



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Dirección de Postgrado

Programa de Doctorado en Ciencias con Mención en Química

**VALORIZACIÓN DEL GLICEROL A TRAVÉS DE REACCIONES
CATALÍTICAS INTEGRADAS DE DESHIDRATACIÓN-
OXIDACIÓN SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN COBRE**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con Mención en Química

Por: Julio César Colmenares Zerpa

Profesor Guía: Dr. Ricardo José Chimentão

Concepción, enero de 2024

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

DEDICATORIA

A mis padres, Julio y Maura. Los amo.

Este logro también es de ustedes.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy gracias a Dios Todopoderoso, Creador de los cielos y de la tierra y de todo lo que en ellos habita, a Su Hijo Cristo Jesús y al Espíritu Santo por todo Su amor incondicional y por ser mi fortaleza, gozo, guía y sustento diario a pesar de las adversidades. Sencillamente sin Dios, no podría ni respirar.

Agradezco a mis padres, Julio y Maura, por ser las personas que han estado amándome, enseñándome, instruyéndome y guardándome desde mi temprana edad. Gracias por contribuir en mi formación personal y humana.

Agradezco a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo de Chile por el patrocinio financiero de la Beca de Doctorado Nacional (ANID-Subdirección de Capital Humano, Año 2020, Folio 21201413), contribuyendo enormemente para que este trabajo se haya realizado de manera exitosa. Adicionalmente, agradezco a la Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción por todo el apoyo económico brindado mediante la Beca Internacionalización del Proyecto UCO 1866.

Agradezco a la Universidad de Concepción y a todos los Académicos de la Facultad de Ciencias Químicas que contribuyeron en mi formación.

Expreso también un especial agradecimiento al Profesor Ricardo Chimentão, quien continuamente me ha enseñado y que sigue aportando en mi formación. Gracias por ese deseo insaciable de impartir aprendizaje y las muchas conversaciones que me han ayudado a fomentar el pensamiento crítico.

Doy gracias a mis compañeros de laboratorio y del programa de doctorado con quienes he tenido la oportunidad de compartir momentos enriquecedores.

También, agradezco a los Profesores que integran la Comisión Evaluadora: Dra. Gina Pecchi, Dr. Mohamed Dahrouch y Dr. João B.O. Santos, por todos los comentarios y sugerencias que han enriquecido este trabajo.

Adicionalmente, doy gracias a todos los investigadores en el extranjero: Dra. Andreia Peixoto, Dr. Francesc Gispert-Guirado, Dr. Jordi Llorca, Dr. Ernesto Urquieta-Gonzalez, que han prestado sus recursos y equipos a disposición para desarrollar la colaboración científica. También, expreso mi agradecimiento al Profesor Dr. Carsten Sievers por haberme recibido en su laboratorio durante mi pasantía, siendo una experiencia muy enriquecedora.

Agradezco al Sr. Cristian Oliva y a la Sra. Claudia Silva por haberme abierto las puertas de su hogar y permitirme compartir junto con su familia durante todos estos años. Agradezco el cariño recibido.

Doy gracias a toda la hermandad de VMF Concepción por todo su cariño y apoyo espiritual, en oración y en palabra, con un especial agradecimiento a Yeniree y Ashly, con quienes he compartido momentos maravillosos y de mucha bendición. Gracias a Dios por permitir que formemos parte de Su Cuerpo, que es la Iglesia.

En fin, a todos mis familiares y amistades que se dispusieron a entregarme una Palabra, darme animo o una enseñanza y a todos aquellos que me han regalado de su tiempo valioso, ¡Muchas gracias!

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
TABLA DE CONTENIDOS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
RESUMEN	xx
ABSTRACT	xxiii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Biomasa como materia prima y sostenible en biorrefinerías	1
1.2. Biorrefinería a base de glicerol	2
1.3. Rutas químicas integradas para la transformación de glicerol	6
1.4. Reacción de deshidratación de glicerol (Etapa I).....	7
1.4.1. Rutas de deshidratación de glicerol	9
1.4.2. Cobre como fase activa en la deshidratación de glicerol.....	10
1.4.3. Soportes catalíticos en la deshidratación de glicerol	11
1.4.3.1. Material SBA-15 como soporte catalítico	12
1.4.3.2. Rol del Zr en el soporte catalítico	12
1.4.3.3. Métodos de preparación de los soportes Zr-SBA-15	14
1.5. Ácido láctico (AL)	15
1.6. Reacción de oxidación de hidroxiacetona (Etapa II)	16
1.6.1. Mecanismo de reacción de la oxidación de hidroxiacetona	18
1.6.2. Rol del estaño en el catalizador	20
1.7. Planteamiento del Problema	21

