. Difracción de rayos x (XRD)

En la figura 10 se muestran los patrones de difracción para la zeolita FAU sintetizada como soporte a diferentes temperaturas de calcinación (desde 200 hasta 1000 °C), donde se muestra un efecto importante de la temperatura sobre las fases cristalográficas presentes en la zeolita. Puede observarse la presencia de fundamentalmente 2 fases: la zeolita FAU (identificada con la ficha JCPDS No. 10-0672) y zeolita LTA (identificada con la ficha JCPDS No. 14-0296).

A mayores temperaturas de calcinación se puede evidenciar una disminución importante en la altura de todos los picos y un ensanchamiento de los mismos. A temperaturas cercanas a 1000 °C, la disminución es casi total de la intensidad de los picos, lo que se traduce en una pérdida considerable de la estructura cristalina de las fases identificadas. Este comportamiento se ha reportado también para distintos tipos de zeolitas como stellerita, natrolita, heulandita y barrerita, las cuales a temperaturas de calcinación superiores a 700 °C han presentado perdido total de su estructura cristalina [46]. Adicionalmente, altas temperaturas de calcinación (>600 °C) no son convenientes para las zeolitas, pues favorece la migración de especies de aluminio de los sitios tetraédricos de Al-O, reduciendo consecuentemente la cantidad de sus sitios ácidos [47].

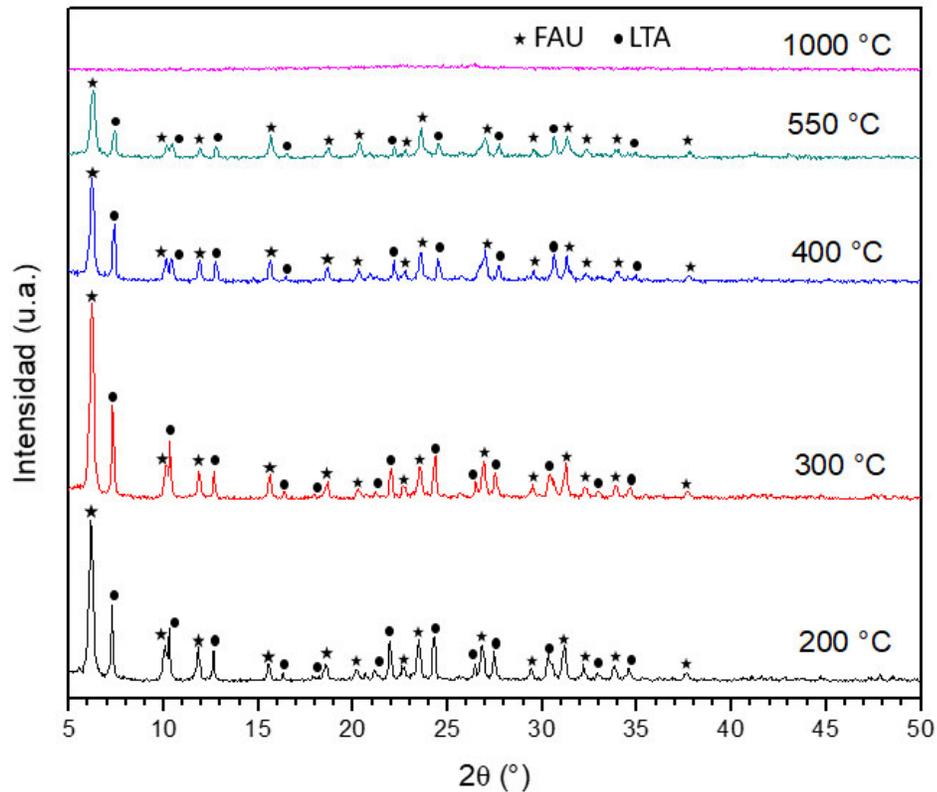


Figura 10. Difractogramas XRD para zeolita FAU a diferentes temperaturas de calcinación

La presencia de las dos fases cristalinas identificadas es bastante común en las zeolitas sintetizadas por método hidrotérmico, especialmente donde se utiliza TMAOH como agente direccionador de estructura. Ambas fases (LTA y FAU) cuentan con sodalitas como estructuras de construcción, con la diferencia de que las sodalitas vienen unidas por anillos de 4 y de 6 miembros para LTA y FAU respectivamente. La pureza o proporción de distribución de alguna de estas dos fases viene regida por parámetros de la síntesis de la zeolita como la concentración alcalina, relación Si/Al, tiempo y temperatura de cristalización. Particularmente, la concentración de Na^+ parece ser fundamental, pues es necesaria para la formación de alguna de estas fases, incrementándose la fracción de LTA a medida que se incrementa la de Na^+ [34].

Si bien y como es de esperarse, puede apreciarse una disminución importante de la intensidad de los picos para las dos fases de zeolita identificadas (FAU y LTA) en función de la temperatura, a 550 °C la fase predominante es la FAU [46] (figura 11). Los tamaños de cristalito promedio para las fases involucradas fueron calculados con la ecuación de *Scherrer* como se describió en la sección 5.1.2 [42]. En la figura 10 puede observarse que de 200 °C a 550 °C el cristalito de la fase LTA pierde un 62% de su tamaño, mientras que la fase FAU pierde solo un 33%. Esto traduce una menor estabilidad térmica de la fase LTA respecto a la FAU, que es la de interés. La mayor pérdida de la fase LTA ocurre entre 400 y 550 °C, sugiriendo una mejor estabilidad de esta fase cuando se calcina hasta temperaturas de 400 °C. Adicionalmente se encontró que para temperaturas de calcinación entre 200 y 550 °C el tamaño de cristalito de la fase FAU se mantiene entre 20 y 40 nm, valores típicos para esta zeolita según lo reportado en la literatura científica, como en la investigación de J.M. Domínguez *et al.* [48]. El presente resultado fue un factor a considerar cuando se fijó la temperatura de calcinación de los catalizadores bimetálicos soportados en FAU a 550°C, como puede observarse en la sección 5.2.

La diferencia anteriormente descrita en cuanto a la estabilidad térmica de las fases LTA y FAU fue descrita también por Lin *et al.*, el cual encontró primeramente la presencia de estas dos fases coexistiendo en su zeolita sintetizada. Después de realizar un análisis térmico evidenció una mayor pérdida de masa en la zeolita con mayor proporción de fase LTA, respecto a la de mayor proporción de FAU [49]. Esta diferencia puede ser atribuida a una diferencia estructural en cuanto a los anillos que unen las sodalitas de las fases LTA y FAU, pues en el caso de FAU la super caja que forman las sodalitas puede ser de mejor estabilidad térmica que la caja α formada en el caso de LTA.

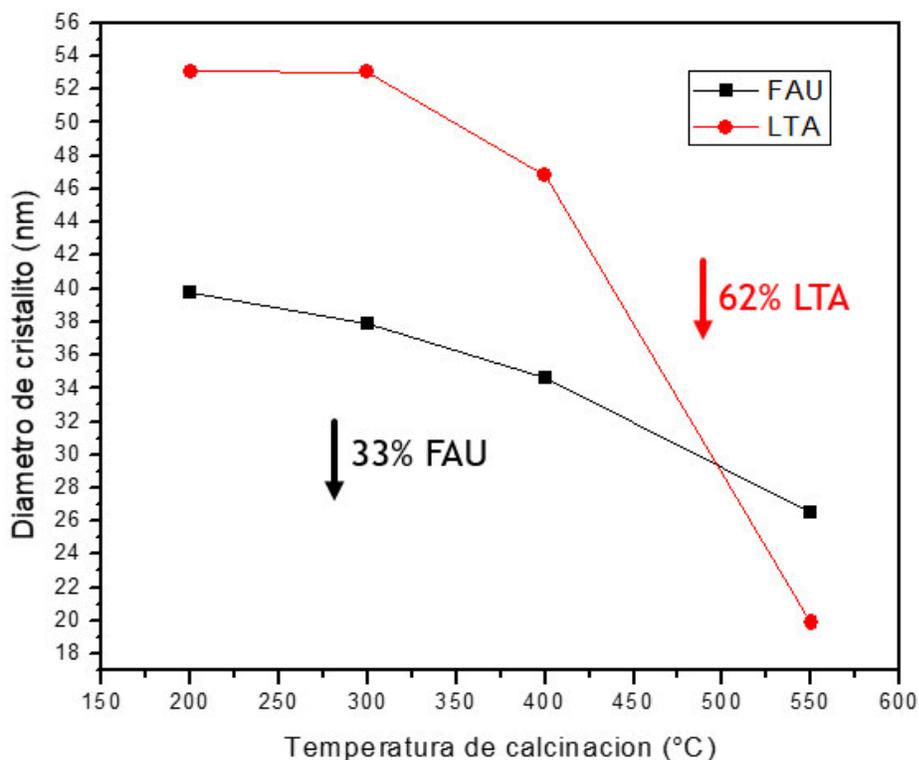


Figura 11. Análisis de tamaño de cristalito fases LTA y FAU

En la figura 12 se presentan los difractogramas para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores bimetálicos soportados en dicho material (calcinaos y reducidos). Pueden observarse tanto en el soporte, como en los catalizadores, picos de difracción a 38, 46 y 67 de 2θ ($^\circ$), característicos de la fase cristalina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [50]. Es importante notar como durante la síntesis de los catalizadores bimetálicos, que implica procesos de alta temperatura (como se detalla en la sección 5.2), no se pierde la estructura cristalina característica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto es particularmente interesante pues las propiedades cristalinas del soporte no se ven afectadas cuando se dopa con los metales para su posterior aplicación catalítica.

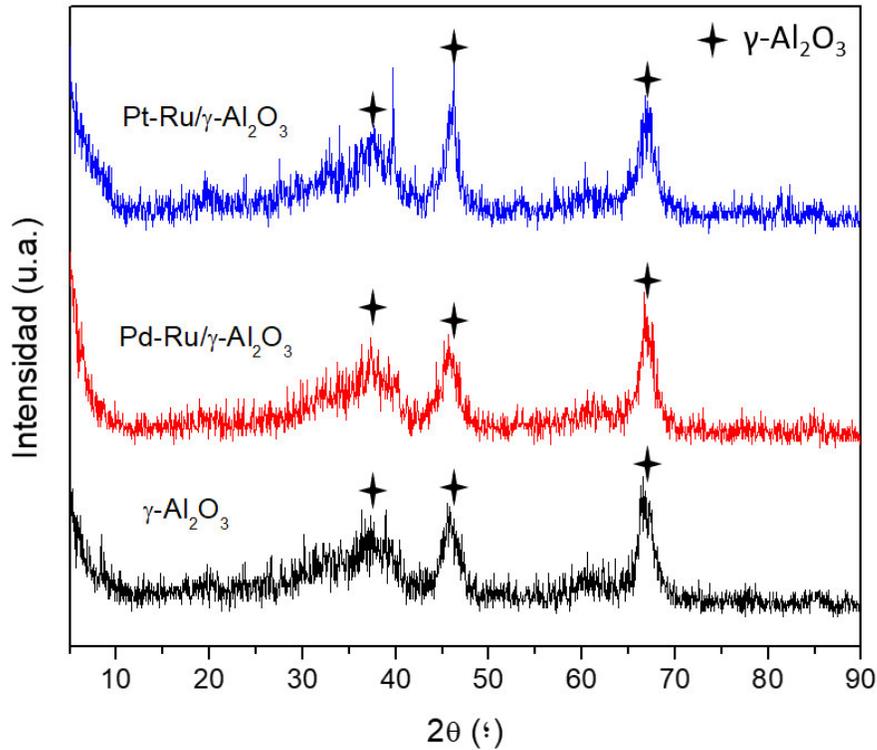


Figura 12. XRD catalizadores bimetalicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para los catalizadores bimetalicos soportados en FAU (calcinaos y reducidos), puede observarse en la figura 13 los difractogramas vs la zeolita FAU que se utilizó para soportar los metales (calcinao a 550 °C). Puede apreciarse que los efectos térmicos del proceso de elaboraci3n del catalizador, detallado en la secci3n 5.2, afecta la estructura cristalina de ambas fases (LTA [51] y FAU [48]) presentes en la zeolita. Si bien los picos de difracci3n se ven atenuados y con menor intensidad en el catalizador, aún están presentes por ejemplo los picos de 6, 16, 21, 24 y 31 de 2θ (°), característicos de la fase FAU, la cual es de interés [52]. Adicionalmente en la secci3n 6.1.4. se discute también como los catalizadores soportados en FAU presentan aún propiedades superficiales deseadas y características de materiales de estructura jerárquica meso-micro, como la zeolita FAU.

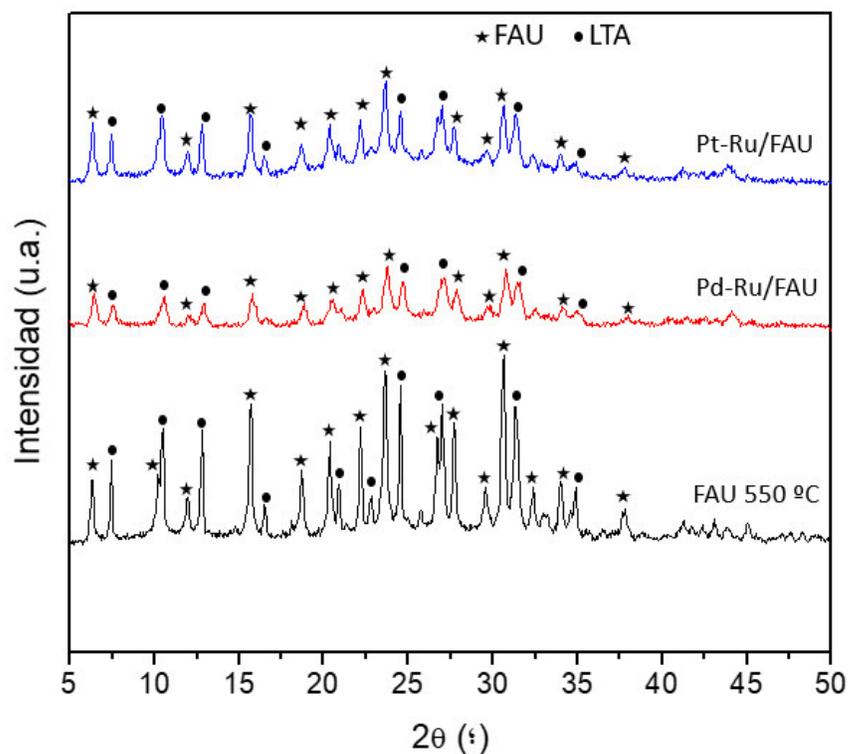


Figura 13. XRD catalizadores bimetalicos soportados en FAU

6.1.2. Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA)

En la figura 14 se evidencia el DTA para la zeolita FAU sintetizada, donde resaltan 2 eventos térmicos a 350 °C y 480 °C, atribuibles a la descomposición térmica de la plantilla orgánica TMAOH en dos etapas. El primer evento se atribuye a la descomposición de la plantilla en la β -caja de la zeolita FAU o sodalita, que es la cavidad más externa. El segundo evento se atribuye a la descomposición del TMAOH presente en la supercaja interna de la zeolita [53].

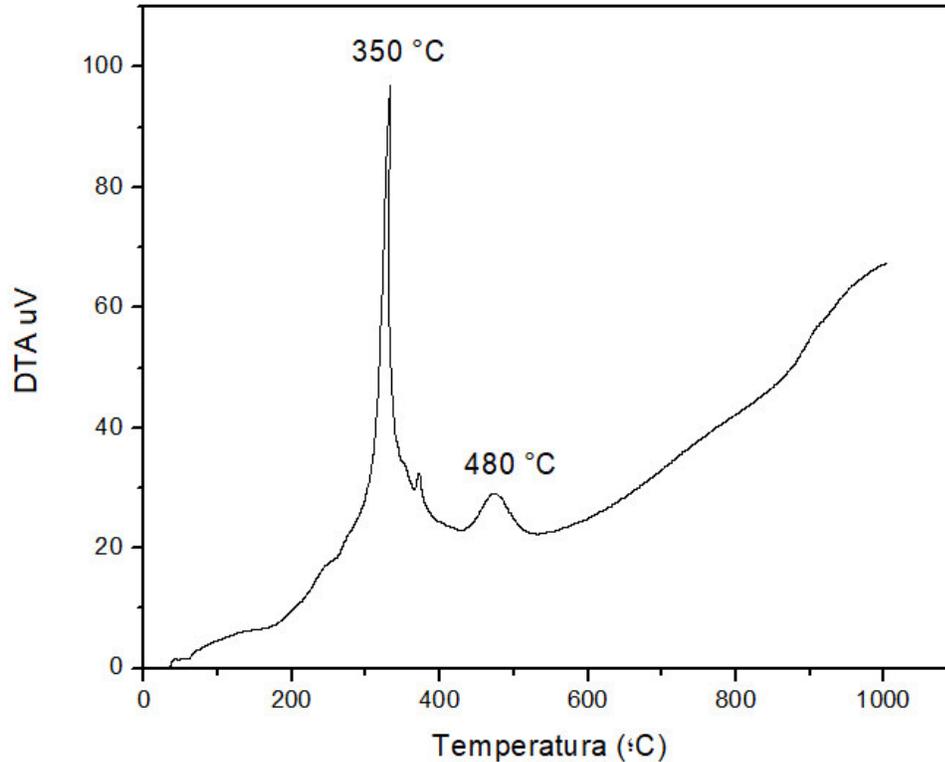


Figura 14. DTA para zeolita FAU

En la figura 15 se muestra el análisis termo gravimétrico (TGA) para los catalizadores bimetálicos sintetizados soportados en γ - Al_2O_3 y FAU. Se pueden establecer fundamentalmente tres zonas de pérdida de peso. La primera entre 30-120 °C en la cual predomina la desorción del agua fisisorbida y empieza la descomposición de compuestos orgánicos. La segunda entre 120-280°C en la cual ocurre la desorción del agua quimisorbida y continua la descomposición de compuestos orgánicos junto con sales precursoras. En la tercera zona que, ocurre entre 280-550 °C, se presenta la descomposición de compuestos orgánicos y sales precursoras. De la temperatura ambiente hasta 550°C ocurre una pérdida de peso promedio del 10% para los catalizadores soportados en alúmina y del 25% para los soportados en FAU. Esta diferencia es atribuible al gran contenido de la plantilla orgánica (TMAOH) utilizado durante la síntesis de la zeolita FAU [53] [54].

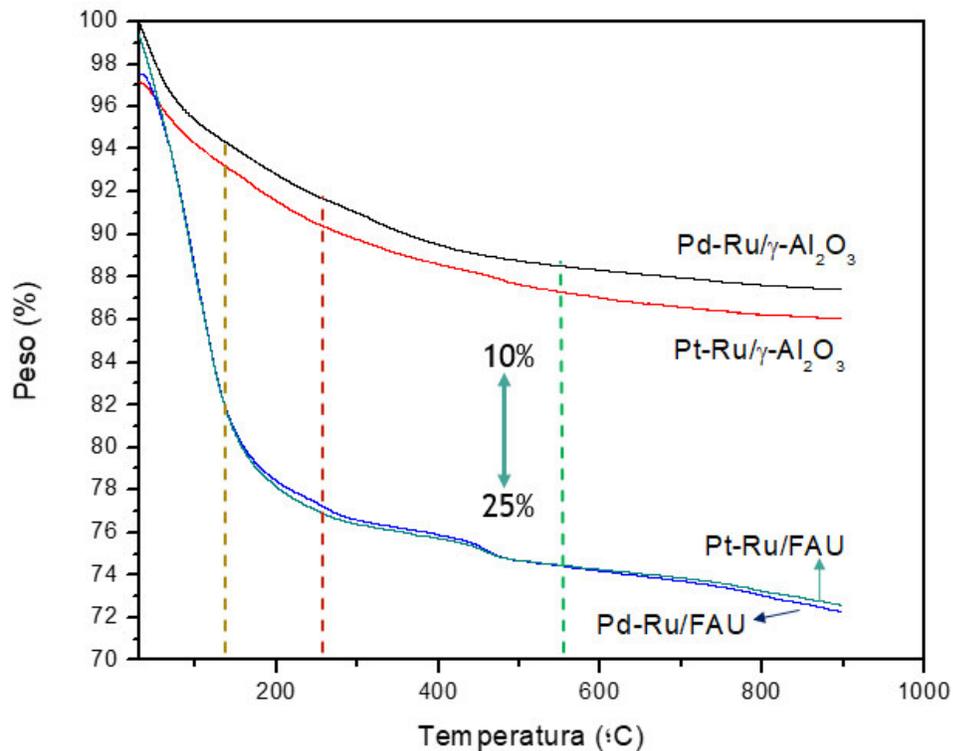


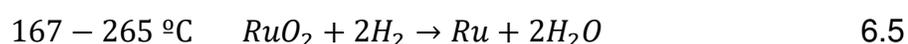
Figura 15. TGA para zeolita FAU y catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -Al₂O₃ y en FAU

6.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Los perfiles de reducción mostrados en la figura 16, evidencian para los cuatro catalizadores bimetalicos soportados, picos entre 167-265°C, característicos de la reducción de especies de Ru⁺⁴ a Ru⁰ (ecuación 6.5). Jinxiang *et al.* evidenció una ligera variación en la temperatura de aparición de los picos de reducción, cuando el Ru era soportado en óxidos de aluminio o en óxidos de silicio. Esta variación se evidencia en el presente resultado, dado la presencia de óxidos de silicio en los catalizadores soportados en zeolita FAU [55]. Para los catalizadores Pt-Ru/ γ -Al₂O₃, Pd-Ru/FAU y Pt-Ru/FAU se evidencian picos de menor intensidad a 110 °C atribuibles a la reducción de otros óxidos del tipo RuO_x (por ejemplo Ru₂O₃) diferentes a RuO₂ [56]. Para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ muy

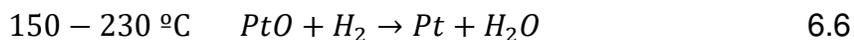
probablemente está también presente la reducción de otras especies de RuO_x , sin embargo este pico de reducción no es visible, pues el corrimiento propio de la interacción con el soporte hace que quede cubierto por el pico de reducción de RuO_2 [55].