1.7.1. Transformación del exceso de glicerol	21
1.7.2. Contraste de las reacciones de hidrogenólisis y deshidratación .	22
1.7.3. Producción industrial del ácido láctico.....	25
Capítulo 2. Propuesta de investigación.....	27
2.1. Resumen de la propuesta de investigación	27
2.2. Hipótesis	30
2.3. Objetivos	30
2.3.1. Objetivo general	30
2.2.2. Objetivos específicos.....	31
Capítulo 3. Metodología.....	32
3.1. Reactivos	32
3.2. Preparación de los soportes de SBA-15 y Zr-SBA-15.....	36
3.2.1. Método A: Síntesis directa	37
3.2.2. Método B: Ajuste de pH.....	38
3.2.3. Método C (modificación de método B): orden de adición de la fuente de zirconio	40
3.2.4. Método D (modificación de método C): adición de Sn por co- condensación	41
3.2.5. Método E (modificación de método C): adición de Sn por impregnación incipiente	41
3.3. Preparación de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/Zr-SBA-15 ..	42
3.4. Técnicas de caracterización.....	44
3.4.1. Adsorción-desorción de nitrógeno.....	44
3.4.2. Difracción de Rayos X	45
3.4.3. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)	47
3.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	47

3.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido con detector de espectrometría de dispersión de energía de Rayos X (SEM-EDS)	48
3.4.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	50
3.4.7. Reducción a temperatura programada de H ₂ (TPR-H ₂).....	50
3.4.8. Quimisorción de N ₂ O	51
3.4.9. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃)	53
3.4.10. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	53
3.4.11. Espectroscopia Infrarroja con sonda de piridina	54
3.4.12. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)	57
3.4.13. Oxidación a temperatura programada (TPO)	58
3.5. Determinación de la actividad catalítica	59
3.5.1. Activación de los catalizadores de cobre.....	59
3.5.2. Sistema catalítico de la reacción de deshidratación de glicerol..	60
3.5.3. Sistema catalítico de la reacción de oxidación de hidroxiacetona	67
3.6. Esquema de trabajo	70
Capítulo 4. Comparación de la preparación de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 por los métodos de síntesis directa y ajuste de pH.	73
4.1. Síntesis y caracterización de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 por síntesis directa (método A) y ajuste de pH (método B).....	74
4.1.1. Rendimiento sintético y análisis elemental de los soportes.....	74
4.1.2 Fisisorción de nitrógeno	76
4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	81
4.1.4. Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	84
4.1.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)	86
4.1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	90

4.1.7. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	97
4.1.8. Propiedades ácidas.....	100
4.2. Efecto del orden de adición de los precursores de Si y de Zr por ajuste de pH (métodos B y C).....	104
4.3. Discusión de resultados.....	108
4.3.1. Comparación de los métodos de síntesis directa y ajuste de pH	108
4.3.2. Efecto del orden de adición de los precursores	109
Capítulo 5. Evaluación de la reacción de deshidratación de glicerol sobre catalizadores de cobre	112
5.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores de cobre	114
5.1.1. Análisis elemental.....	114
5.1.2. Análisis de fisisorción de N ₂	116
5.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)	119
5.1.4. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	121
5.1.5. Espectroscopia FT-IR con sonda de piridina.....	124
5.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	127
5.1.7. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	137
5.1.8. Análisis de temperaturas programadas	142
5.2. Reacción catalítica de deshidratación de glicerol.....	148
5.2.1. Ensayos preliminares	148
5.2.2. Efecto de la variación de la masa de catalizador Cu/ZrO ₂	150
5.2.3. Efecto de la relación Si/Zr en los catalizadores de Cu/SBA-15 y Cu/Zr-SBA-15	156
5.2.3.1. Perfiles de conversión.....	156
5.2.3.2. Selectividad y rendimiento de productos de reacción	159