La ausencia del pico de alrededor de $110\text{ }^\circ\text{C}$ para el catalizador Pd-Ru/ γ - Al_2O_3 puede ser también en parte explicado por una menor formación de Ru_2O_3 respecto a RuO_2 , que la que pudo tener lugar en la síntesis de Pd-Ru/FAU. En el caso de los catalizadores Pt-Ru, se puede observar que para ambos soportes el pico de $110\text{ }^\circ\text{C}$ tiene una intensidad muy similar, variando ligeramente su desplazamiento, el cual puede ser explicado por su interacción con el soporte, como se detalló anteriormente [55]. En estos casos se puede inferir que la proporción en la formación de Ru_2O_3/RuO_2 durante la síntesis de los catalizadores Pt-Ru fue muy similar. Esta hipótesis está también sustentada por los análisis de UV-VIS presentados en la sección 6.1.7. del presente estudio, en el cual las bandas atribuidas a la presencia de Ru^{+3} presenta una intensidad equivalente para los catalizadores Pt-Ru en ambos soportes. En el caso del catalizador Pd-Ru/FAU esta banda está más pronunciada que para Pd-Ru/ γ - Al_2O_3 .



Los eventos de reducción del Pt^{+4} y Pt^{+2} a Pt^0 se reportan a temperaturas entre $150\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$ [57], siendo un intervalo muy similar al evento de reducción anteriormente descrito de Ru^{+4} a Ru^0 . El evento se atribuye a la reducción del Ru y no a la de Pt por la presencia de Ru en los cuatro catalizadores sintetizados. Es posible inferir entonces que el evento de reducción asociado a Pt que tiene lugar en los catalizadores Pt-Ru/ γ - Al_2O_3 y Pt-Ru/FAU, es de la reducción de Pt^{+2} a Pt^0 [58] (ecuación 6.6); necesitando estequiométricamente menos H_2 que el evento descrito para el Ru en la ecuación 6.5. Los eventos de reducción

obtenidos indican además que el precursor RuCl_3 tiende mayoritariamente a formar RuO_2 en presencia de precursores de Pt [56].



Los eventos de reducción atribuibles a óxidos de Pd se reportan en intervalos de temperaturas bajas, típicamente entre 20-100°C [54], no siendo visibles en el perfil de reducción mostrado en la figura 16. De acuerdo a lo descrito anteriormente, se fijó una temperatura de reducción de 500 °C para los cuatro catalizadores.

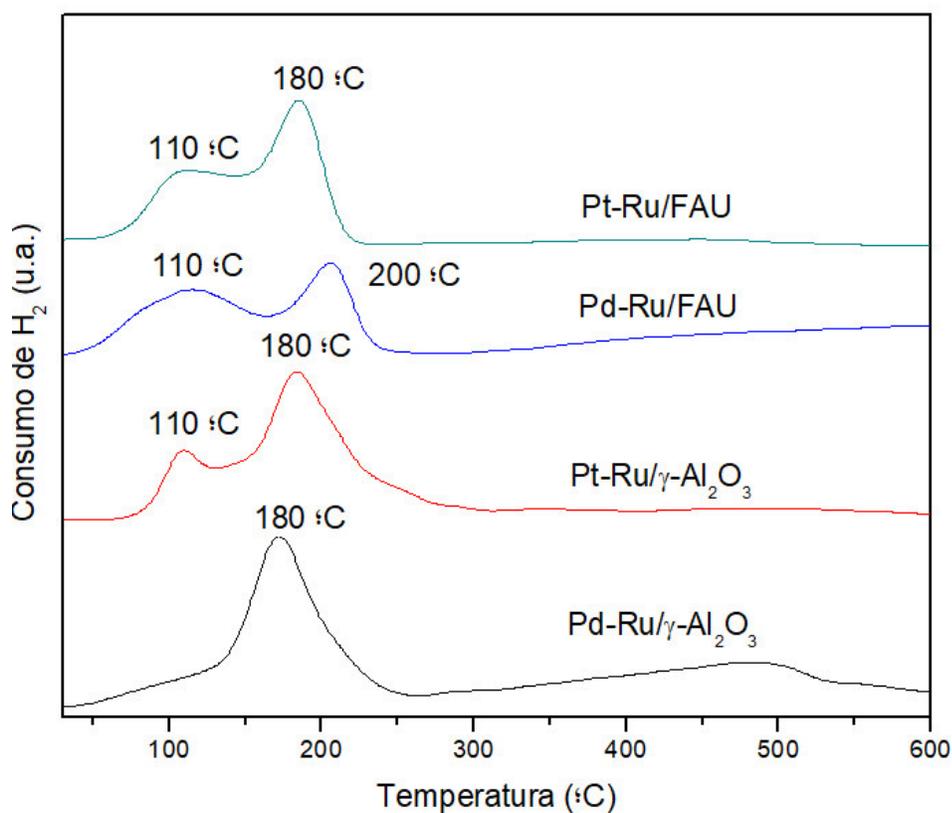
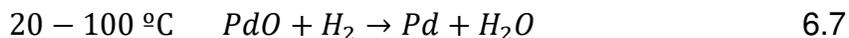


Figura 16. TPR-H₂ para catalizadores bimetalicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en FAU

En la figura 17 se puede observar el perfil de reducción para los catalizadores monometálicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para el catalizador de Ru se puede

constatar la presencia del pico con centro en 225 °C, correspondiente a la reducción de RuO₂ (ecuación 6.5). De igual manera que para los catalizadores bimetalicos, el pico de reducción de 110 °C aparece, aunque con menor intensidad. La variación en la intensidad como el ligero corrimiento de la temperatura de aparición del pico se explica por la interacción entre las especies metálicas, afectando la reducibilidad de los catalizadores. De modo que muy posiblemente la presencia del monometal de Ru favorezca la reducibilidad de RuO₂ frente a otros óxidos como el Ru₂O₃ [59].

Tal como ocurre para los catalizadores bimetalicos, puede observarse también el pico alrededor de 200 °C (ecuación 6.6.) para el catalizador Pt/γ-Al₂O₃, el cual coincide tanto en el rango de temperatura como en la intensidad, según las referencias científicas [57]. El catalizador Pd/γ-Al₂O₃ presentó un pico a 70 °C característico de la reducción de Pd⁺² a Pd⁰. El rango de aparición de este pico (20-100 °C) hace que cualquier interacción entre especies metálicas o con el soporte, ocasione el riesgo que el pico de reducción no sea visto en el intervalo de temperatura estudiado, como fue el caso para los catalizadores bimetalicos [60]. El evento de reducción en mención es descrito por la ecuación 6.7:



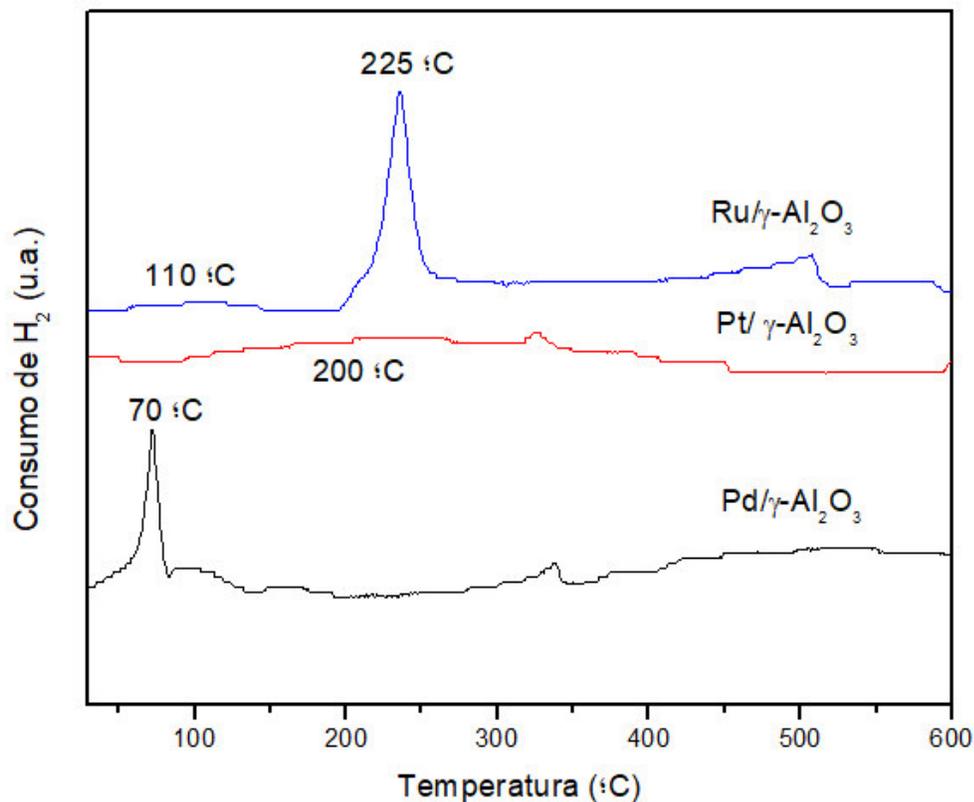


Figura 17. TPR-H₂ para catalizadores monometálicos soportados en γ -Al₂O₃

Como se mencionó en la sección 5.1.3. todos los catalizadores fueron sometidos a reducción durante 1 hora a 500 °C y un flujo de H₂ (30% vol. en Nitrógeno) de 100 ml/min. Como es bien conocido, la adecuada reducción de las especies metálicas es vital para un óptimo desempeño catalítico. A continuación, en la tabla 6 se puede apreciar la cantidad de H₂ suministrada y el requerimiento teórico para la reducción completa de cada uno de los catalizadores. Se consideró una base de 5 g de catalizador y PdO, PtO, RuO₂ y Ru₂O₃ como óxidos metálicos a reducir. Se puede observar que el H₂ alimentado es suficiente para la teórica completa reducción de todas las especies metálicas. Cabe resaltar que muy probablemente el valor real de requerimiento de H₂ es menor al teórico, pues como se verá en la sección 6.1.8. el contenido de metales soportados en los catalizadores puede ser menor al nominal.

Tabla 6. Requerimiento de H₂ para la reducción de los catalizadores

Catalizador	Requerimiento de H₂ (g)	H₂ alimentado (g)
Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.0015	0.1618
Pt-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.0016	
Pd-Ru/FAU	0.0015	
Pt-Ru/FAU	0.0016	

6.1.4. Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores bimetalicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -Al₂O₃ mostradas en las figuras 18 a) y b), son características de la clasificación IV según la IUPAC y obedece a sólidos mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H1 debido a la condensación capilar de nitrógeno en los mesoporos [61]. El ciclo de histéresis H1 sugiere la presencia de materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poros muy estrecha y aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme [61].

En las figuras 18 c) y d) se pueden apreciar las isothermas de los catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en FAU, las cuales son cóncavas respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumentan rápidamente a baja presión y posteriormente alcanzan un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas se clasifican como tipo I y son características de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el plateau [61].

Adicionalmente en las figuras 18 c) y d) se observa que a p/p_0 por encima de 0.7, tienen lugar ciclos de histéresis mesoporosos característicos del tipo H3 según la clasificación de la IUPAC. Cuando la histéresis tiene lugar entre 0.45-0.8 de p/p_0 se dice que los poros presentes en el material tienen forma de hendidura, mientras que para histéresis de 0.85-1 de p/p_0 se dice que predominan espacios de morfología esférica, siendo este el caso de los catalizadores Pd-Ru/FAU y Pt-Ru/FAU [62], en los cuales la plantilla (TMAOH) ayuda en la formación de estructuras porosas jerárquicas (micro-meso). Si bien los tamaños de poro promedios y la forma de las isothermas son parecidas a las que se obtendrían para sólidos microporosos, es evidente la presencia de mesoporosidad en el material y que adrede puede beneficiar la actividad catalítica [33].

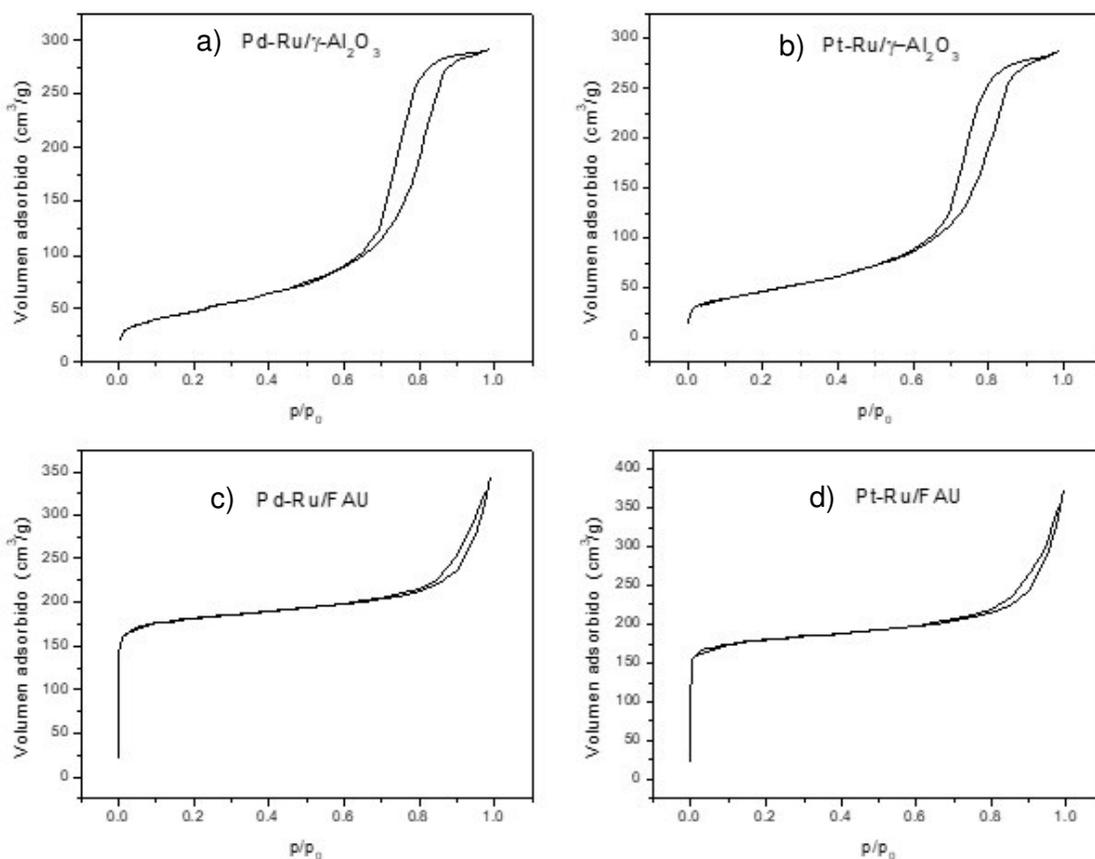


Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción para catalizadores a) Pd-Ru soportado en γ -Al₂O₃, b) Pt-Ru soportado en γ -Al₂O₃, c) Pd-Ru soportado en FAU y d) Pt-Ru soportado en FAU

En la figura 19 puede observarse la distribución del tamaño de poro para los catalizadores sintetizados. Puede resaltarse que, para todos los catalizadores, el volumen de poro tiende a verse beneficiado por los tamaños de poro más pequeños. En las figuras 19 a) y b) se aprecia que para los catalizadores soportados en alúmina se ve una distribución de poro uniforme con un pico estrecho centrado en 6 nm, con volumen total de poro de aproximadamente 0.11 cm³/g*nm. Esta distribución de tamaños de poro coincide con las reportadas para el catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃ sintetizado por Yonggang *et al.* En su investigación, el cual reportó un valor de tamaño de poro de alrededor de 6 nm [63]. En las figuras 19 c) y d) se ve que para los catalizadores soportados en zeolita FAU la distribución de tamaño de poro no es uniforme, pero el comportamiento es característico de materiales altamente microporosos como los sintetizados en los trabajos de J.Kin *et al.*, S.Soltanali *et al.* y J. Shi *et al.* [64] [65] [26].

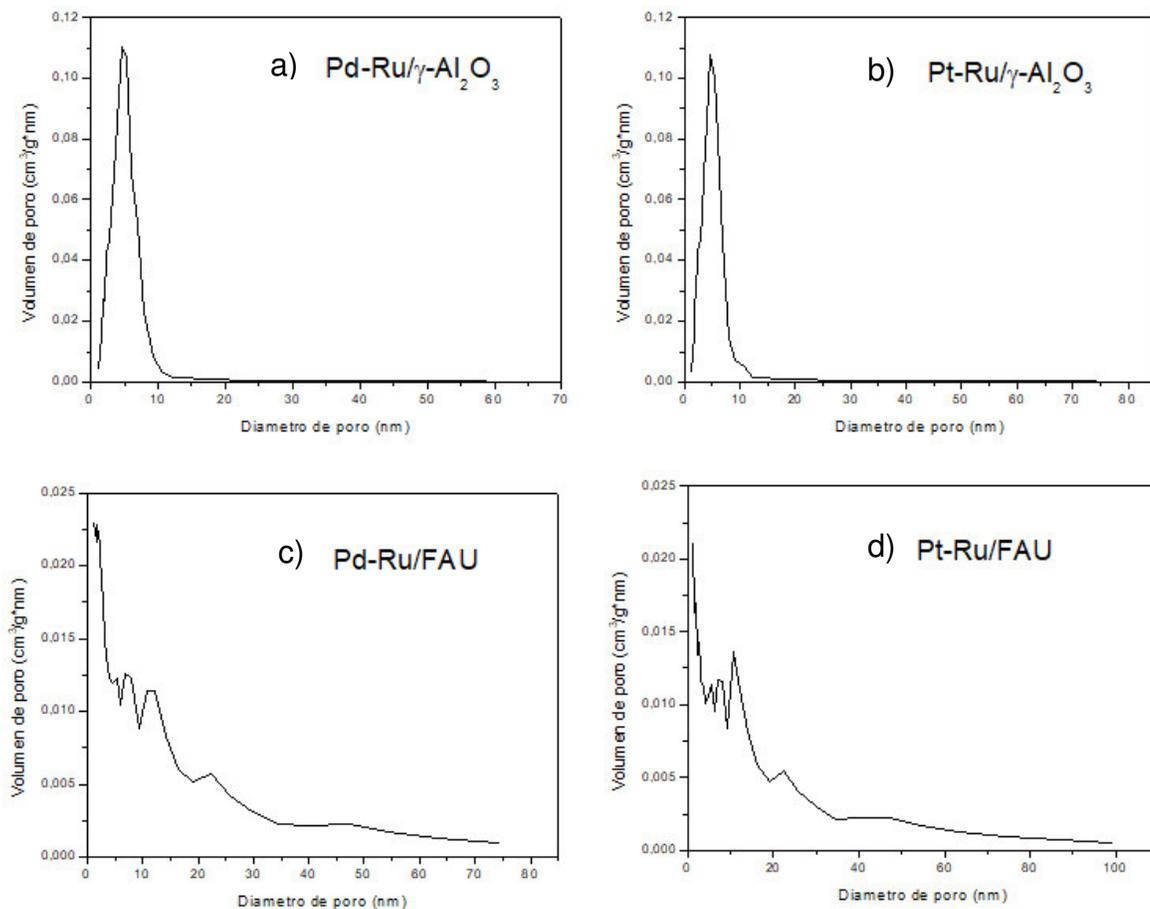


Figura 19. Distribución de tamaño de poro para catalizadores a) Pd-Ru soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) Pt-Ru soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) Pd-Ru soportado en FAU y d) Pt-Ru soportado en FAU

Los catalizadores bimetálicos soportados en FAU presentaron una muy alta área superficial BET, siendo en promedio más de 3 veces superior a la encontrada para los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores soportados en FAU también presentaron en promedio 22% mayor volumen de poro respecto a los de alúmina y menor tamaño de poro (tabla 7). Como puede esperarse, el área superficial de los catalizadores disminuye entre un 12 y 21 % respecto al área superficial encontrada para los soportes, sugiriendo la fijación de las partículas metálicas en la superficie del sólido y también al interior de los poros [37].

Tabla 7. Resumen propiedades superficiales catalizadores bimetálicos y soportes

Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Decremento de área respecto al soporte (%)	Volumen total de poro BJH (cm ³ /g)	Diámetro de poro BJH (nm)
γ-Al ₂ O ₃ [27]	196	-	0.43	8.83
Pd-Ru/ γ-Al ₂ O ₃	173	12	0.46	10.44
Pt-Ru/ γ-Al ₂ O ₃	168	14	0.45	10.56
FAU	713	-	0.73	4.07
Pd-Ru/FAU	566	21	0.31	3.98
Pt-Ru/FAU	620	13	0.32	3.70

Las propiedades superficiales que tienen los catalizadores sintetizados son muy interesantes y competitivas en comparación con materiales catalíticos elaborados por diversos autores para aplicaciones similares (ver tabla 8). Por ejemplo, es el caso de Panpan Yang *et al.* [22] que sintetizó catalizadores de Ni-Co soportados en C, Al₂O₃ y SiO₂. Puede observarse que el catalizador Pd-Ru/FAU sintetizado en este estudio tiene mayor área superficial (566 m²/g) que todos los catalizadores de Panpan Yang *et al.* (181-357 m²/g). En cuanto al catalizador de Pd/Al₂O₃ de Yonggang Li *et al.* [63], los catalizadores sintetizados en este estudio, aunque con menor volumen de poro, tienen áreas superficiales competitivas. Es interesante notar como los catalizadores de Pd soportados en zeolitas de Tidahy *et al.* [66] presentan áreas superficiales muy altas, pero volúmenes de poro pequeños. Los catalizadores elaborados en esta investigación, mantienen ambas propiedades en valores relativamente altos, pero no en extremos en los cuales se desfavorezca apreciablemente algunas de las propiedades. El catalizador de Pd-Ru/γ-Al₂O₃ desarrollado en la presente investigación presenta mayor área superficial que los catalizadores de Ru en alúmina sintetizados por Deniz *et al.* [67] y volumen de poro ligeramente inferior.

Si bien las propiedades superficiales como área superficial y volumen de poro no determinan por si solas una alta actividad catalítica, son propiedades deseables cuando se elaboran materiales porosos con perspectivas de aplicación en catálisis. En muchos casos el dopar un material poroso con metales implica una pérdida de hasta el 50% del área superficial [23]. Los catalizadores preparados en este estudio mantienen propiedades superficiales muy interesantes y competitivas con materiales de similar aplicación sintetizados en la literatura.

Tabla 8. Comparación de propiedades superficiales con materiales catalíticos de la literatura

Investigación	Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)
Actual	0.5%Pd-0.5%Ru/ γ -Al ₂ O ₃	173	0.45
	0.5%Pd-0.5%Ru/FAU	566	0.31
Panpan Yang <i>et al.</i> [23]	2%Ni-20%Co/C	357	0.19
	2%Ni-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃	225	0.75
	2%Ni-20%Co/SiO ₂	181	0.33
Yonggang Li <i>et al.</i> [63]	0.5%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	265	0.68
Tidahy <i>et al.</i> [66]	0.5%Pd/FAU	589	0.2
	0.5%Pd/BEA	590	0.16
Deniz <i>et al.</i> [67]	1%Ru-5%Ni/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	112	0.5
	1%Ru/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	122	0.56

6.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energía de dispersión de rayos x (EDX)

En la figura 20 se aprecia la micrografía de magnificación 1000 para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ junto con el análisis elemental y el mapeo de algunos de los elementos presentes. Puede observarse una morfología irregular, con partículas de tamaño variado de entre 10 y 50 μ m (escala micrométrica). En el mapeo puede evidenciarse la presencia de los metales de interés Ru y Pd con concentraciones en la zona de 0.38% y 0.18% en peso respectivamente. En la figura 21 se tiene la micrografía para el catalizador Pt-Ru/ γ -Al₂O₃, en la cual se pueden observar algunas partículas con definición más esférica y otras de morfología irregular. En el análisis elemental se obtuvo concentraciones promedio de 0.35% y 0.63% en peso para el Ru y Pt respectivamente.

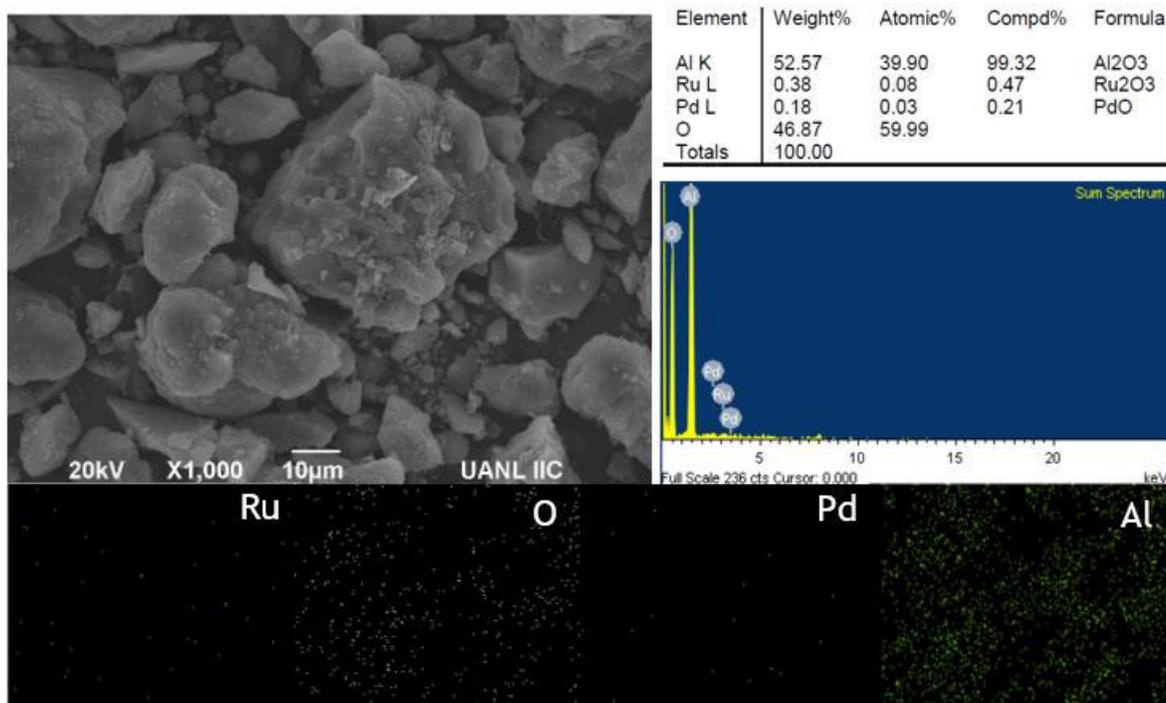


Figura 20. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃

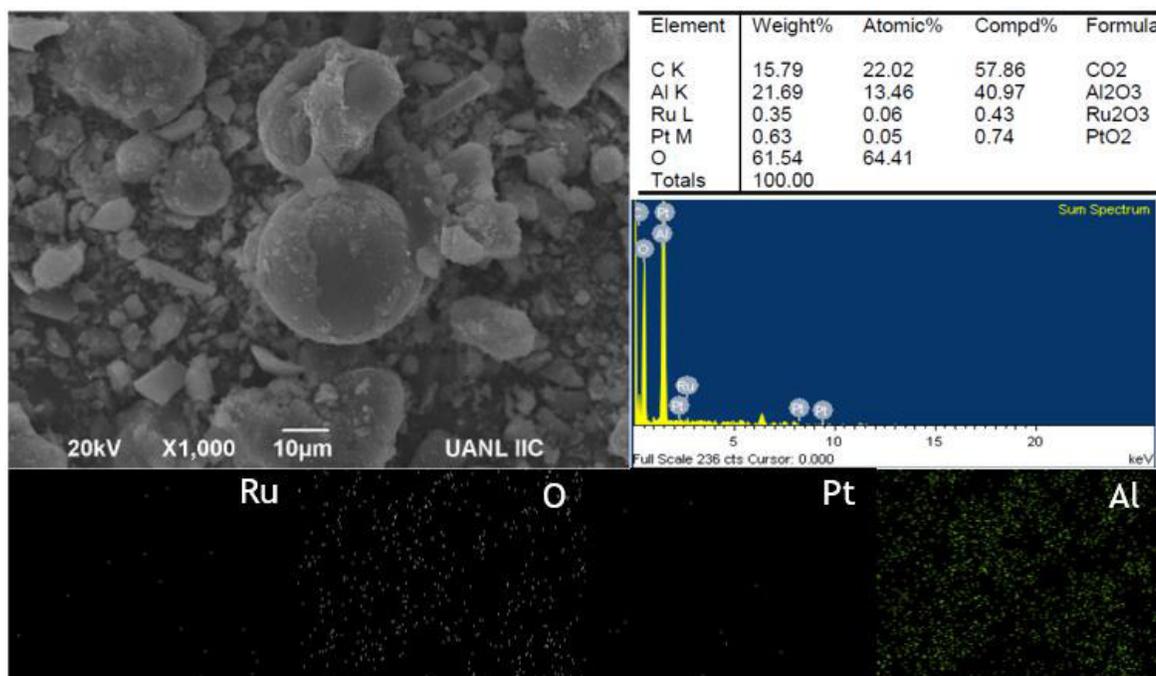


Figura 21. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pt-Ru/ γ -Al₂O₃

En la figura 22 se observa la micrografía para el catalizador Pd-Ru/FAU a 10000 de magnificación. Puede evidenciarse unos tamaños de partícula considerablemente más pequeños (escala nanométrica) y aglomerados respecto a los catalizadores soportados en alúmina. El análisis elemental EDX proporcionó una concentración promedio de 1.15% y 0.78% para Ru y Pd respectivamente. En la figura 23 se presenta la micrografía para el catalizador Pt-Ru/FAU con composiciones elementales de 0.7% y 0.34% para Ru y Pt respectivamente.

La relación Si/Al encontrada para los catalizadores soportados en FAU osciló entre 1.6 y 1.8, valores muy similares a lo reportado para la zeolita FAU por Reinoso *et al.* en su trabajo [62].

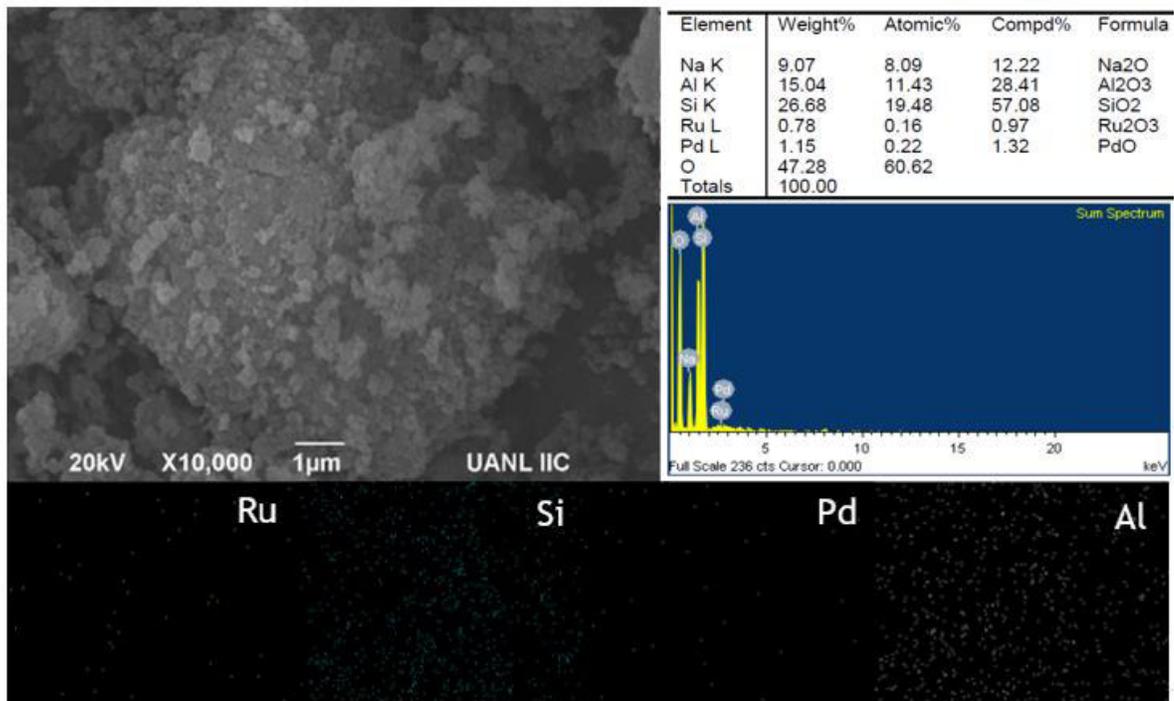


Figura 22. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pd-Ru/FAU

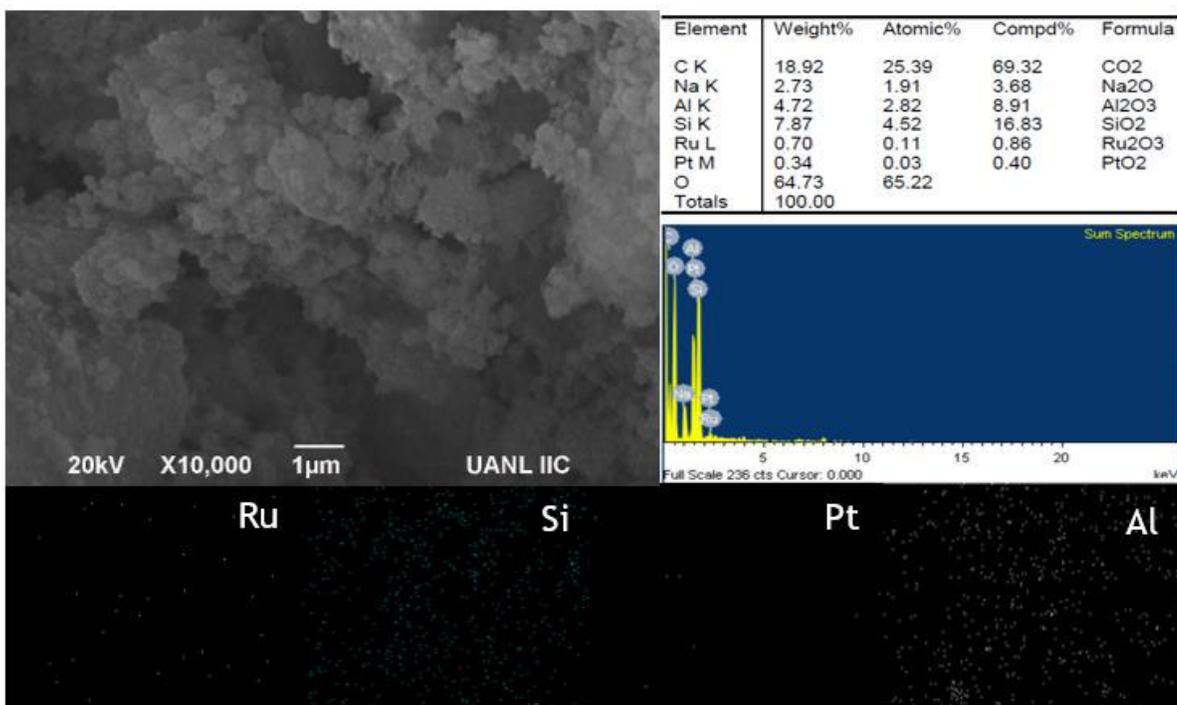


Figura 23. Micrografía con análisis elemental EDX para catalizador Pt-Ru/FAU

Es importante anotar que, aunque las composiciones halladas para los metales de interés fueron muy cercanas e incluso mayores a las nominales con las que fueron sintetizados (0.5%), la dispersión de los metales en toda la superficie del soporte puede no ser uniforme y puede haber zonas más concentradas que otras. Este comportamiento es típico en esta clase de métodos de síntesis [68]. Por otro lado, la determinación del contenido de metales por EDX es una medida superficial y zonal, por lo que es posible que las concentraciones al interior del soporte o en otras zonas del material sean significativamente más bajas.

6.1.6. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La zeolita FAU sintetizada fue caracterizada con esta técnica con el propósito de identificar sus enlaces característicos y ayudar a estimar su temperatura idónea de calcinación durante la síntesis. En la figura 24 puede evidenciarse las bandas de 3500 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} características de los enlaces O-H de estiramiento y de flexión, respectivamente, atribuidos al agua presente en la zeolita [48]. La banda de aproximadamente $1460\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$, atribuible a la flexión enlace C-H [69] [70], va disminuyendo de intensidad conforme se incrementa la temperatura de calcinación, siendo prácticamente inexistente a 550°C . Esto se debe a la gradual descomposición térmica de la plantilla orgánica utilizada durante la síntesis de la zeolita (TMAOH). La ausencia de la banda de C-H es total en la zeolita calcinada a 1000°C , sugiriendo la completa eliminación del carbono presente en forma de CO_2 durante la calcinación. En el caso de la zeolita cruda la ausencia de esta banda puede ser explicada por exceso de presencia del TMAOH en las cavidades de la zeolita (sodalitas y supercaja), generando un estrechamiento tanto en el largo como en el ancho de sus enlaces, haciendo sus vibraciones o estiramientos menos intensos, y por lo tanto menos detectables. Su *et al.* reportó pérdida de intensidad en sus bandas por la gradual modificación cristalina de su material (por acción de radiación), que ocasionaba una disminución en el largo y en el ángulo de sus enlaces, haciendo sus vibraciones

o estiramientos gradualmente menos intensos en el espectro de IR [71]. En este sentido, al no estar definida la estructura cristalina de la zeolita en el material crudo, los enlaces C-H no pueden flexionar adecuadamente, no siendo detectable por esta técnica.

Se identificaron bandas de 800 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} , atribuidas a los modos vibracionales del enlace Al-O [72] y Si-O [52], respectivamente. Tanto en la zeolita cruda como en la calcinada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ no aparecen estas bandas, posiblemente a la disminución en el largo y ángulo de sus enlaces [71], en el caso de la cruda por ocupación de la plantilla en las cavidades y en el caso de la calcinada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por colapso en la cristalinidad de la zeolita y la formación de estructuras amorfas a muy altas temperaturas de calcinación [52].

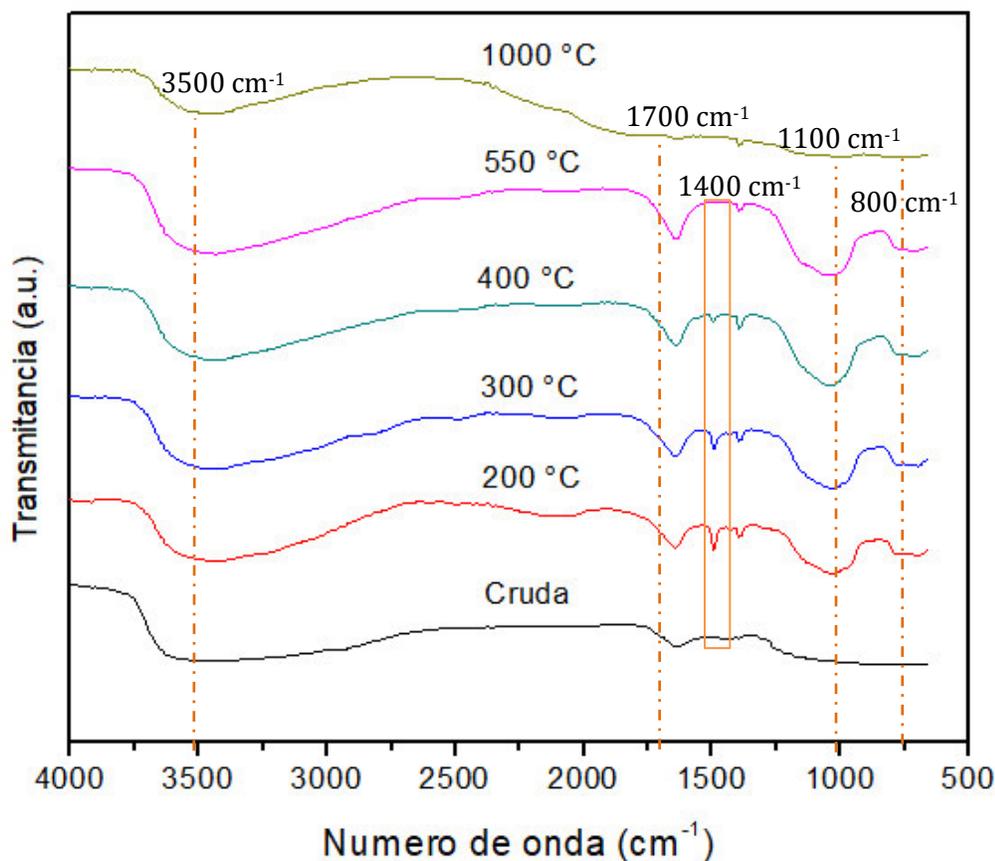


Figura 24. Espectros de FTIR para zeolita FAU a diferentes temperaturas de calcinación

Para los cuatro catalizadores bimetalicos sintetizados pueden evidenciarse también las bandas características de los enlaces O-H de estiramiento y de flexión, 3500 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} respectivamente [48]. Tanto para los catalizadores soportados en zeolita (calcinados a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) como en los de alúmina (calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$), es posible observar la banda de aproximadamente 800 cm^{-1} atribuible al modo vibracional del enlace Al-O de los sitios octaédricos AlO_6 [27] [72]. Es importante notar en los catalizadores soportados en alúmina la ausencia de la banda de 1100 cm^{-1} característica de los enlaces Si-O. Tanto para la zeolita FAU calcinada a 550°C y los catalizadores soportados en FAU si puede evidenciarse la banda anteriormente descrita para los enlaces Si-O (figura 25).

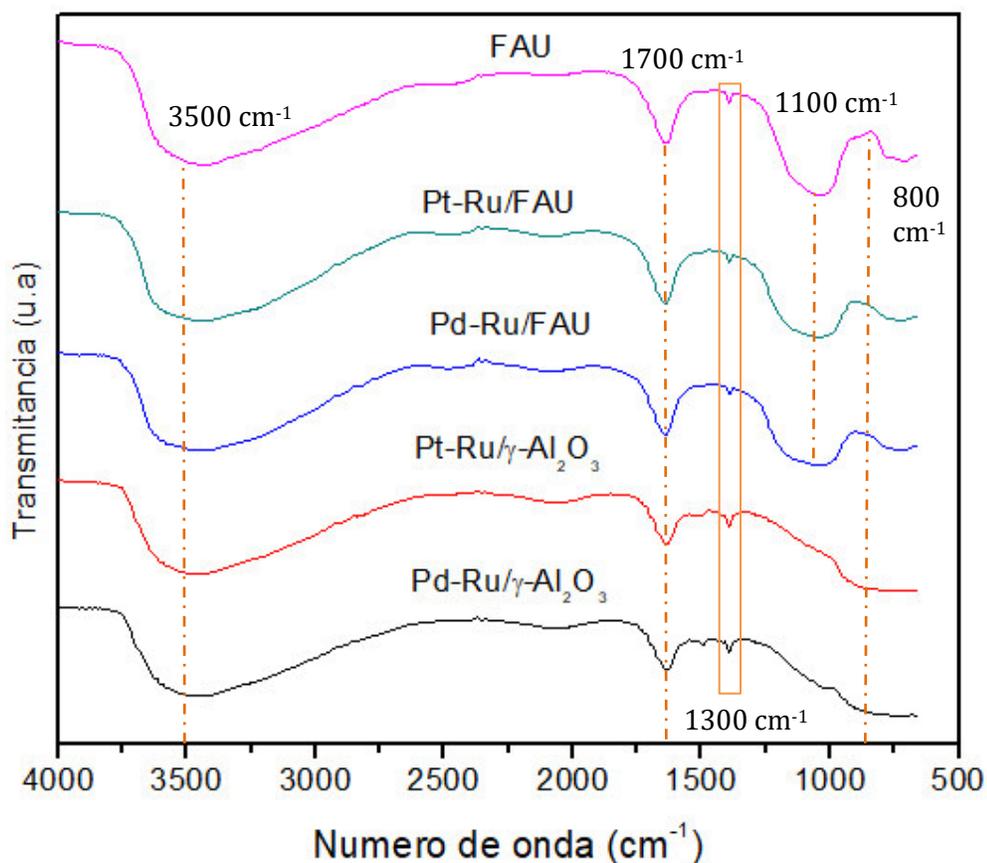


Figura 25. Espectros de FTIR para catalizadores Pd-Ru y Pt-Ru soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y FAU

6.1.7. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

Los análisis de espectroscopía UV-VIS para los catalizadores monometálicos, representados en la figura 26, permiten identificar las bandas de cada metal presente en los materiales. Se puede ver que a una longitud de onda de 360 nm se identifica una banda de Pd^{+2} , presente en el catalizador de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [73]. Para el caso del catalizador $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se identificó la banda de 300 nm atribuible al estado energético Ru^{+3} [74]. La banda de Pt^{+2} coincide en la misma región de la banda para el soporte de alúmina, sin embargo, se puede identificar dada su alta intensidad [75].