5.2.3.3. Caracterización post-reacción de los catalizadores de cobre.	165
5.2.3.4. Reciclado del catalizador Cu/C10	174
5.2.3.5. Discusión de resultados	180
Capítulo 6. Evaluación de la transformación oxidativa de hidroxiacetona sobre catalizadores de cobre.....	191
6.1. Síntesis y caracterización de los soportes Zr-SBA-15 sin y con Sn y sus catalizadores de cobre	193
6.1.1. Análisis elemental.....	193
6.1.2. Fisisorción de N ₂	195
6.1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	198
6.1.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	203
6.1.5. Espectroscopia FT-IR con sonda de piridina.....	207
6.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	212
6.1.7. Análisis de temperaturas programadas	226
6.2. Reacción catalítica de oxidación de hidroxiacetona.....	231
6.2.1. Acondicionamiento de la oxidación de hidroxiacetona usando el catalizador Cu/ZrO ₂	231
6.2.1.1. Efecto de la temperatura de reacción	232
6.2.1.2. Efecto de la concentración de hidroxiacetona.....	239
6.2.1.3. Efecto de la relación reactivo/catalizador	244
6.2.1.4. Resumen del acondicionamiento del sistema catalítico	249
6.2.2. Oxidación de hidroxiacetona sobre catalizadores de cobre soportados en sistemas Zr-SBA-15 sin y con estaño.....	250
6.2.2.1. Perfiles de conversión de hidroxiacetona.....	250
6.2.2.2. Selectividad de productos y rendimiento de ácido láctico .	252
6.2.2.3. Caracterización post-reacción	255
6.2.2.4. Discusión de resultados	261

CONCLUSIONES	270
Objetivo Específico 1	270
Objetivo Específico 2	272
Objetivo Específico 3	274
Referencias	277
Anexos	304
Publicaciones	335
Congresos	336
Publicaciones y congresos en colaboración	338

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Especificación y casa comercial de reactivos usados en la parte metodológica.	32
Tabla 3.2. Descripción y notación de los soportes preparados por los diferentes métodos empleados en este trabajo de tesis.....	36
Tabla 3.3. Descripción y notación de los soportes preparados por los diferentes métodos empleados en este trabajo de tesis.....	43
Tabla 4.1. Rendimiento y análisis elemental de los materiales preparados mediante síntesis directa (método A) y ajuste de pH (método B).	75
Tabla 4.2. Propiedades texturales de los soportes preparados mediante síntesis directa y ajuste de pH.	79
Tabla 4.3. Valores de energía de enlace (XPS) y energía de borde (DRS UV-Vis) de los materiales preparados mediante los métodos de síntesis directa y ajuste de pH.	93
Tabla 4.4. Valores de acidez utilizando TPD-NH ₃ y espectroscopia FT-IR <i>in situ</i> con sonda de piridina para muestras preparadas mediante métodos de síntesis directa y de ajuste de pH.....	101
Tabla 4.5. Propiedades texturales de los soportes B, B10 y C10.	106
Tabla 5.1. Composición elemental de los catalizadores de cobre.	115
Tabla 5.2. Parámetros texturales de los soportes y catalizadores de cobre.	118
Tabla 5.3. Sitios ácidos de Brønsted y Lewis de los catalizadores de cobre cuantificados por FT-IR con sonda de piridina.	126
Tabla 5.4. Valores de energía de enlace (BE) y relaciones atómicas superficiales de las especies de Cu en los catalizadores.....	128
Tabla 5.5. Valores de BE de los orbitales deconvolucionados de O 1s, Si 2p y Zr 3d _{5/2} y relación atómica superficial Si/Zr en los catalizadores de cobre.	135

Tabla 5.6. Valores de energía de borde de los catalizadores de cobre y sus respectivos soportes.....	141
Tabla 5.7. Resultados obtenidos de los análisis de temperaturas programadas (quimisorción de N ₂ O y H ₂ -TPR) de los catalizadores de cobre.....	146
Tabla 5.8. Valores de velocidad de reacción inicial específica, constante de velocidad y velocidades de formación inicial de hidroxiacetona (HA) y de 1,2-propanodiol (1,2-PDO) en los catalizadores de cobre.	159
Tabla 5.9. Contenido de cobre y contenido de fases identificado por DRX de los catalizadores de cobre post-reacción.	166
Tabla 5.10. Parámetros texturales y cantidad de CO ₂ desorbido por análisis TPO de los catalizadores de cobre post-reacción.	171
Tabla 5.11. Valores de velocidad de reacción inicial específica, constante de velocidad y velocidades de formación inicial de hidroxiacetona (HA) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO) en el catalizador Cu/C10 fresco y reciclado.....	177
Tabla 5.12. Composición elemental semicuantitativa del catalizador Cu/C10 fresco, post-reacción y reciclado por SEM-EDS.....	178
Tabla 6.1. Composición atómica y másica de los soportes y catalizadores de cobre.	194
Tabla 6.2. Parámetros texturales y estructurales de los soportes C10, D10 y E10, y de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.	197
Tabla 6.3. Parámetros estructurales de los soportes C10, D10 y E10, y de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.	201
Tabla 6.4. Valores de energía de enlace (BE) del pico no deconvolucionado del orbital O 1s, Si 2p, Zr 3d, Sn 3d y Cu 2p de los soportes y de los catalizadores de cobre.....	215
Tabla 6.5. Valores de energía de enlace (BE) del pico deconvolucionado de los orbitales O 1s, Si 2p, Zr 3d _{5/2} y Sn 3d _{5/2} de los soportes y los catalizadores.	220
Tabla 6.6. Relaciones atómicas de las especies de Sn en los soportes determinadas por XPS.	223