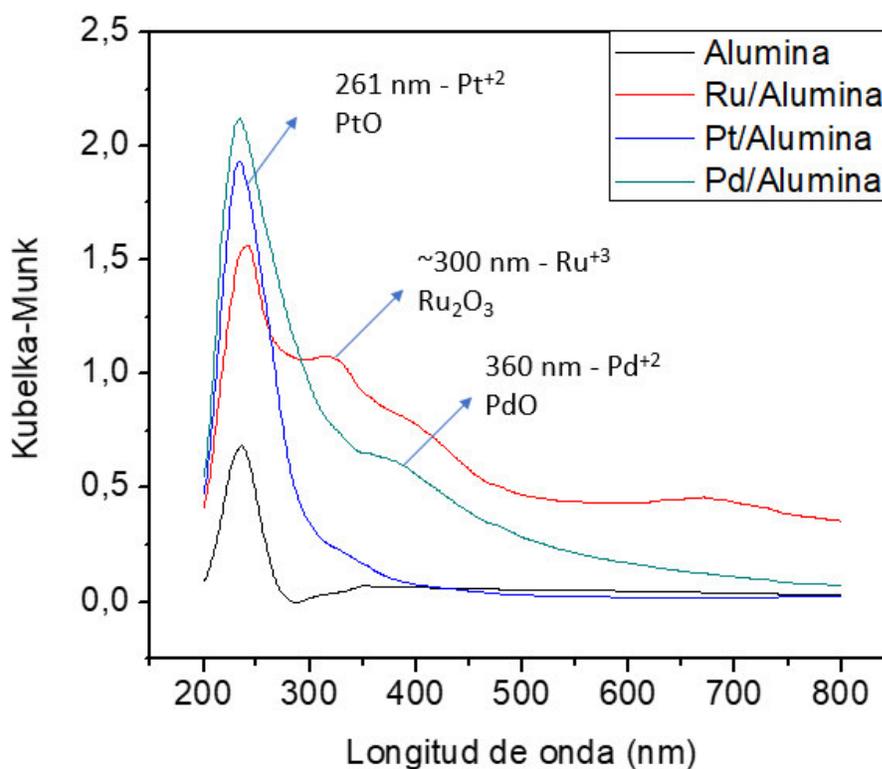


Figura 26. Espectros UV-VIS catalizadores monometálicos

Los espectros de UV para los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina y en FAU pueden apreciarse en las figuras 27 y 28, respectivamente. Pueden evidenciarse las bandas anteriormente identificadas para los catalizadores

monometálicos, sugiriendo la presencia de los mismos estados de oxidación de las especies metálicas presentes (Pd^{+2} , Pt^{+2} , Ru^{+3}). Adicionalmente puede observarse una reducción de las bandas previamente identificadas cuando los catalizadores son reducidos, esto comprueba que las especies metálicas son completamente reducidas a sus estados elementales, tal como se plasmó en la sección 6.1.3.

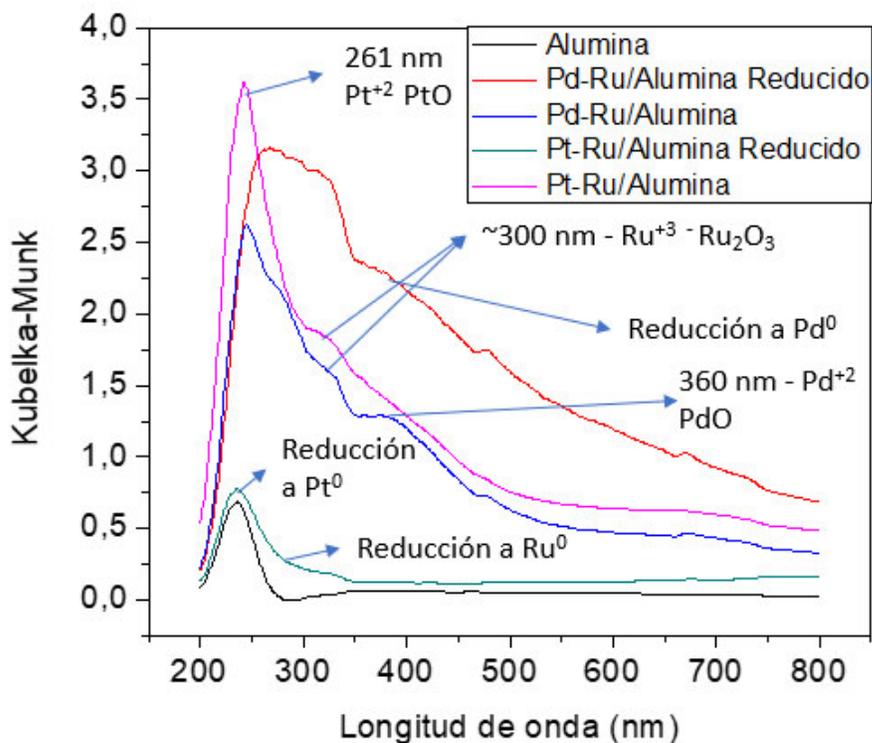


Figura 27. Espectros UV-VIS catalizadores bimetalicos soportados en alúmina

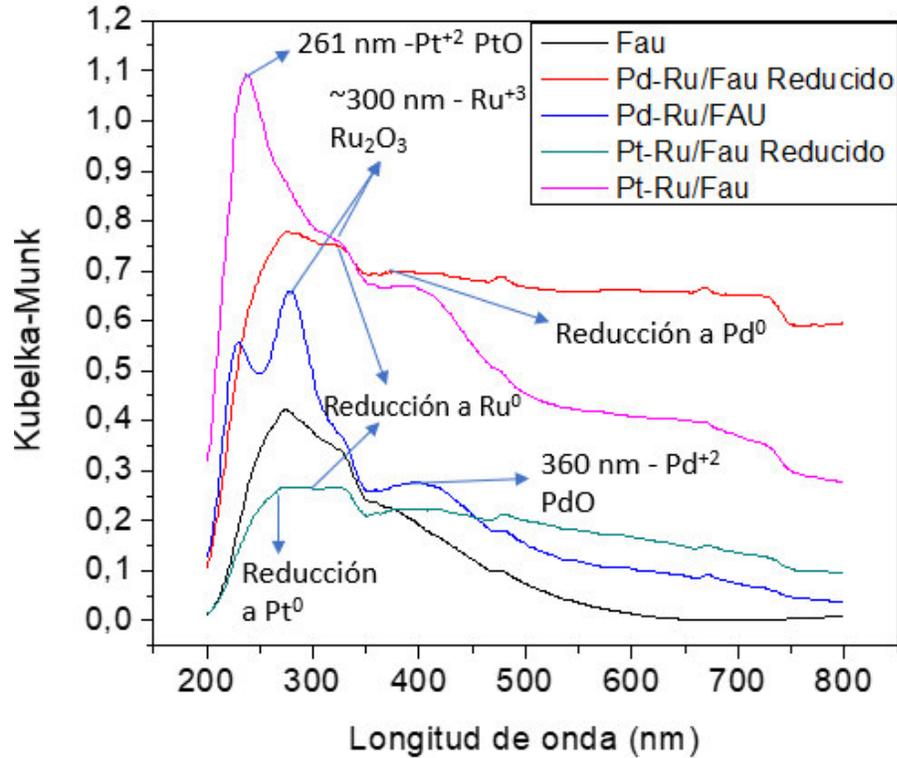


Figura 28. Espectros UV-VIS catalizadores bimetalicos soportados en FAU

6.1.8. Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Si bien como se detalla en la sección 6.1.5. fue posible determinar el contenido de los metales presentes en los catalizadores por medio de SEM-EDX, estos valores pueden representar fundamentalmente una medida superficial y zonal, más no una uniforme del contenido de los metales en todo el volumen del sólido. El análisis de ICP-OES permitió conocer una medida más global del contenido de los metales de interés en los catalizadores.

Como se puede apreciar en la tabla 9 los contenidos de todos los metales en los catalizadores frescos son relativamente bajos respecto al nominal (0.5%), presentando el Ru valores más bajos que el Pt y el Pd, lo que sugiere una más limitada adherencia de este elemento en los soportes estudiados, por el método

empleado. Para garantizar un adecuado contenido de metal en un catalizador o material en general, es crucial el método de síntesis utilizado.

Tabla 9. Contenido de metal en los catalizadores frescos y usados

Catalizador	Ru (%)	Pd (%)	Pt (%)
Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.09	0.24	-
Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃ usado 1 vez	0.07	0.17	-
Pt-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.11	-	0.35
Pd-Ru/FAU	0.11	0.38	-
Pd-Ru/FAU usado 1 vez	0.07	0.33	-
Pt-Ru/FAU	0.12	-	0.04

Puede evidenciarse también los porcentajes de metal en los catalizadores usados, que fueron considerados en el estudio de re uso de catalizadores (ver sección 6.3.1.4.). Se puede apreciar una disminución en los porcentajes de metal para ambos catalizadores, siendo más pronunciada la disminución del contenido de Pd para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ (29%) que para el Pd-Ru/FAU (13%). Si bien la reducción del porcentaje de Ru es mayor para el catalizador soportado en FAU que en el de alúmina, la disminución total del contenido metálico es del 26% para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ y del 18% para el Pd-Ru/FAU (tabla 10). Dicha diferencia en la disminución del contenido metálico puede ser un factor importante a considerar en la actividad catalítica de los catalizadores reutilizados, tal como se denota en la sección 6.3.1.4.

Tabla 10. Disminución del contenido metálico por la actividad catalítica

Catalizador	Disminución de Ru (%)	Disminución de Pd (%)	Disminución total de metales (%)

Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	17	29	26
Pd-Ru/FAU	36	13	18

Catalizadores usados 1 vez

Panpan yang *et al.* analizó la pérdida del contenido metálico en sus catalizadores bimetalicos de Ni-Co/C después de la reacción de hidrogenación de HMF para producir 2,5-DMF. Tal como en el presente estudio, llevo a cabo sus reacciones durante 24 h, pero a mayores presiones (1 MPa) y temperaturas (210 °C). Reportó una pérdida del 35 % de Ni y 21% de Co en el catalizador después de su primer uso en la reacción. La pérdida de total de contenido metálico fue del 23 % [23]. Estos porcentajes de pérdida son valores muy similares a lo reportado en el presente estudio, por lo que se puede inferir que el largo tiempo de reacción en fase líquida es un valor importante para el desprendimiento de metales en este tipo de procesos.

6.1.9. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La figura 29 muestra las características cristalinas de los catalizadores sintetizados Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, Pt-Ru/ γ -Al₂O₃, Pd-Ru/FAU y Pt-Ru/FAU. Para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, el patrón de difracción electrónico de área específica (SAED, por sus siglas en inglés), que se muestra en la figura 29 a), presenta cuatro anillos de difracción que podrían atribuirse a los planos: (100) reflexión de la fase de Ru elemental (JCPDS No. 01–1253), (440) reflexión de la fase γ -Al₂O₃ (JCPDS No. 10–0425), (220) y (111) reflexiones de la fase de Pd elemental (JCPDS No. 46–1043). El ensanchamiento de los anillos de difracción sugiere que las partículas son pequeñas y/o de baja cristalinidad [76].

La micrografía HRTEM en campo claro (BF, por sus siglas en inglés) de la figura 29 b) muestra más claramente las filas de puntos de difracción, que son características de la red cristalina. De acuerdo con la figura 29 b), se encontraron

tres distancias interplanares medidas entre las filas de los puntos de difracción: el primero con un espaciado regular de 0.1372 ± 0.0001 nm que corresponde al plano (220) de la fase de Pd elemental, el segundo de 0.1354 ± 0.0001 nm que es congruente con el plano (110) de la fase Ru elemental y el último de 0.1394 ± 0.0001 nm que se atribuye al plano (440) de la fase γ -Al₂O₃, de acuerdo con sus tarjetas JCPDS mostradas anteriormente. Para el catalizador Pd-Ru/FAU, el patrón de difracción de electrones (SAED), que se muestra en la figura 29 c), presenta cuatro anillos de difracción que podrían atribuirse a los planos: (101) reflexión de la fase de Ru elemental, (220) Reflexión de la fase de faujasita (FAU) (JCPDS No. 11-0672), (110) Reflexión de la fase de aleación de PdRu (JCPDS No. 74-6042) y (331) Reflexión de la fase de Pd elemental.

La micrografía HRTEM en campo claro (BF) de la figura 29 d) muestra tres distancias interplanares medidas entre las filas de puntos de difracción: la primera con un espaciado regular de 0.1354 ± 0.0002 nm que corresponde al plano (110) de la fase de aleación PdRu, el segundo de 0.1348 ± 0.0002 nm que es congruente con el plano (110) de la fase Ru del elemento y el último de 0.1171 ± 0.0002 nm que se atribuye al plano (311) de la fase de Pd elemental, de acuerdo con sus JCPDS mostrados anteriormente. Para el catalizador de Pt-Ru/ γ -Al₂O₃, el patrón de difracción electrónico de área específica (SAED), que se muestra en la figura e), presenta cuatro anillos de difracción que podrían atribuirse a los planos: (101) reflexión de la fase Ru del elemento, 440) reflexión de la fase γ -Al₂O₃, (220) y (311) reflexiones de la fase Pt elemental (JCPDS No. 87-0636). La micrografía HRTEM en campo claro (BF) de la figura f) muestra tres distancias interplanares medidas entre las filas de puntos de difracción: la primera con un espaciado regular de 0.1394 ± 0.0002 nm que corresponde al plano (440) de la fase γ -Al₂O₃, la segunda de 0.1352 ± 0.0002 nm que es congruente con el plano (110) de la fase Ru elemental y la último de 0.1392 ± 0.0002 nm que se atribuye al plano (220) de la fase Pt elemental, de acuerdo con sus tarjetas JCPDS mostradas anteriormente.

Finalmente, para el catalizador Pt-Ru/FAU, el patrón de difracción de electrones (SAED), que se muestra en la figura 29 g), exhibe cuatro anillos de difracción que podrían atribuirse a los planos: (101) y (100) reflexiones de la fase de Ru elemental, (331) reflexión de la fase faujasita (FAU) y (220) reflexión de la fase elemental de Pt. La micrografía HRTEM en campo claro (BF) de la figura 29 h) muestra tres distancias interplanares medidas entre las filas de puntos de difracción: la primera con un espaciado regular de 0.1211 ± 0.0001 nm que corresponde al plano (103) de la fase Ru elemental, el segundo de 0.3760 ± 0.0001 nm que es congruente con el plano (533) de la fase faujasita y el último de 0.1972 ± 0.0001 nm que se atribuye al plano (200) de la fase Pt elemental, de acuerdo con sus tarjetas JCPDS que se mostraron previamente.

Es interesante observar en la figura 29 d) cómo se forma la fase de aleación de PdRu entre las fases elementales de estos elementos en el soporte de zeolita. Acorde con esto, Medina-Ramírez *et al.* estudió el efecto de diferentes zeolitas como soportes de catalizadores y mostró que la porosidad del soporte de zeolita FAU modificó la dispersión de la fase activa y el tamaño de partícula, mejorando la actividad catalítica [77]. Por otra parte, Kang *et al.* estudió la interacción de Pd con las partículas de Ru en los catalizadores de Pd-Ru/Y e informó que la inclusión de Ru en el catalizador disminuyó drásticamente el tamaño de las partículas de Pd, lo que ayuda fácilmente a la formación de la aleación PdRu si existe una buena Dispersión de los mismos sobre el soporte [78]. En este sentido, el análisis HRTEM mostró la formación de la fase de aleación PdRu en el catalizador Pd-Ru/FAU, lo que demuestra que las diferentes nanopartículas de paladio y rutenio están bien dispersas y están íntimamente ancladas en el soporte de zeolita FAU y durante la preparación del catalizador estas partículas interactúan entre sí para alear y formar partículas definidas de la fase de aleación PdRu [77]. Además, es importante mencionar que esta fase de aleación encontrada tiene propiedades químicas que la hacen deseable, ya que es química y térmicamente estable, no es lixiviable y puede participar como fase activa en reacciones líquidas [79].

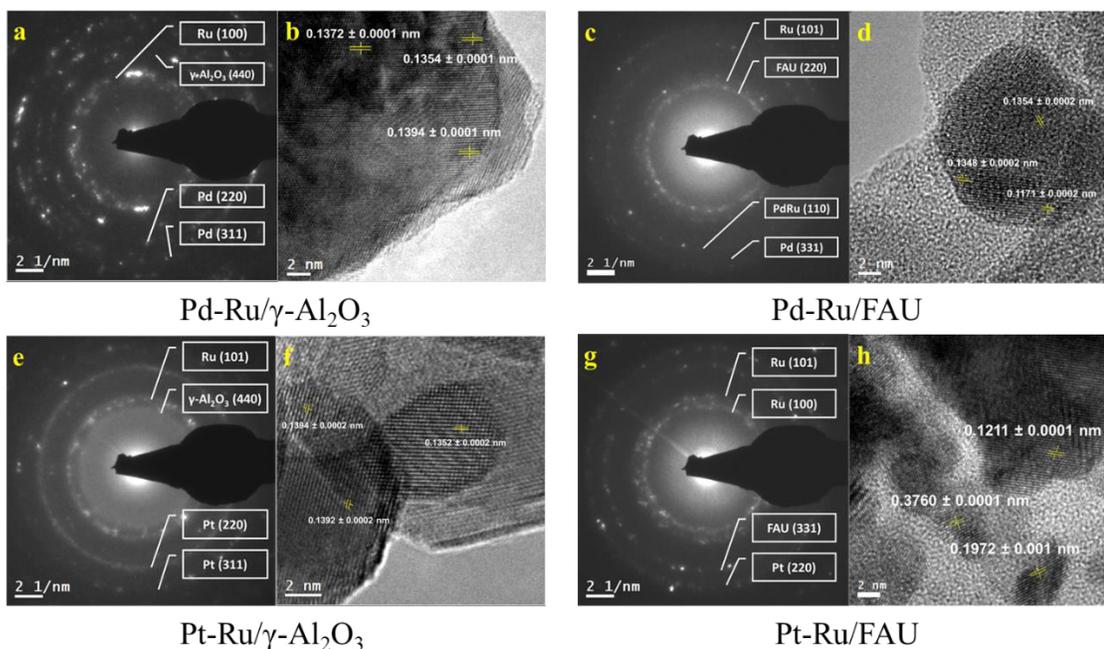


Figura 29. Imágenes HR-TEM para los catalizadores Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, Pt-Ru/ γ -Al₂O₃, Pd-Ru/FAU y Pt-Ru/FAU: Imágenes SAED (a, c, e y g), Imágenes BF (b, d, f y h) tomadas de una nanopartícula seleccionada para cada muestra.

6.1.10. Espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS)

El análisis de XPS se llevó a cabo para investigar más a fondo las propiedades superficiales de los catalizadores y los estados químicos del Pd, Pt y Ru. La figura 30 muestra los resultados de los espectros XPS de alta resolución para la energía de los enlaces Pd 3d y Ru 3d para los catalizadores Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, Pt-Ru/ γ -Al₂O₃, Pd-Ru/FAU y Pt-Ru/FAU. Para esta muestra, C1s es el valor de referencia (284.94 eV). La figura a) muestra el espectro Pd 3d para los catalizadores Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ y Pd-Ru/FAU, compuestos por dos picos ubicados a 341.5 y 336.1 eV, que se atribuyeron a las señales de Pd 3d_{3/2} y Pd 3d_{5/2} de acoplamiento espín-orbital respectivamente [80]. El valor de energía más bajo es atribuible a la fase metálica Pd⁰ [81].

El espectro de Pd 3d para el catalizador Pd-Ru/FAU muestra un tercer pico a 338 eV que se asignó a la fase de aleación PdRu [78]. De acuerdo con esto, se puede inferir que la síntesis del catalizador Pd-Ru/FAU produjo la formación de una fase de aleación bimetálica de PdRu. La figura 30 b) muestra el espectro de Ru 3d para los catalizadores Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ y Pd-Ru/FAU, compuesto por dos picos ubicados a 285.8 y 280.3 eV, que se atribuyeron a la señal de C 1s y Ru 3d de acoplamiento espín-orbital respectivamente [56]. De manera similar, se puede observar que el contenido de la fase metálica Ru⁰ en el catalizador Pd-Ru/FAU es menor que en el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, lo que probablemente pueda ser debido a la formación de la fase de aleación PdRu.

La figura 30 c) también muestra el espectro Ru 3d para los catalizadores Pt-Ru/ γ -Al₂O₃ y Pt-Ru/FAU, compuesto por dos picos ubicados a 284.8 y 279.8 eV, atribuibles a la señal de C 1s y Ru 3d de acoplamiento espín-orbital respectivamente [82]. En este caso, se puede suponer que la formación de una fase de aleación entre el Pt y el Ru no es apropiada, ya que la presencia de la fase Ru⁰ se puede observar en ambos espectros. No se pudo determinar un análisis de XPS para la fase de platino porque las señales Pt 4f y Al 2p se superponían a la misma energía de enlace.

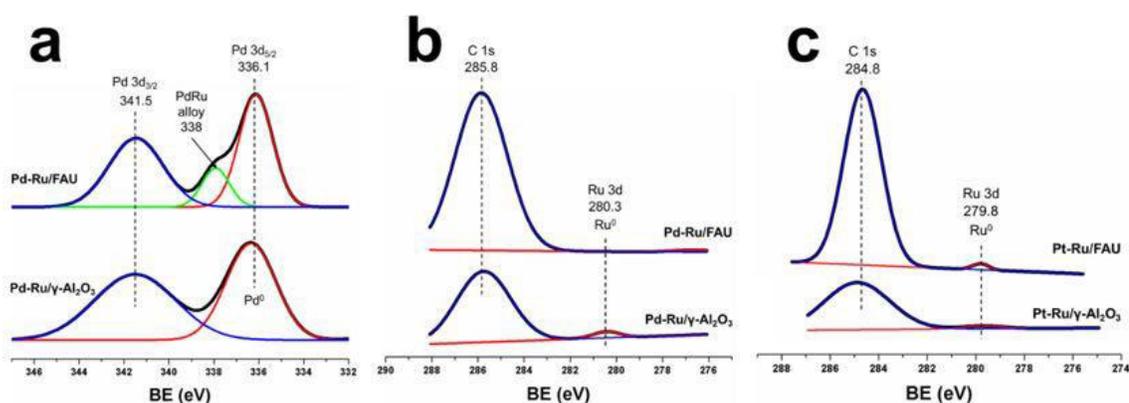


Figura 30. Espectros de XPS de alta resolución de: (a) Pd 3d para catalizadores Pd–Ru (b) Ru 3d para catalizadores and Pd-Ru (c) Ru 3d para catalizadores Pt–Ru.

6.2. Evaluación de la actividad catalítica

6.2.1. Actividad catalítica en reactor por lotes

6.2.1.1. Evaluación de la fuente de hidrógeno y co catalizador

Se realizaron pruebas de hidrogenación catalítica de HMF utilizando dos fuentes de hidrógeno: ácido fórmico e hidrógeno molecular. Se probó también el efecto de HCl como co catalizador. Se utilizó el mismo catalizador para todas las pruebas (Pd-Ru/ γ -Al₂O₃), así como las mismas condiciones de reacción. Como puede observarse en la tabla 11, las selectividades hacia dos productos de hidrogenación como 5-MF y 2,5-DMF se ven beneficiadas cuando se utiliza ácido fórmico que cuando se usa H₂ molecular. También se hace visible el efecto del HCl como co catalizador y su sinergia de acción con el ácido fórmico, pues cuando es utilizado incrementa la producción de derivados furánicos con valor agregado como (5-MF, 2,5-DMF y 5-A-2-F). Este resultado está en concordancia con lo reportado por Panpan Yang *et al.* el cual encontró que, con catalizador de Ni-Co/C e iguales condiciones de operación, al utilizar ácido fórmico el rendimiento hacia la producción de 2,5-DMF se veía incrementado un 29% más que cuando usaba H₂ molecular [23].

Tabla 11. Evaluación de la fuente de hidrogeno y co catalizador

Fuente de hidrogeno/ Co Catalizador	Conversión HMF (%)	Selectividad (%)					
		5-MF	2,5-DMF	2,5-DFF	5-A-2-F	1,4-diclorobutano	1-cloro-1-buteno
H ₂	99.89	2.65	0.0057	2.41	1.05	-	-
H ₂ + HCl	94.96	0.19	0.0005	10.38	-	13.36	-
Acido fórmico	77.94	0.06	-	1.54	10.43	-	-
Acido fórmico + HCl	18.51	3.76	0.0035	2.31	50.98	5.50	11.87

Catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃

Es importante resaltar también la ventaja sustentable de utilizar ácido fórmico como fuente de hidrógeno en vez H_2 molecular, pues este es mucho más económico y más seguro de manipular, especialmente a una escala industrial o semiindustrial [23]. Basados en los anteriores resultados y en el propósito de la presente investigación, de obtener derivados furánicos con valor agregado y de potencial aplicación como biocombustibles, se decidió utilizar la combinación ácido fórmico/HCl como fuente de hidrógeno y co-catalizador en las siguientes pruebas.

Si bien basado en las referencias científicas actuales [22][83][23], el uso de ácido fórmico es ampliamente indicado como fuente de hidrógeno para obtener derivados furánicos hidrogenados como el 2,5-DMF a partir de HMF; el resultado actual sugiere la ocurrencia de otras rutas de reacción paralelas a la hidrogenación (ver Figura 31). Al encontrarse presencia de 2,5-DFF como uno de los productos de reacción, se sugiere que paralelamente está ocurriendo una reacción de oxidación de HMF [37]. También se encuentra la presencia en mayor medida de 5-A-2-F, el cual es un producto de esterificación [38]. Sin embargo la generación de 5-MF y en menor proporción de 2,5-DMF sugiere que efectivamente el sistema está parcialmente hidrogenando la molécula de HMF [2]. La generación de los subproductos clorados se atribuye al rompimiento parcial del anillo furánico de HMF.

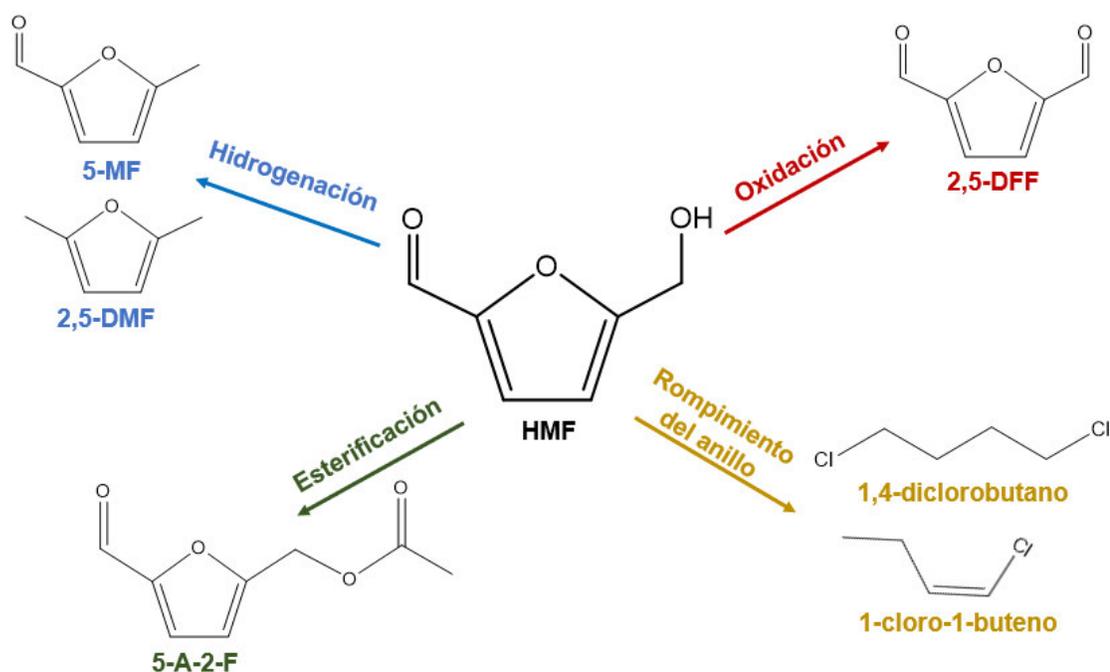


Figura 31. Esquema de transformación catalítica de HMF en presencia de ácido fórmico/HCl a presión atmosférica

La ocurrencia de otras rutas de reacción a partir del HMF se puede explicar por las condiciones de reacción utilizadas en el presente estudio. Como se mencionó en el capítulo 2 del presente documento, la hidrogenación se lleva a cabo en la gran mayoría de los casos a altas presiones y altas temperaturas, no siendo el caso del presente estudio que se realizó a condiciones de reacción poco extremas. Sin embargo, los resultados encontrados son particularmente atractivos por la generación de distintos derivados furánicos de valor agregado en condiciones de reacción poco extremas, muchos de ellos con aplicaciones de biocombustibles (2,5-DMF y 5-MF), aditivos farmacéuticos (2,5-DFF) o en la industria de alimentos (5-A-2-F).

La presencia de los productos de reacción anteriormente descritos puede ser constatada, por ejemplo, en el cromatograma mostrado en la figura 32, que corresponde a la muestra sin diluir tratada con catalizador de Pd-Ru/FAU (Ver tabla 13, sección 6.2.1.2.). Pueden evidenciarse los picos correspondientes a

cada compuesto en los tiempos de retención descritos en la sección 5.5. En el caso del HMF puede observarse que su pico de elución no está bien definido y tiene una tendencia a continuar su ascenso, esto es debido a la alta concentración de HMF en las muestras. Por esta razón cada muestra tuvo que ser corrida dos veces por el cromatógrafo, la primera para los demás compuestos presentes en baja concentración y la segunda diluida en una proporción 1/100 solo para definir el pico de HMF.

Los compuestos fueron debidamente identificados constatando la presencia de los iones predominantes de cada pico con los iones característicos de la base de datos NIST MS 2.0, presente en el GC-MS utilizado. Esta identificación por iones ayuda en casos en los que exista superposición en los picos de alguno de los compuestos, como es el caso del 2,5-DMF, que se puede ver que en algunos casos se solapaba con el pico de elución del solvente. Esto no es problema, pues el detector de espectrómetro de masas puede identificar oportunamente los iones característicos de cada compuesto. En todas las tablas de actividad catalítica que se presentan en la sección 6.2. se podrá apreciar que la suma de selectividad en todos los compuestos no es del 100%. Este resultado es bastante usual según lo reportado en la literatura científica para este tipo de reacciones de transformación catalítica de HMF, en donde los autores tampoco han reportado selectividades totales del 100 % [23][22][37][26]. Esto puede deberse a la posible presencia de otros productos más livianos o más pesados que no alcanzar a salir en el intervalo de temperatura con la que se hace la detección cromatográfica. En nuestro caso particular, se estableció las rampas de calentamiento presentadas en la sección 5.5. con el objetivo de identificar oportunamente los compuestos que eran de interés. Por otro lado, tal como discutió Gyngazova *et al.*, la no suma del 100 % en las selectividades de sus productos, pudo deberse a las reacciones paralelas de polimerización de HMF, particularmente en el caso en que la carga de catalizador respecto a reactivo era alta [84]. Dado que en la presente investigación se trabajó con una cantidad de catalizador alta y constante (basado en las referencias citadas), es muy posible que un aparte importante de

los productos que no pudieron ser identificados sean de polimerización de HMF. De igual manera, en el presente trabajo se logró encontrar una selectividad total de hasta 90%, siendo los productos identificados los que principalmente se generaban y reportando una selectividad superior a muchas de las reportadas por la literatura mundial para este tipo de aplicaciones.

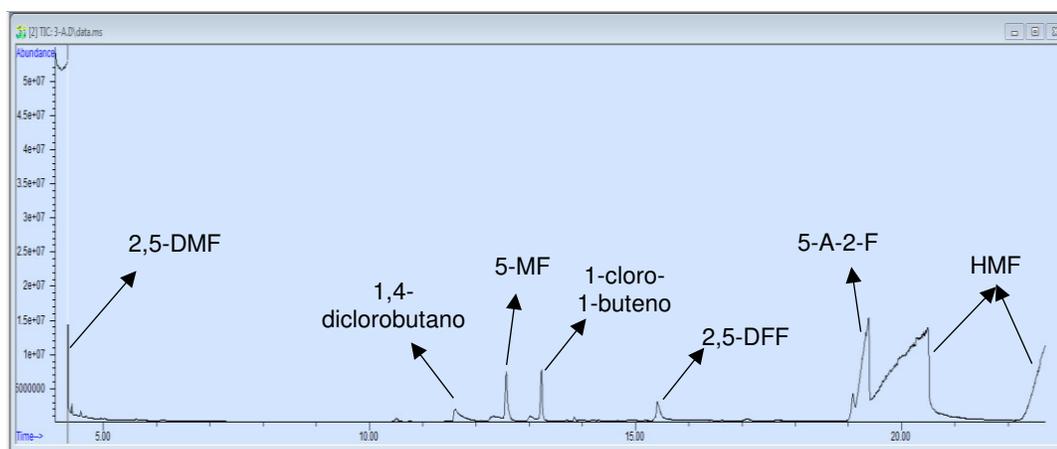


Figura 32. Cromatograma productos de reacción

Tal como se presentó en el capítulo 2 del presente trabajo, los mecanismos de las reacciones de hidrogenación para producir 5-MF y 2,5-DMF, así como de oxidación para producir 2,5-DFF, a partir de HMF han sido bien estudiados. No tanto así para un producto de esterificación a partir del HMF como lo es el 5-A-2-F. Su mecanismo de formación a partir del HMF no ha sido ampliamente estudiado en la literatura y menos como un producto paralelo, de una reacción de hidrogenación con ácido fórmico como donador de hidrógeno. A continuación, basados en la poca información literaria al respecto y también en que es el producto que se genera en mayor proporción, se propone un mecanismo de reacción para su obtención.

En la figura 33 se muestra el esquema propuesto, el cual consiste en varias etapas. La primera es la formación de iones hidronio por la actividad del catalizador sobre el ácido fórmico presente en el medio. La fase activa (representada por los óvalos azules) desprende el ion hidronio de la molécula de

ácido fórmico dejando libre radicales HCOO^+ que quedan en el medio. Paralelamente ocurren reacciones de polimerización, que de acuerdo a la literatura son recurrentes en este tipo de procesos y más aún con las condiciones de trabajo presentes [84]. Productos de polimerización de ácido fórmico entran a ser atacados por el grupo hidroxilo del HMF, dando lugar a una reacción de esterificación en la cual el anillo furanico del HMF se junta por el O del segundo grupo carbonilo del radical polimérico, dando lugar a un compuesto intermedio y agua. Posteriormente los iones hidronios que han sido generados por la interacción del ácido fórmico y la fase activa del catalizador, hidrogenan uno de los grupos carbonilos, generando el 5-A-2-F y agua.

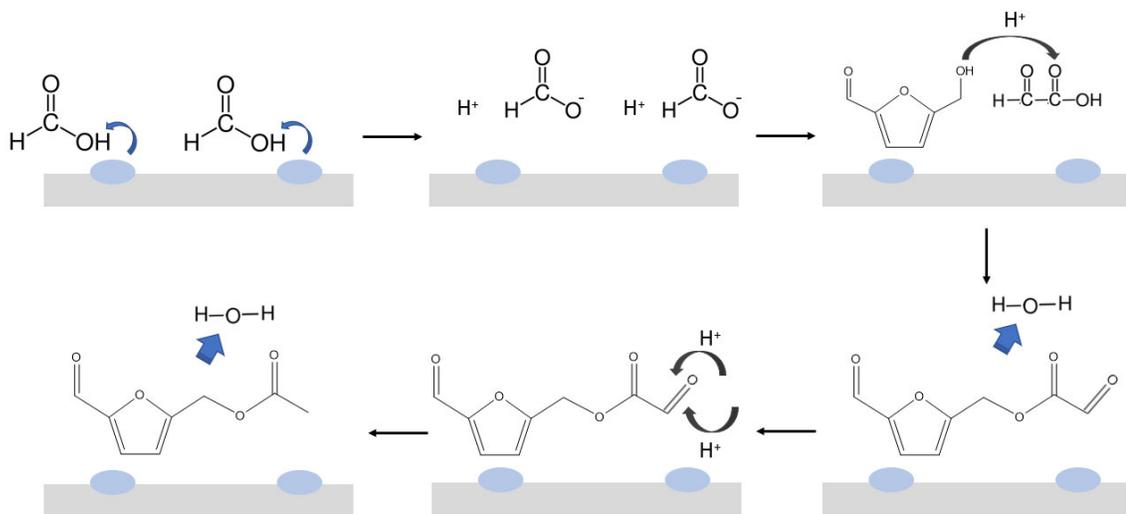


Figura 33. Mecanismo propuesto para la formación de 5-A-2-F a partir de HMF

En la tabla 12, se presenta una evaluación de la proporción de HMF/HCl usada durante la reacción. Puede evidenciarse que para la muestra con mayor relación molar se favorece la transformación de HMF, pero sin selectividad alguna hacia los compuestos identificados en la presente investigación, incluyendo los derivados furanicos de hidrogenación, oxidación o esterificación; corroborando así la importancia de la concentración de HCl como medio ácido para la selectividad de los compuestos de interés. Es importante también notar que tampoco se encontró evidencia de formación de subproductos clorados. Esta relación se utilizó basado en la literatura científica actual [25]. Con el propósito

de obtener derivados furánicos de interés, se decidió usar la relación HMF/HCl de 0.21 para las pruebas siguientes.

Tabla 12. Evaluación relación HMF/HCl

Relación molar HMF/HCl	Conversión HMF (%)	Selectividad (%)					
		5-MF	2,5- DMF	2,5- DFP	5-A-2-F	1,4- diclorobuta no	1-cloro-1- buteno
2.94	95.48	0.05	-	-	-	-	-
0.21*	18.51	3.76	0.0035	2.31	50.98	5.50	11.87

0.05 g HMF, 0.005 g (*0.07 g) HCl, 1.2 g ácido fórmico, 20 ml THF, 100 mg de catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, 70 °C, 1100 rpm, 24 h.

6.2.1.2. Evaluación de los catalizadores

Para la hidrogenación de HMF con ácido fórmico fueron probados los cuatro catalizadores bimetálicos sintetizados y los catalizadores monometálicos, con el propósito de evaluar el efecto de cada metal por separado. Cabe resaltar, que tal como se expuso en los capítulos 3 y 4 (hipótesis y objetivos), el objetivo primordial de esta investigación es evaluar el desempeño de las combinaciones bimetálicas propuestas Pd-Ru y Pt-Ru. El hecho de evaluar los catalizadores monometálicos soportados en alúmina obedece solo al hecho de conocer el efecto catalítico de cada metal por separado y aportar información en cuanto a la posible sinergia de las combinaciones metálicas. Para este propósito bastó con evaluar cada metal en un mismo soporte, es por esto que no se consideraron necesarias las pruebas de los monometales soportados en zeolita.

En la tabla 13 puede apreciarse que los catalizadores bimetálicos soportados en zeolita FAU son más activos en la transformación catalítica de HMF que los de alúmina, lo cual puede deberse a la gran cantidad de sitios ácidos que tienen las zeolitas [33]. Dicha diferencia en la conversión de HMF también puede ser explicada por la alta área superficial encontrada en este estudio para los

catalizadores soportados en FAU que para los soportados en alúmina (más de 3 veces superior). Ahora bien, para ambos soportes la combinación de metales Pd-Ru resultó mucho más selectiva hacia la formación de biocombustibles o productos de valor agregado como 5-MF, 2,5-DMF y 2,5-DFF que la combinación Pt-Ru.

También es importante resaltar la menor producción de subproductos clorados como 1,4-diclorobutano y 1-cloro-1-buteno, cuando se utiliza la combinación Pd-Ru que la Pt-Ru. Esta mejor selectividad hacia compuestos furánicos de valor agregado, puede sugerir una mejor sinergia que tienen los metales Pd y Ru, atribuible a que los dos por separado tienen buena actividad hacia la formación de los biocombustibles de interés. Dicha sinergia entre el Pd y Ru se vió constatada en el caso del catalizador soportado en FAU, mediante los análisis de XPS y HR-TEM realizados en la presente investigación. Se encontró la presencia un nuevo sitio activo formado por la aleación PdRu, el cual muy posiblemente esté incentivando la formación de 2,5-DMF. Todos los catalizadores bimetálicos tienen alta selectividad hacia un derivado furánico interesante, con aplicación como plataforma química y como modulador de sabor en bebidas, como lo es el 5-A-2-F.

Por otro lado, el Pt si bien presentó una relativa alta selectividad en la formación de 5-MF, no presentó actividad hacia la formación de 2,5-DMF y baja conversión de HMF. Los catalizadores monometálicos de Pd y Ru presentaron mejor actividad en la formación de 2,5-DMF y producción similar de 2,5-DFF y 5-A-2-F. Es importante notar como el Ru a pesar de ser el que menos produce 5-A-2-F, es el más selectivo en términos generales hacia los derivados furánicos, generando menos compuestos clorados. Este resultado es acorde con la investigación de Hu *et al.*, en la cual catalizadores monometálicos de Pd/C y Ru/C presentaron buena actividad en la formación de 2,5-DMF empleando ácido fórmico como fuente de hidrógeno [24].

Es importante resaltar el efecto que tienen los catalizadores mono y bimetalicos utilizados sobre el proceso de transformación catalítica de HMF, puede notarse que cuando se realiza el proceso en ausencia de catalizador sólido, existe mucha menos generación de biocombustibles y derivados furánicos de valor agregado como 5-MF, 2,5-DMF, 2,5-DFF y 5-A-2-F, en contraposición con una mayor selectividad hacia sub productos clorados como el 1,4-diclorobutano y el 1-cloro-1-buteno. También es interesante notar como si bien hay menor selectividad hacia los derivados furánicos de interés, la conversión de HMF es considerablemente más alta que cuando se utiliza catalizador sólido. Esta conversión puede explicarse a que, en ausencia de catalizador sólido, la reacción predominante es la de polimerización de HMF, lo cual es considerablemente común para este tipo de reacciones para ciertas condiciones [84]. Se hace clara la importancia del catalizador sólido en el proceso para orientar la ruta de reacción de HMF hacia la de productos químicos de valor agregado.

Tabla 13. Evaluación de catalizadores en la transformación de HMF

Catalizador	Conversión HMF (%)	Selectividad (%)					
		5-MF	2,5-DMF	2,5-DFF	5-A-2-F	1,4-diclorobutano	1-cloro-1-buteno
Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	18.51	3.76	0.0035	2.31	50.98	5.50	11.87
Pt-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	45.07	0.13	-	2.32	59.04	2.65	16.44
Pd-Ru/FAU	61.72	0.14	0.0036	1.13	41.59	7.31	0.85
Pt-Ru/FAU	89.75	0.08	-	-	61.85	9.24	18.26
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	25.72	0.22	0.0036	4.53	6.97	0.72	2.78
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	39.23	0.85	0.0025	1.22	24.20	7.80	23.54
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	4.60	2.85	-	1.23	9.94	3.55	5.14
Blanco	86.72	0.05	-	-	6.26	6.94	38.2

0.05 g HMF, 0.07 g HCl, 1.2 g ácido fórmico, 20 ml THF, 100 mg de catalizador, 70 °C, 1100 rpm, 24 h.

6.2.1.3. Evaluación cinética

De acuerdo a la sección 6.2.1.2. el catalizador Pd-Ru/FAU fue el más activo hacia la formación de biocombustibles y derivados furánicos de interés como 2,5-DMF, 5-MF y 2,5-DFF. En este sentido y tal como se detalló en la sección 5.5.1.3., el catalizador fue sometido a un seguimiento cinético a tres temperaturas diferentes (60, 70 y 80 °C). Los cuatro modelos propuestos en la sección 5.5.1.3. fueron evaluados (80 °C, ver figura 34), ajustándolos mediante la herramienta “non linear curve fit” del software Origin 8.0. Se encontró que el M4 no reprodujo los datos experimentales. Aunque los modelos M1 (1erO) y M3 (Pseudo) presentaron coeficientes de determinación R^2 de 0.929 y 0.915, respectivamente, no reproducen adecuadamente los datos experimentales, presentando valores de concentración estimados de HMF considerablemente inferiores. El modelo M2 (2doO) reproduce de mejor manera la tendencia de los datos experimentales, presentando además el mayor R^2 de los modelos evaluados (0.963).

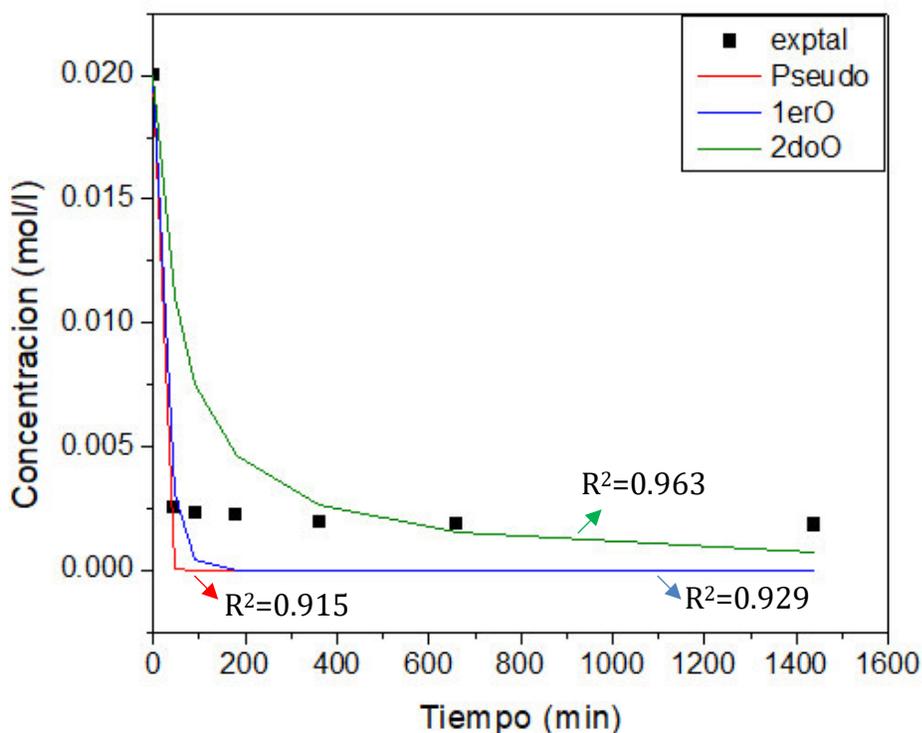


Figura 34. Ajuste de los modelos propuestos para la transformación catalítica de HMF

Como pudo observarse en la sección 6.3.1.2., la reacción de transformación catalítica de HMF estudiada bajo estas condiciones, da lugar a varios productos de reacción. De modo que esquemáticamente los distintos productos que se obtienen, con su correspondiente constante cinética, podrían representarse como se muestra en la figura 35 [37]:

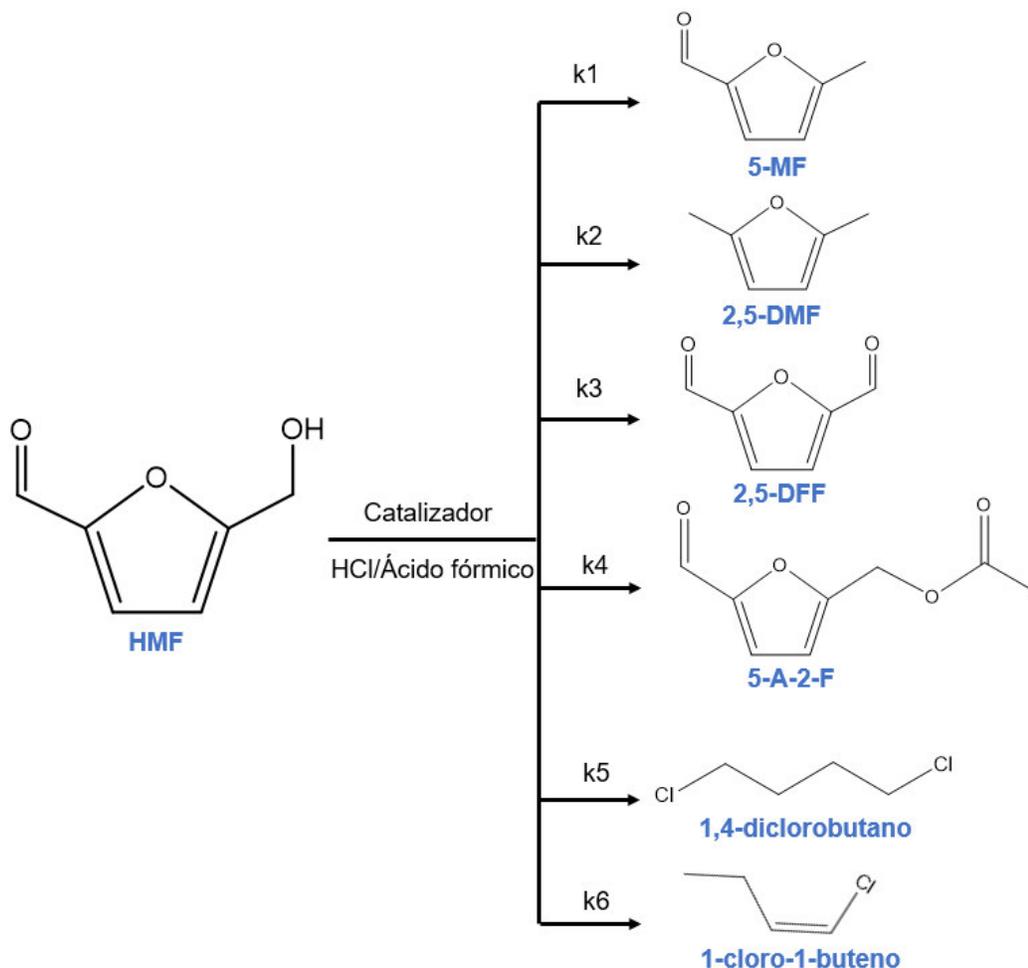


Figura 35. Esquema propuesto de formación de productos a partir de HMF

El modelo M2, que fue el que mejor se ajustó, es un modelo cinético de segundo orden cuya expresión viene dada por la ecuación 6.8:

$$-r_{HMF} = \frac{V}{W} \frac{dC_{HMF}}{dt} = k_1 C_{HMF}^2 + k_2 C_{HMF}^2 + k_3 C_{HMF}^2 + k_4 C_{HMF}^2 + k_5 C_{HMF}^2 + k_6 C_{HMF}^2 \quad (6.8)$$

Donde cada k_i es la correspondiente constante cinética de reacción de cada producto que se está obteniendo a partir del HMF. V es el volumen de reacción en l y W el peso de catalizador en g. Agrupando todas las constantes en una sola que englobe toda la transformación catalítica de HMF, de modo que $k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6$, se tiene la ecuación 6.9:

$$-r_{HMF} = \frac{V}{W} \frac{dC_{HMF}}{dt} = kC_{HMF}^2 \quad (6.9)$$

Considerando $V = 0.02$ l y $W = 0.1$ g de catalizador y resolviendo analíticamente la ecuación diferencial, con la condición inicial de que en $t=0$, $C_{HMF} = 0.02$ mol/l:

$$C_{HMF} = \frac{1}{5kt + 50} \quad (6.10)$$

La tasa de generación de cada uno de los productos puede expresarse como se muestra en las ecuaciones 6.11 a 6.16:

$$r_{5-MF} = \frac{V}{W} \frac{dC_{5-MF}}{dt} = k_1 C_{HMF}^2 \quad (6.11)$$

$$r_{2,5-DMF} = \frac{V}{W} \frac{dC_{2,5-DMF}}{dt} = k_2 C_{HMF}^2 \quad (6.12)$$

$$r_{2,5-DFP} = \frac{V}{W} \frac{dC_{2,5-DFP}}{dt} = k_3 C_{HMF}^2 \quad (6.13)$$

$$r_{5-A-2-F} = \frac{V}{W} \frac{dC_{5-A-2-F}}{dt} = k_4 C_{HMF}^2 \quad (6.14)$$

$$r_{1,4-diCl} = \frac{V}{W} \frac{dC_{1,4-diCl}}{dt} = k_5 C_{HMF}^2 \quad (6.15)$$

$$r_{1-cl-1-b} = \frac{V}{W} \frac{dC_{1-cl-1-b}}{dt} = k_6 C_{HMF}^2 \quad (6.16)$$

Nótese el signo negativo para la rapidez de reacción de HMF en la ecuación 6.9, lo cual indica desaparición del reactivo. Para la rapidez de generación de los productos hay ausencia del signo negativo. Reemplazando la expresión 6.10 en las ecuaciones 6.11-6.16 y resolviendo analíticamente, aplicando la condición

inicial de que en $t=0$ no se alimenta ninguno de los productos al reactor, se obtienen las expresiones 6.17-6.22:

$$C_{5-MF} = k_1 \left[\frac{t}{250kt + 2500} \right] \quad (6.17)$$

$$C_{2,5-DMF} = k_2 \left[\frac{t}{250kt + 2500} \right] \quad (6.18)$$

$$C_{2,5-DFP} = k_3 \left[\frac{t}{250kt + 2500} \right] \quad (6.19)$$

$$C_{5-A-2-F} = k_4 \left[\frac{t}{250kt + 2500} \right] \quad (6.20)$$

$$C_{1,4-diCl} = k_5 \left[\frac{t}{250kt + 2500} \right] \quad (6.21)$$

$$C_{1-cl-1-b} = k_6 \left[\frac{t}{250kt + 2500} \right] \quad (6.22)$$

De modo que, a partir de las anteriores expresiones, los datos experimentales pudieron ser ajustados encontrando así los valores de las constantes cinéticas correspondientes. En las figuras 36, 37 y 39 se observan los datos experimentales y la reproducción de los modelos para 60, 70 y 80 °C respectivamente.

Para todas las cinéticas evaluadas se observa que los cambios más apreciables en la concentración de las especies ocurren en los primeros momentos de la reacción. Sin embargo, dicho comportamiento se acentúa conforme se incrementa la temperatura de reacción. En la figura 36 se puede observar que para 60 °C los cambios más apreciables ocurren aproximadamente en los primeros 600 min de reacción, mientras que a 70 °C (figura 37) ocurren en los primeros 200 min y a 80 °C (figura 38) alrededor de 50 min. Esta mayor velocidad de reacción se refleja también en las constantes cinéticas y consecuentemente en la respuesta de los modelos, pues se observa que conforme se incrementa la temperatura la respuesta de los modelos es más asintótica y siguen de mejor manera a los datos experimentales. También es importante notar como al aumentar la temperatura se consigue una menor

concentración de HMF y consecuentemente mayor concentración de los productos.

El comportamiento anteriormente mencionado concuerda con lo reportado por otros autores en la transformación catalítica por hidrogenación de HMF. Gyngazova *et al.* evaluó su reacción a 100 bares de presión y tres temperaturas (150, 170 y 190 °C), encontrando que conforme incrementaba la temperatura los cambios más apreciables en la concentración ocurrían en tiempos más cortos de reacción (30-60 min). También se presentaba el mismo comportamiento en sus modelos cinéticos, pues a mayor temperatura de reacción tomaban un comportamiento más asintótico. A mayores temperaturas también transformaba más HMF y generaba más productos furánicos [84].

Juan Juan Shi *et al.* también reportó un comportamiento bastante similar al encontrado en el presente estudio. En su evaluación del tiempo, encontró que los cambios más apreciables en la conversión de HMF y en la generación de 2,5-DMF ocurrían en los primeros 120 minutos de reacción, sugiriendo una transformación de HMF considerablemente rápida [26]. Dado que los citados autores no reportaron una selectividad total del 100% hacia sus productos identificados, puede sugerirse que la rápida conversión de HMF puede deberse en parte a reacciones de polimerización que comienzan en los primeros momentos de la reacción. Como se evidenció en el presente estudio, también se tienen cambios súbitos en la concentración de HMF, atribuibles tanto a reacciones de polimerización de HMF, como a la rápida generación de los productos de interés.

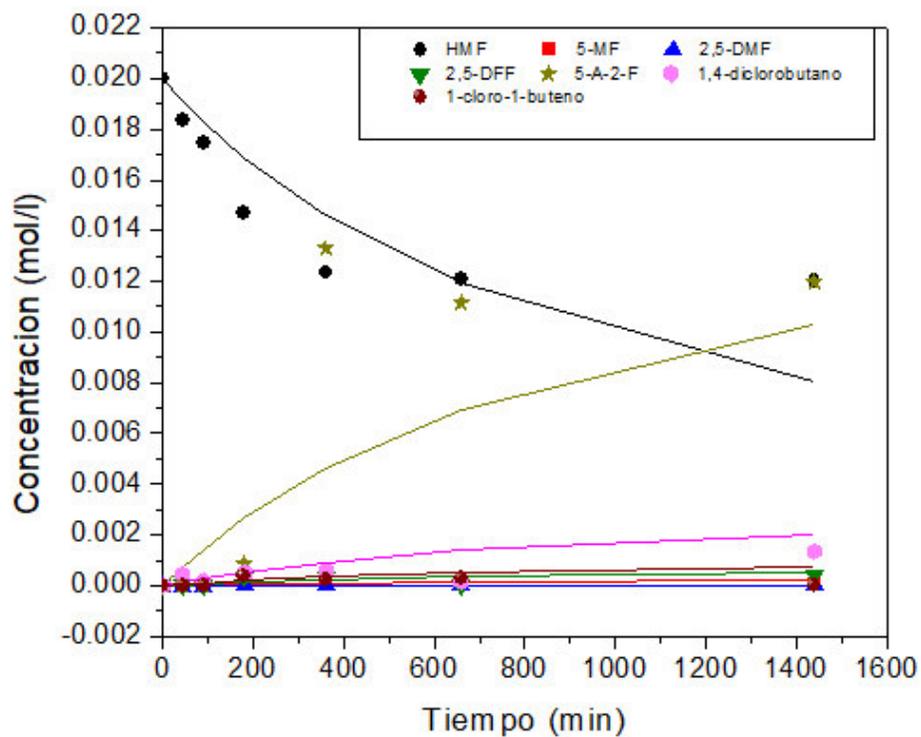


Figura 36. Cinética transformación catalítica de HMF a 60 °C

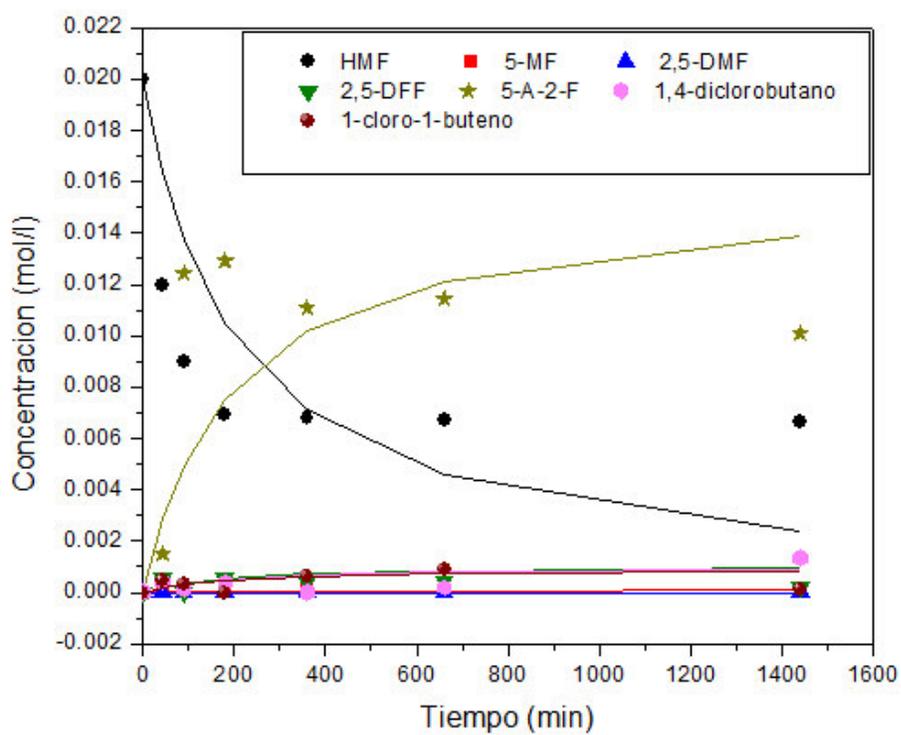


Figura 37. Cinética transformación catalítica de HMF a 70 °C

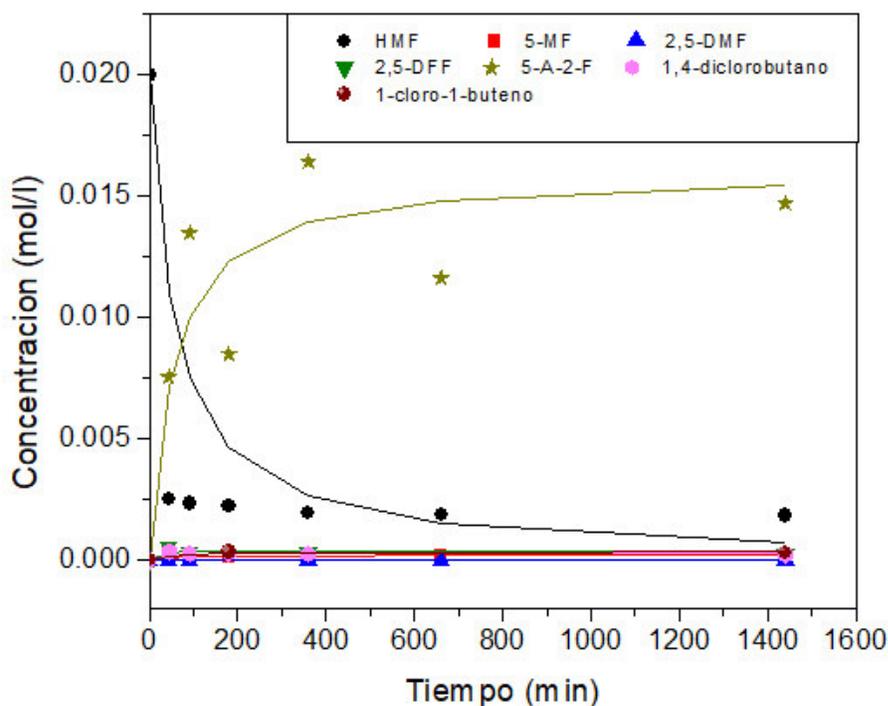


Figura 38. Cinética transformación catalítica de HMF a 80 °C

Tal y como se discutió en el párrafo anterior y se puede observar en las figuras 36, 37 y 38, la temperatura parece tener un efecto directo en la velocidad a la cual ocurre la transformación de HMF. Si bien en el presente estudio se encontró que una cantidad importante de metal lixivia al final de las 24 h de reacción, esta lixiviación muy posiblemente se da de manera lenta y no en los primeros momentos de reacción, tal como han reportado otros autores cuya pérdida de metal incrementa conforme se aumentan otras condiciones de reacción como el tiempo [85]. En este sentido, dado que tanto el consumo de HMF como la generación de los productos se da en los primeros momentos de reacción, aun cuando muy posiblemente no ha habido un desprendimiento considerable de los metales, se puede inferir que la actividad catalítica está fundamentalmente incentivada por el catalizador sólido soportado.

Tal como se detalló en la sección 5.5.1.3., a partir de las constantes cinéticas encontradas se hallaron las energías de activación de cada ruta estudiada de la

transformación catalítica de HMF, empleando la forma linealizada de la ecuación de Arrhenius (ec. 6.22):

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad 6.23$$

De modo que graficando $\ln k$ vs $1/T$ se tiene una recta de correlación para cada especie, cuya pendiente corresponde a $-E_a/R$. A continuación, en la figura 39 se presentan las rectas de correlación para el cálculo de las energías de activación de las especies estudiadas:

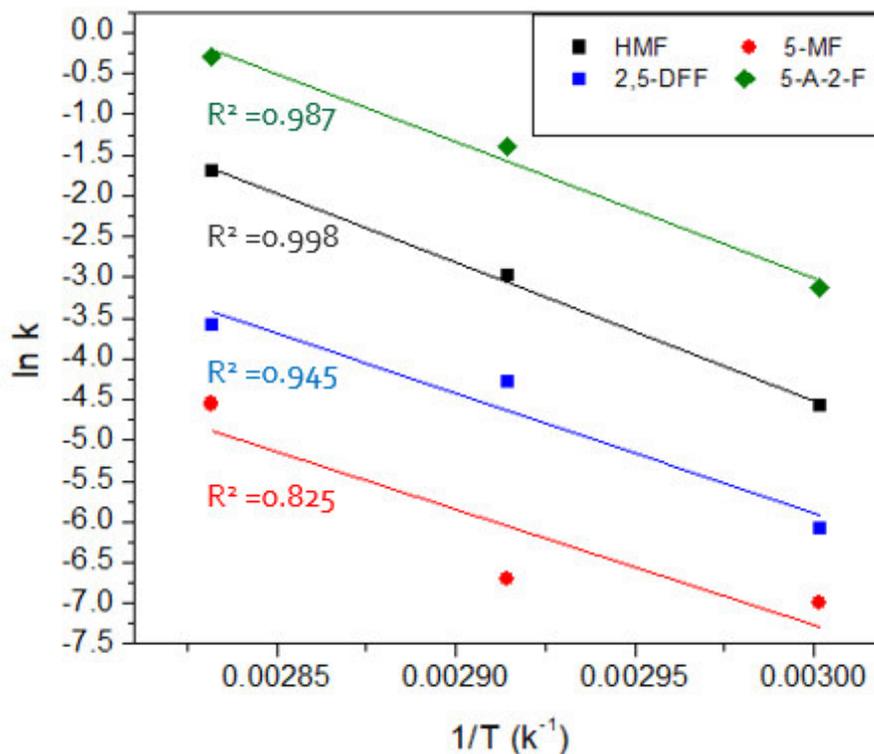


Figura 39. $1/T$ vs $\ln k$ para la determinación de energías de activación

Se puede observar que el coeficiente de determinación R^2 es considerablemente alto para cada especie, lo que permite inferir que los valores de las energías de activación calculadas son consistentes.

En la tabla 14 puede apreciarse las constantes cinéticas para cada producto y a cada temperatura evaluada, así como las energías de activación. Se puede evidenciar que tanto la constante k asociada a la transformación catalítica de HMF, como las de los productos de reacción, incrementan considerablemente con la temperatura. Este incremento es más pronunciado en k_1 , k_3 y k_4 que para k_5 y k_6 , sugiriendo un efecto más importante de la temperatura en la generación de derivados furánicos de valor agregado (5-MF, 2,5-DFF y 5-A-2-F) que para los subproductos clorados. El orden de magnitud de las constantes cinéticas también permite inferir una mayor facilidad en la generación de productos oxidación como 2,5-DFF y de esterificación como 5-A-2-F, y una mayor dificultad para generar los productos de hidrogenación 5-MF y 2,5-DMF.

La energía de activación, E_a , de la transformación de HMF, así como E_{a1} , E_{a3} E_{a4} son las más altas del mecanismo propuesto, sugiriendo que son procesos más sensibles a la temperatura que las demás rutas del mecanismo [84]. E_{a2} es la más baja de las energías encontradas, sugiriendo una sensibilidad menor de la temperatura, para el rango de trabajo evaluado, en la generación de 2,5-DMF.

Adicionalmente, la energía de activación encontrada para el HMF presenta un valor $> 10,000$ cal/mol, lo cual sugiere que el proceso estudiado está fundamentalmente regido por el régimen cinético y no de transferencia de masa [42]. Esto permite inferir también que el HMF está predominantemente siendo sometido a una transformación química por su interacción con el catalizador sólido y su entorno.

Tabla 14. Constantes cinéticas y energías de activación

Producto	Constante cinética	Temperatura de reacción (° C)			Energía de activación E_a (cal mol ⁻¹)
		60	70	80	
HMF	$k (10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	10.28	50.44	183.7	33,727
5-MF	$k_1 (10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	0.925	1.235	10.53	28,224
2,5-DMF	$k_2 (10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	0.0186	0.013	0.063	14,091
2,5-DFF	$k_3 (10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	0.285	13.76	27.57	29,232
5-A-2-F	$k_4 (10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	44.12	249.4	738.3	32,999
1,4-diCl	$k_5 (10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	8.818	13.08	16.11	7,061
1-Cl-1-b	$k_6 (10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min})$	3.342	11.85	16.98	19,096

6.2.1.4. Estudio de re uso del catalizador

En la figura 40 se muestra el estudio de re uso del catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃. Puede apreciarse que después de usar el catalizador fresco, al segundo y tercer uso tiene todavía actividad catalítica. Se puede observar que a pesar de que la conversión disminuye conforme se incrementan el número de usos, se presenta aún producción de biocombustibles como 5-MF y 5-A-2-F. Conforme se re utiliza el catalizador se vuelve menos selectivo hacía la generación de 2,5-DMF y 2,5-DFF, encontrando solo su presencia cuando se usa el catalizador fresco. También es importante notar como la pérdida de selectividad hacia los derivados furánicos coincide con la mayor producción de compuestos clorados.

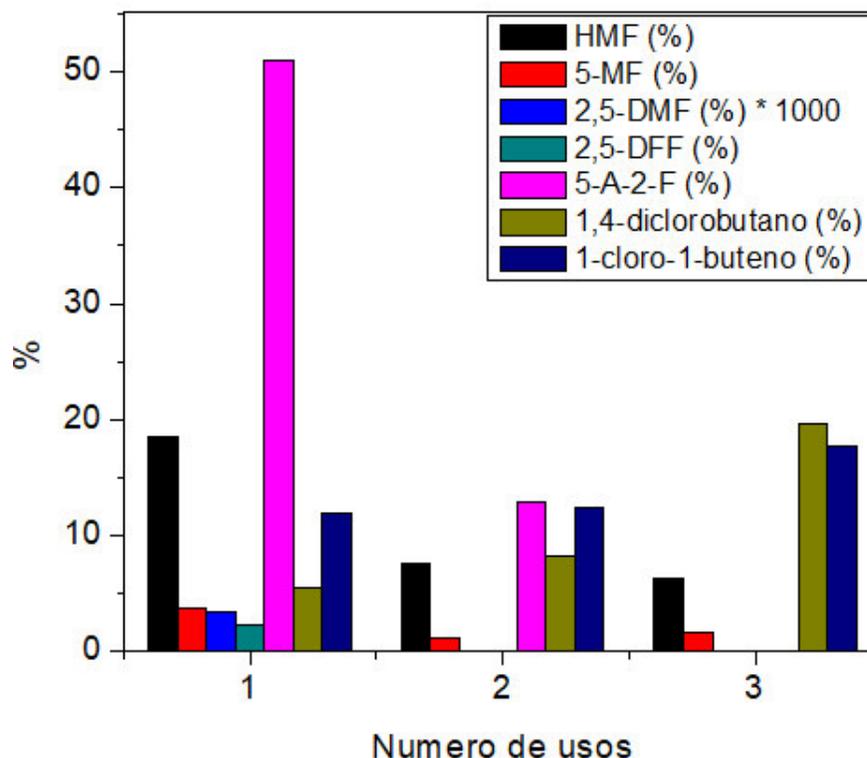


Figura 40. Re uso del catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃. Conversión para HMF y selectividad para los demás productos.

En la figura 41 se observan los resultados del re uso de catalizador de Pd-Ru/FAU. Puede apreciarse que la conversión no se ve drásticamente afectada por el hecho de reciclar el catalizador. Se observa también un comportamiento similar al encontrado con el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, en el cual se presenta aún formación de 5-MF conforme aumenta el número de usos, con la particular diferencia de que a pesar de que disminuye gradualmente la generación del biocombustible 2,5-DMF, este aún está presente cuando se utiliza el catalizador reciclado, incluso en su tercer uso. También se evidencia generación de 5-A-2-F con el catalizador re utilizado, aunque en menor medida conforme incrementa el número de usos. Tal como ocurrió con el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, no se presenta formación de 2,5-DFF en el catalizador re utilizado. Es importante notar como al reciclar el catalizador, la pérdida de selectividad hacia derivados furánicos y la consecuente producción de compuestos clorados, es menos intensa para el catalizador Pd-Ru/FAU que para el Pd-Ru/ γ -Al₂O₃.

La diferencia de la distribución de los productos entre los catalizadores reutilizados, puede atribuirse en parte a la pérdida de metales en los catalizadores (sección 6.1.7), pues tanto el contenido de Ru como el de Pd se ven reducidos después de ser usados en la reacción. La menor disminución del contenido metálico total (18%) para el catalizador soportado en FAU que en el de alúmina (26%) puede ser un factor importante en la mejor selectividad del catalizador reutilizado de Pd-Ru/FAU hacia derivados furánicos de valor agregado y menor hacia subproductos clorados. Por otro lado, puede deberse también a la mayor área superficial encontrada para el soporte de zeolita respecto al de alúmina. La fase de aleación metálica PdRu encontrada en los análisis de XPS y HR-TEM para el catalizador Pd-Ru/FAU, también puede ser un factor importante en que se mantenga una mejor selectividad hacia los derivados furánicos de interés y menor hacia los subproductos clorados en el catalizador Pd-Ru/FAU.

Cabe resaltar que en la literatura científica actual hay muy poco reportado en cuanto al re uso de catalizadores para la reacción de hidrogenación de HMF. Sin embargo, el resultado encontrado en este estudio concuerda con el comportamiento reportado por Panpan Yang *et al.*, el cual encontró que la conversión de HMF y el rendimiento de 5-MF no se veían considerablemente afectados por el re uso del catalizador, caso contrario para el rendimiento de 2,5-DMF que sí se veía reducido [23].

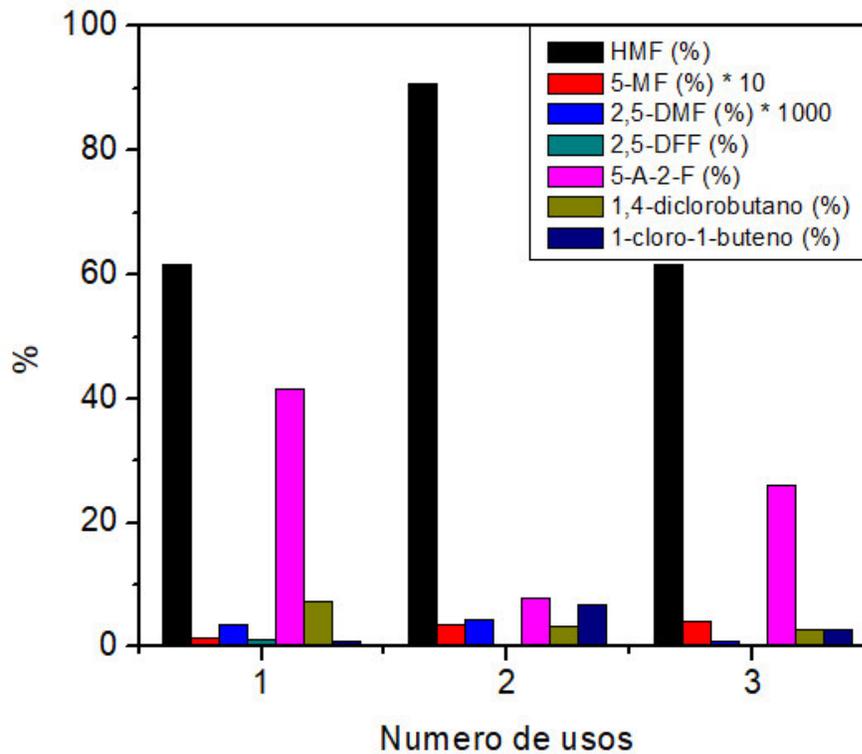


Figura 41. Re uso del catalizador Pd-Ru/FAU. Conversión para HMF y selectividad para los demás productos.

6.2.2. Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas

Los catalizadores que se encontraron más activos hacia la formación de biocombustibles y derivados furánicos de interés en la sección 6.2.1. fueron Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ y Pd-Ru/FAU. Estos catalizadores fueron probados en el reactor continuo trifásico y de placas paralelas construido en el presente estudio. La figura 42 presenta la actividad catalítica en el reactor trifásico para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃ en función del tiempo, con el propósito de establecer el punto en el cual los cambios en la distribución de los productos no fuesen significativos, es decir estimar la conversión y los rendimientos en el estado estacionario. Se puede ver que el estado estacionario en la conversión de HMF es alcanzado a los 20 minutos de iniciada la reacción y es del 45 %. En el caso de los productos de reacción, podemos ver que a partir de los 20 minutos también se tiene un

rendimiento en estado estacionario, habiendo mayor producción de 5-A-2-F y 5-MF que 2,5-DFF y 2,5-DMF.

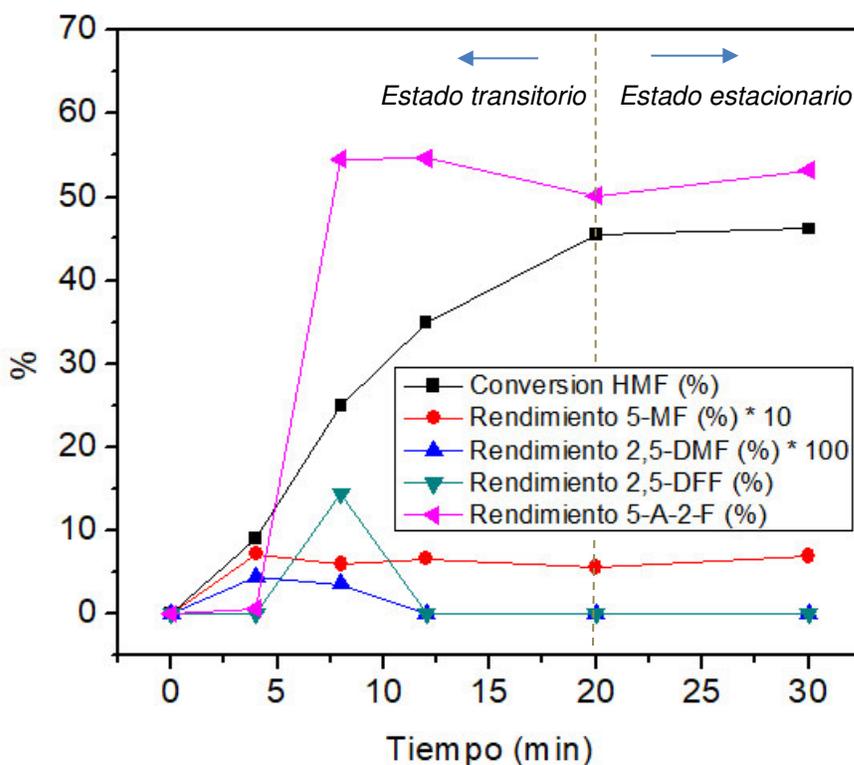


Figura 42. Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas para el catalizador Pd-Ru/ γ -Al₂O₃

En la figura 43 puede apreciarse la actividad catalítica en el reactor trifásico para el catalizador Pd-Ru/FAU. Se evidencia que el estado estacionario se alcanza en aproximadamente 20 minutos de iniciada la reacción, presentando una conversión de HMF de 60%, superior a la encontrada con el catalizador soportado en alúmina. En contra parte a lo encontrado con el catalizador de Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, la generación 2,5-DFF se ve beneficiada cuando se utiliza el catalizador de Pd-Ru/FAU, presentando menor rendimiento de 5-A-2-F. Este resultado es particularmente interesante dado el alto valor del 2,5-DFF como químico utilizado en la industria farmacéutica y de insecticidas [37], coincidiendo además con lo reportado en la presente investigación para el reactor por lotes

(sección 6.1.3.) donde el catalizador Pd-Ru soportado en FAU presentaba mayor selectividad hacia la generación de 2,5-DFF que el soportado en alúmina. En el caso de la generación de 2,5-DMF, el comportamiento encontrado en el reactor de placas paralelas también coincide con lo reportado en este estudio en la evaluación en el reactor por lotes (sección 6.1.3.) donde el catalizador Pd-Ru soportado en FAU beneficia más la generación de 2,5-DMF que el soportado en alúmina. Estos comportamientos pueden ser explicados en parte a la presencia de un sitio activo adicional, producto de la fase de aleación bimetálica que se constató por HR-TEM y XPS para el catalizador Pd-Ru/FAU.

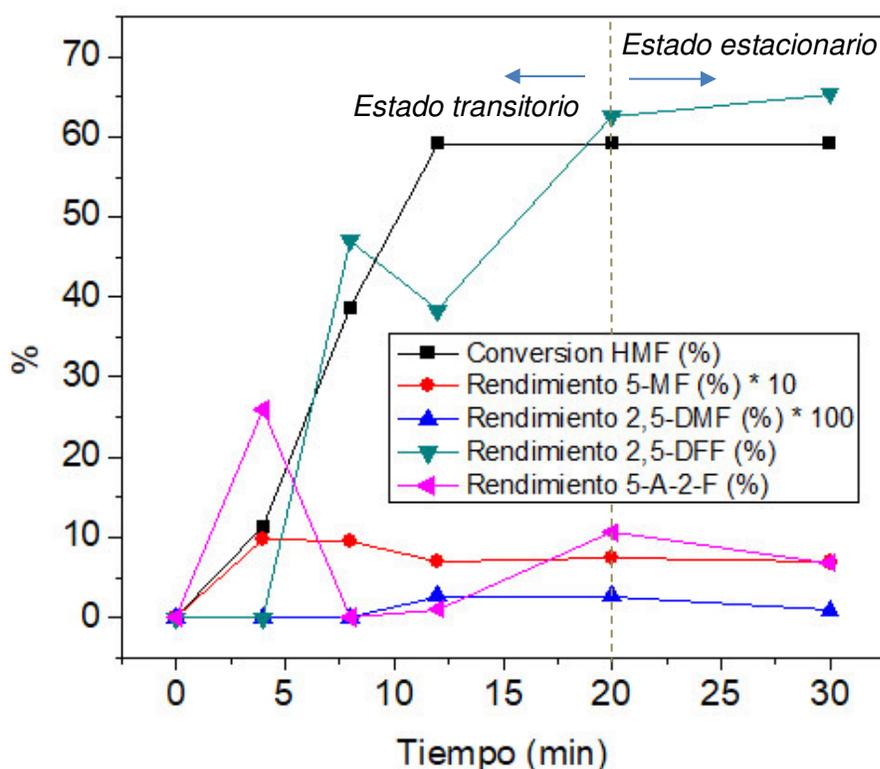


Figura 43. Actividad catalítica en reactor continuo trifásico de placas paralelas para el catalizador Pd-Ru/FAU

Es importante también resaltar que en el reactor trifásico de placas paralelas no se evidenció formación de subproductos clorados como sí ocurrió en el reactor por lotes. Este resultado puede deberse fundamentalmente a la configuración del

reactor continuo y el contacto en el que las fases se ven involucradas, desfavoreciendo el rompimiento parcial del anillo furanico.

En la tabla 15 se presenta un resumen de las conversiones y selectividades en estado estable encontradas para los catalizadores probados en el reactor continuo y trifásico de placas paralelas. Es particularmente interesante notar la mayor conversión alcanzada para el catalizador Pd-Ru/FAU, debida posiblemente a la mayor área superficial encontrada en el presente estudio, para el soporte de zeolita respecto al de alúmina. También es interesante notar que el catalizador Pd-Ru/FAU presenta mayor selectividad hacia la formación de derivados furanicos de hidrogenación como 5-MF y 2,5-DMF y de oxidación como 2,5-DFF que el Pd-Ru/ γ -Al₂O₃. Esta mejor selectividad hacia estos productos de alto valor agregado puede deberse a la fase de aleación encontrada para el catalizador Pd-Ru/FAU.

También se determinó la rapidez de reacción en estado estacionario para los dos catalizadores evaluados en el reactor continuo trifásico y de placas paralelas. La rapidez se determinó mediante la ecuación 6.23, ampliamente utilizada en la literatura para reacciones heterogéneas [42]:

$$-r_{HMF} = \frac{f_{HMF}X_{HMF}}{W_{cat}} \quad 6.23$$

Donde r_{HMF} es la rapidez de reacción en estado estable (mol/g_{cat}*min), f_{HMF} es el flujo molar de alimentación de HMF al reactor (mol/min), X_{HMF} es la conversión en estado estacionario y W_{cat} es la masa de catalizador utilizada. Las condiciones a las cuales fueron llevadas a cabo las pruebas pueden observarse en la sección 5.5.2. En la tabla 15 se puede apreciar una mayor rapidez de reacción cuando es utilizado el catalizador de Pd-Ru/FAU que la encontrada con Pd-Ru/ γ -Al₂O₃. Dado que en ambos escenarios el flujo de alimentación y la masa de catalizador fueron las mismas, la diferencia es atribuible a la conversión de HMF alcanzada

por los catalizadores. A su vez la diferencia en la conversión puede ser explicada fundamentalmente por la diferencia en área superficial entre los soportes, pues como se corroboró en este estudio, la encontrada para la FAU fue más de 3 veces mayor que la encontrada en la alúmina. Por otro lado, la fase bimetalica de aleación encontrada mediante XPS y HR-TEM en el catalizador Pd-RU/FAU, puede no solo ser crucial en la mayor selectividad hacia compuestos de interés, sino también en una mayor conversión en la molécula de HMF.

Tabla 15. Conversiones y selectividades reactor continuo trifásico y de placas paralelas en estado estacionario

Catalizador	Conversión HMF (%)	Rapidez de reacción (mol/g _{cat} *min)	Selectividad (%)			
			5-MF	2,5-DMF	2,5- DFF	5-A-2-F
Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	45.44	4.56 x10 ⁻⁵	1.24	-	-	50.11
Pd-Ru/FAU	59.08	5.96 x10 ⁻⁵	1.19	0.0014	2.04	1.11

CAPÍTULO 7

7. Conclusiones

- Los análisis de XRD y de tamaño de cristalito permitieron establecer que la fase faujasita es más estable térmicamente que la LTA. Para una calcinación de hasta 550 °C, el tamaño de cristalito predominante en la zeolita sintetizada es el de la fase faujasita, liberando sus cavidades de la plantilla orgánica utilizada (TMAOH) y sin afectar gravemente su estructura cristalina.
- Los catalizadores bimetálicos sintetizados soportados en zeolita presentaron hasta tres veces mayor área superficial que los soportados en alúmina; propiedad que posiblemente explican la mayor conversión de HMF alcanzada por los catalizadores soportados en FAU tanto en el reactor por lotes, como en el continuo de placas paralelas.
- Se encontró que, a condiciones de presión atmosférica y bajas temperaturas, la hidrogenación de la molécula de HMF es parcial al generar productos como 5-MF y 2,5-DMF; presentándose también paralelamente reacciones de oxidación (2,5-DFF) y esterificación (5-A-2-F) que dan lugar a otros derivados furánicos de valor agregado.
- La combinación ácido fórmico/HCl presentó mayor selectividad hacia productos de hidrogenación como 5-MF y 2,5-DMF que el hidrógeno molecular. También favoreció una selectividad importante de 5-A-2-F. La menor relación HMF/HCl demostró ser crucial en la transformación HMF hacia derivados furánicos de interés, demostrando la importancia del medio ácido.

- La combinación de metales Pd-Ru demostró ser más selectiva que Pt-Ru hacía la formación de 2,5-DFF y de biocombustibles como 5-MF y 2,5-DMF. Adicionalmente la combinación Pd-Ru presentó menor selectividad hacia subproductos clorados que Pt-Ru, comportamiento posiblemente debido a una mejor sinergia de esta combinación metálica, constatada mediante XPS y HR-TEM en la formación de una aleación bimetálica en el caso de Pd-Ru/FAU.
- El catalizador Pd-Ru/FAU presentó aún evidencia en la formación de 2,5-DMF, 5-MF y 5-A-2-F al usarlo hasta una tercera vez, generando además menos subproductos clorados que el catalizador reutilizado de Pd-Ru/ γ -Al₂O₃; lo cual puede explicarse en parte por la mayor pérdida de contenido metálico total que tiene el catalizador soportado en alúmina (26%) respecto al de FAU (18%), así como la presencia de un nuevo sitio activo producto de la fase de aleación bimetálica encontrada en el presente estudio.
- El mayor orden de magnitud de las constantes cinéticas encontradas para 2,5-DFF y 5-A-2-F sugiere una mayor facilidad para la generación de estas especies, que para los compuestos de hidrogenación 5-MF y 2,5-DMF. Las mayores energías de activación encontradas sugieren que la producción de 5-MF, 2,5-DFF y 5-A-2-F es más sensible a la temperatura, en contraparte con el 2,5-DMF.
- Cuando se utilizó el catalizador de Pd-Ru/FAU en el reactor continuo, se presentó una mejor selectividad hacia la producción de 2,5-DFF, 5-MF y 2,5-DMF que cuando se utilizó el de Pd-Ru/ γ -Al₂O₃, atribuible a una mejor selectividad provocada por el sitio activo adicional de aleación PdRu identificado para Pd-Ru/FAU.

8. Recomendaciones

- Se recomienda evaluar específicamente el método de síntesis usado para impregnar los metales en el material soporte. Como bien se pudo evidenciar en las pruebas de ICP a los catalizadores, realizadas en el presente estudio, el porcentaje real de metal que se fija en el material soporte es considerablemente menor al nominal. El hecho de incrementar el porcentaje de metal fijado en el soporte no solo beneficiaría adrede las actividades catalíticas, si no también es un plus en términos económicos.
- Sería interesante evaluar los catalizadores sintetizados en una reacción presurizada, para evidenciar el grado en el cual se ve incrementada la selectividad hacia los derivados furánicos hidrogenados y cambia las de los productos de oxidación y esterificación.

9. Referencias bibliográficas

- [1] R. E. P. N. for the 21st, *Energías renovables 2016 reporte de la situación mundial*. 2016.
- [2] A. Iriondo, A. Mendiguren, M. B. Guemez, J. Requies, and J. F. Cambra, "2,5-DMF production through hydrogenation of real and synthetic 5-HMF over transition metal catalysts supported on carriers with different nature," *Catal. Today*, vol. 279, pp. 286–295, 2017.
- [3] X. Tong, Y. Ma, and Y. Li, "Applied Catalysis A : General Biomass into chemicals : Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 385, no. 1–2, pp. 1–13, 2010.
- [4] M. H. Tucker *et al.*, "Acid-Functionalized SBA-15-Type Periodic Mesoporous Organosilicas and their Use in the Continuous Production of 5-Hydroxymethylfurfural Acid-Functionalized SBA-15-Type Periodic Mesoporous Organosilicas and their Use in the Continuous Production of 5-Hydro," *ACS Catal.*, no. 2, pp. 1865–1876, 2012.
- [5] F. Kabir, A. D. Patel, J. C. Serrano-ruiz, J. A. Dumesic, and R. P. Anex, "Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes," vol. 169, pp. 329–338, 2011.
- [6] M. Acheampong, F. C. Ertem, B. Kappler, and P. Neubauer, "In pursuit of Sustainable Development Goal (SDG) number 7: Will biofuels be reliable?," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, no. 7, pp. 927–937, 2017.
- [7] G. Lemoine, "Comparison of Different Types of Zeolites Used As Solid Acid Catalysts in Jatropha-Type Oil for Biodiesel," no. May, pp. 1–183, 2013.
- [8] M. Rutkowska, Z. Piwowarska, E. Micek, and L. Chmielarz, "Hierarchical Fe-, Cu- and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N₂O decomposition," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 209, pp. 54–65, 2015.
- [9] N. Sharifi, C. Falamaki, and M. G. Ahangari, "Applied Surface Science DFT study of Au adsorption on pure and Pt-decorated γ -alumina (110) surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 416, pp. 390–396, 2017.
- [10] C. Van Nguyen *et al.*, "Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass," vol. 278, pp. 344–349, 2016.
- [11] S. Shinde, K. Deval, R. Chikate, and C. Rode, "Cascade Synthesis of 5-(Acetoxymethyl)furfural from Carbohydrates over Sn-Mont Catalyst," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 30, pp. 8770–8778, 2018.
- [12] X. Tang *et al.*, "Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols : Key intermediates for sustainable chemicals , materials and fuels," vol. 77, no. July 2016, pp. 287–296, 2017.
- [13] H. Hillmann, J. Mattes, A. Brockhoff, A. Dunkel, W. Meyerhof, and T. Hofmann, "Sensomics analysis of taste compounds in balsamic vinegar

- and discovery of 5-acetoxymethyl-2-furaldehyde as a novel sweet taste modulator,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 40, pp. 9974–9990, 2012.
- [14] M. Cui, R. Huang, W. Qi, R. Su, and Z. He, “Synthesis of 2,5-diformylfuran from 5-hydroxymethylfurfural in ethyl acetate using 4-acetamido-TEMPO as a recyclable catalyst,” *Catal. Today*, 2018.
- [15] M. Chatterjee, T. Ishizaka, and H. Kawanami, “Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in supercritical carbon dioxide–water: a tunable approach to dimethylfuran selectivity,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 3, p. 1543, 2014.
- [16] S. Zhong *et al.*, “Combustion and Emissions of 2,5-Dimethylfuran in a Direct-Injection Spark-Ignition Engine,” 2010.
- [17] G. Tian, R. Daniel, H. Li, H. Xu, S. Shuai, and P. Richards, “Laminar Burning Velocities of 2,5-Dimethylfuran Compared with Ethanol and Gasoline,” 2010.
- [18] “2,5-Dimethylfuran 99% | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/177717?lang=es®ion=MX&gclid=EAlaIQobChMlyvKQtarF3gIVAA1pCh1UkQi_EAAYASAAEgI54vD_BwE. [Accessed: 08-Nov-2018].
- [19] “5-Methylfurfural, Food and Flavor Ingredient, Flavis No. 13.001 | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w270202?lang=es®ion=MX&gclid=EAlaIQobChMI0v6l96rF3gIV07jACh3CUQd-EAAYASAAEgLDIPD_BwE. [Accessed: 08-Nov-2018].
- [20] “2,5-Furandicarboxaldehyde 97% | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/728373?lang=es®ion=MX>. [Accessed: 08-Nov-2018].
- [21] “5-Acetoxymethyl-2-furaldehyde 99% | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/145424?lang=es®ion=MX&gclid=EAlaIQobChMI2Mian6vF3gIVCrXACH3T8gsuEAAYASAAEgLPnvD_BwE. [Accessed: 08-Nov-2018].
- [22] P. Yang, Q. Xia, X. Liu, and Y. Wang, “ARTICLE IN PRESS High-yield production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over carbon supported Ni–Co bimetallic catalyst,” *J. Energy Chem.*, vol. 10, no. 0, pp. 0–1, 2016.
- [23] P. Yang, Q. Xia, X. Liu, and Y. Wang, “Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over Ni-Co/C catalyst,” *Fuel*, vol. 187, pp. 159–166, 2017.
- [24] L. Hu, L. Lin, and S. Liu, “Chemoselective Hydrogenation of Biomass-Derived 5 - Hydroxymethylfurfural into the Liquid Biofuel 2 , 5-Dimethylfuran,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 9969–9978, 2014.
- [25] S. Nishimura, N. Ikeda, and K. Ebitani, “Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst,” *Catal. Today*, vol. 232, pp. 89–98, 2014.
- [26] J. Shi, Y. Wang, X. Yu, W. Du, and Z. Hou, “Production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over reduced graphene oxides supported Pt catalyst under mild conditions,” *Fuel*, vol. 163, pp. 74–79,

- 2016.
- [27] G. Dimas, "SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt Y Pd CON Fe SOBRE ALÚMINA EN LA DESORCIÓN DEL FURFURAL Y LA HIDROGENACIÓN DEL 2-METILFURANO," Universidad Autónoma de NUevo León, 2015.
- [28] M. L. Hernández Pichardo, L. Cedeño Caero, and Academia de Catálisis de México., *Caracterización de catalizadores.* .
- [29] P. Das and W. Linert, "Schiff base-derived homogeneous and heterogeneous palladium catalysts for the Suzuki-Miyaura reaction Author:," *Coord. Chem. Rev.*, 2015.
- [30] S. J. Mcneil, M. R. Sunderland, and S. J. Leighs, "The utilisation of wool as a catalyst and as a support for catalysts," *Applied Catal. A, Gen.*, 2017.
- [31] A. G. L. Dimas-rivera, J. R. De, C. J. Lucio-ortiz, and D. Xul, "Bimetallic Pd-Fe supported on γ -Al₂O₃ catalyst used in the ring opening of 2-methylfuran to selective formation of alcohols," *Appl. Catal. A Gen.*, 2017.
- [32] S. Kolitcheff, E. Jolimaitre, A. Hugon, and J. Verstraete, "Microporous and Mesoporous Materials Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports : Influence of the pore network organization," vol. 248, 2017.
- [33] H. Li *et al.*, "Green Chemistry Zeolite and zeotype-catalysed transformations of biofuranic compounds," *R. Soc. Chem.*, vol. 18, pp. 5701–5735, 2016.
- [34] Y. Zhan, X. Li, Y. Zhang, L. Han, and Y. Chen, "Phase and morphology control of LTA/FAU zeolites by adding trace amounts of inorganic ions," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 5997–6003, 2013.
- [35] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES sixth revised edition 2007.* 2007.
- [36] Z. T. Lalowicz, "Structure of the Hydroxyl Groups and Adsorbed D₂O Sites in the DX Zeolite: DFT and Experimental NMR Data," no. July, 2015.
- [37] D. X. Martínez-Vargas *et al.*, "5-Hydroxymethylfurfural catalytic oxidation under mild conditions by Co (II), Fe (III) and Cu (II) Salen complexes supported on SBA-15: Synthesis, characterization and activity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 547, no. September, pp. 132–145, 2017.
- [38] F. Menegazzo, T. Fantinel, M. Signoretto, F. Pinna, and M. Manzoli, "On the process for furfural and HMF oxidative esterification over Au/ZrO₂," *J. Catal.*, vol. 319, pp. 61–70, 2014.
- [39] S. Shafiee and M. Helen, "ScienceDirect Different reactor and heat exchanger configurations for metal hydride hydrogen storage systems e A review," vol. 1, 2016.
- [40] F. Sánchez-De la Torre, J. R. De la Rosa, B. I. Kharisov, and C. J. Lucio-Ortiz, "Preparation and Characterization of Cu and Ni on Alumina Supports and Their Use in the Synthesis of Low-Temperature Metal-Phthalocyanine Using a Parallel-Plate Reactor.," *Mater. (Basel, Switzerland)*, vol. 6, no. 10, pp. 4324–4344, Sep. 2013.
- [41] O. Larlus, S. Mintova, and T. Bein, "Environmental syntheses of nanosized zeolites with high yield and monomodal particle size distribution," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1–3, pp. 405–

- 412, 2006.
- [42] C. J. Lucio-ortiz *et al.*, “La- , Mn- and Fe-doped zirconia catalysts by sol – gel synthesis : TEM characterization , mass-transfer evaluation and kinetic determination in the catalytic combustor,” vol. 371, pp. 81–90, 2010.
- [43] M. M. J. Treacy, “Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites,” *Appl. Catal.*, vol. 21, no. 2, pp. 388–389, 1986.
- [44] M. J. Jiménez Cedillo, “Caracterización de minerales Zeolíticos mexicanos,” p. 89, 2004.
- [45] “UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS INGENIERO QUÍMICO Semestre Agosto – Diciembre 2018,” 2018.
- [46] Q. Sun, X. Hu, S. Zheng, Z. Sun, S. Liu, and H. Li, “Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite,” *Powder Technol.*, vol. 274, pp. 88–97, 2015.
- [47] R. Pouria, L. Vafi, and R. Karimzadeh, “Propane catalytic cracking on pretreated La-ZSM-5 zeolite during calcination for light olefins production,” *J. Rare Earths*, vol. 35, no. 6, pp. 542–550, 2017.
- [48] J. M. Domínguez, L. Bucio, F. Alvarez, U. Sedran, and M. Falco, “Synthesis of FAU (Y) - and MFI (ZSM5) -nanosized crystallites for catalytic cracking,” *Catal. Today*, vol. 166, no. 1, pp. 25–38, 2011.
- [49] G. Lin, Q. Zhuang, Q. Cui, H. Wang, and H. Yao, “Synthesis and adsorption property of zeolite FAU/LTA from lithium slag with utilization of mother liquor,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 11, pp. 1768–1773, 2015.
- [50] C. S. Maldonado, J. R. De la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, J. S. Valente, and M. J. Castaldi, “Synthesis and characterization of functionalized alumina catalysts with thiol and sulfonic groups and their performance in producing 5-hydroxymethylfurfural from fructose,” *Fuel*, p. , 2016.
- [51] M. Jafari, A. Nouri, M. Kazemimoghadam, and T. Mohammadi, “Investigations on hydrothermal synthesis parameters in preparation of nanoparticles of LTA zeolite with the aid of TMAOH,” *Powder Technol.*, vol. 237, pp. 442–449, 2013.
- [52] Z. Cheng, S. Han, W. Sun, and Q. Qin, “Microwave-assisted synthesis of nanosized FAU-type zeolite in water-in-oil microemulsion,” *Mater. Lett.*, vol. 95, pp. 193–196, 2013.
- [53] H. Jon, S. Takahashi, H. Sasaki, Y. Oumi, and T. Sano, “Hydrothermal conversion of FAU zeolite into RUT zeolite in TMAOH system,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 113, no. 1–3, pp. 56–63, 2008.
- [54] S. A. Yashnik, Y. A. Chesalov, A. V. Ishchenko, V. V. Kaichev, and Z. R. Ismagilov, “Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd-Mn-hexaaluminate catalysts for high-temperature oxidation of methane,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 204, pp. 89–106, May 2017.
- [55] L. I. U. Jinxiang and L. Dongbai, “CHARACTERIZATION OF SUPPORTED RUTHENIUM CATALYSTS BY THERMAL ANALYSIS,” *Thermochim. Acta*, vol. 123, no. November 1986, pp. 121–133, 1988.

- [56] A. Song and G. Lu, "Chinese Journal of Chemical Engineering Selective oxidation of methylamine over zirconia supported Pt-Ru, Pt and Ru catalysts ☆," *CJCHE*, pp. 1–8, 2015.
- [57] M. Checa, A. Marinas, J. M. Marinas, and F. J. Urbano, "Applied Catalysis A: General Deactivation study of supported Pt catalyst on glycerol hydrogenolysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 507, pp. 34–43, 2015.
- [58] X. Fan, F. Wang, T. Zhu, and H. He, "Effects of Ce on catalytic combustion of methane over Pd-Pt / Al₂O₃ catalyst," *J. Environ. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 507–511, 2012.
- [59] C. Huang, X. Yang, H. Yang, P. Huang, H. Song, and S. Liao, "Applied Surface Science High-performance PdRu bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles for phenol hydrogenation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, pp. 138–143, 2014.
- [60] A. Y. Ryou, J. Lee, and S. J. Cho, "Activation of Pd/SSZ-13 catalyst by hydrothermal aging treatment in passive NO adsorption performance at low temperature for cold start application," *Applied Catal. B, Environ.*, 2017.
- [61] Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Rosario Cátedra de Ing. de las Reacciones, "Distribución de Macro y Microporos," pp. 1–14, 2002.
- [62] D. Reinoso, M. Adrover, and M. Pedernera, "Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 42, no. October 2017, pp. 303–309, 2018.
- [63] Y. Li *et al.*, "The influence of alumina phases on the performance of Pd/Al₂O₃ catalyst in selective hydrogenation of benzonitrile to benzylamine," *Appl. Catal. A Gen.*, 2017.
- [64] J. Kim, T. Kim, Y. Kim, R. Ryoo, S. Jeong, and C. Kim, "Applied Catalysis B: Environmental Mesoporous MFI zeolites as high performance catalysts for Diels-Alder cycloaddition of bio-derived dimethylfuran and ethylene to renewable p-xylene," vol. 206, pp. 490–500, 2017.
- [65] S. Soltanali, R. Halladj, A. Rashidi, and Z. Hajjar, "The effect of HZSM-5 catalyst particle size on gasoline selectivity in methanol to gasoline conversion process," *Powder Technol.*, vol. 320, pp. 696–702, 2017.
- [66] H. L. Tidahy *et al.*, "Influence of the exchanged cation in Pd / BEA and Pd / FAU zeolites for catalytic oxidation of VOCs," vol. 70, pp. 377–383, 2007.
- [67] A. D. Deniz, D. Dogu, and N. Yasyerli, "Hydrogen production and coke minimization through reforming of kerosene over bi-metallic ceria – alumina supported Ru – Ni catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 140, pp. 96–103, 2015.
- [68] G. L. Dimas-rivera and C. J. Lucio-ortiz, "Desorption of Furfural from Bimetallic Pt-Fe Oxides/Alumina Catalysts," *Materials (Basel)*, vol. 7, pp. 527–541, 2014.
- [69] O. Mowla, E. Kennedy, and M. Stockenhuber, "In-situ FTIR study on the mechanism of both steps of zeolite-catalysed hydroesterification reaction in the context of biodiesel manufacturing," vol. 232, no. May, pp. 12–26, 2018.

- [70] T. Petit and L. Puskar, "FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 89, no. August, pp. 52–66, 2018.
- [71] Q. Su *et al.*, "Scripta Materialia Microstructure-mechanical properties correlation in irradiated amorphous SiOC," vol. 146, pp. 316–320, 2018.
- [72] D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, and W. L. Vasconcelos, "AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 11, pp. 1374–1379, 2012.
- [73] M. Chatterjee, T. Ishizaka, and H. Kawanami, "Preparation and characterization of PdO nanoparticles on trivalent metal (B, Al and Ga) substituted MCM-41: Excellent catalytic activity in supercritical carbon dioxide," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 420, pp. 15–26, 2014.
- [74] H. Erdoan, Ö. Metin, and S. Özkar, "Hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane catalyzed by in situ generated, polymer stabilized ruthenium(0) nanoclusters," *Catal. Today*, vol. 170, no. 1, pp. 93–98, 2011.
- [75] E. Gharibshahi, E. Saion, A. Ashraf, and L. Gharibshahi, "Size-Controlled and Optical Properties of Platinum Nanoparticles by Gamma Radiolytic Synthesis," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 130, no. August, pp. 211–217, 2017.
- [76] M. A. Martínez-rodríguez, M. A. Garza-navarro, and I. E. Moreno-cortez, "Silver / polysaccharide-based nanofibrous materials synthesized from green chemistry approach," *Carbohydr. Polym.*, vol. 136, pp. 46–53, 2016.
- [77] A. Medina Ramirez, B. Ruiz Camacho, M. Villicaña Aguilera, I. R. Galindo Esquivel, and J. J. Ramírez-Minguela, "Effect of different zeolite as Pt supports for methanol oxidation reaction," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, no. February, pp. 204–214, 2018.
- [78] X. Kang *et al.*, "PdRu alloy nanoparticles of solid solution in atomic scale: Size effects on electronic structure and catalytic activity towards electrooxidation of formic acid and methanol," *J. Catal.*, vol. 364, pp. 183–191, 2018.
- [79] J. H. Noh and R. Meijboom, "Catalytic evaluation of dendrimer-templated Pd nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol using Langmuir-Hinshelwood kinetics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 400–413, 2014.
- [80] C. Huang, X. Yang, H. Yang, P. Huang, H. Song, and S. Liao, "Applied Surface Science High-performance PdRu bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles for phenol hydrogenation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, pp. 138–143, 2014.
- [81] X. Yang *et al.*, "High-performance Pd-Au bimetallic catalyst with mesoporous silica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation," *J. Catal.*, vol. 291, pp. 36–43, 2012.
- [82] M. Kim, B. Fang, N. K. Chaudhari, M. Song, T. Bae, and J. Yu, "Electrochimica Acta A highly efficient synthesis approach of supported Pt-Ru catalyst for direct methanol fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 15, pp. 4543–4550, 2010.
- [83] Y. Zu *et al.*, "Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ru/Co₃O₄ catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, 2014.

- [84] M. S. Gyngazova, L. Negahdar, L. C. Blumenthal, and R. Palkovits, "Experimental and kinetic analysis of the liquid phase hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over carbon-supported nickel catalysts," vol. 173, pp. 455–464, 2017.
- [85] J. Mao *et al.*, "Hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone over in situ reduced CuAg bimetallic catalyst: Strategy and mechanism of preventing Cu leaching," no. 2010, 2018.