Tabla 6.7. Contribuciones deconvolucionadas del orbital Cu $2p_{3/2}$ y relaciones atómicas de las especies de Cu en los catalizadores de cobre determinadas por XPS.	225
Tabla 6.8. Resultados obtenidos de los análisis de temperaturas programadas de quimisorción de N_2O y H_2 -TPR sobre los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.	230
Tabla 6.9. Valores de velocidad inicial específica y constante de velocidad para el sistema de oxidación de hidroxiacetona sobre el catalizador Cu/ ZrO_2 a diferentes temperaturas.	234
Tabla 6.10. Valores de velocidad inicial específica (r_0) y constante de velocidad (k) para los ensayos de reacción con diferentes concentraciones iniciales de HA.	241
Tabla 6.11. Valores de velocidad inicial específica (r_0) y constante de velocidad (k) con diferentes relaciones molares reactivo/catalizador a 120 °C.	247
Tabla 6.12. Valores de velocidad inicial específica y constante de velocidad de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.	252
Tabla 6.13. Composición elemental atómica y másica de los catalizadores de cobre post-reacción determinada por SEM-EDS.	255
Tabla 6.14. Parámetros texturales y cantidad desorbida de CO_2 por análisis TPO de los catalizadores de cobre post-reacción.	260

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación esquemática del ciclo de producción de biodiesel y del empleo de sus residuos.	4
Figura 1.2. Representación esquemática de una biorrefinería de glicerol que produce diferentes productos químicos de valor agregado.	5
Figura 1.3. Diversas rutas de reacción para la transformación de glicerol en ácido láctico.....	7
Figura 1.4. Rutas de reacción para la transformación de glicerol en hidroxiacetona y en acroleína catalizadas por sitios ácidos de Lewis y de Brönsted, respectivamente.....	10
Figura 1.5. Diagrama de representación de transformación de hidroxiacetona en ácido láctico por catálisis heterogénea en medio básico (flechas rojas) y medio ácido (flechas azules).	19
Figura 1.6. Ruta de reacción de deshidratación-hidrogenólisis de glicerol hacia 1,2-PDO.	23
Figura 2.1. Sistema integrado con dos etapas independientes para la valorización del glicerol.	28
Figura 3.1. Resumen esquemático de la metodología propuesta para el proyecto de investigación.	72
Figura 4.1. Isotermas de fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro para los materiales preparados mediante métodos de ((a) y (c)) síntesis directa y ((b) y (d)) ajuste de pH.....	77
Figura 4.2. Imágenes HRTEM para las muestras preparadas por los enfoques de síntesis directa (muestras (a) A, (c), A10 y (e) A2) y de ajuste de pH (muestras (b) B, (d) B10 y (f) B2).	83
Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X en polvo de los materiales preparados mediante métodos por síntesis directa (ángulos (a) bajos y (c) convencionales) y por ajuste de pH (ángulos (b) bajos y (d) convencionales).	85

Figura 4.4. Espectros FT-IR de los materiales preparados mediante métodos por ((a) y (c)) síntesis directa y por ((b) y (d)) ajuste de pH.....	88
Figura 4.5. Espectros XPS de los soportes preparados por el método A (orbitales (a) Zr 3d, (c) O 1s y (e) Si 2p) y por el método B (orbitales (b) Zr 3d, (d) O 1s y (f) Si 2p).	93
Figura 4.6. Espectros UV-vis DRS de los materiales preparados mediante los enfoques de (a) síntesis directa y de (b) ajuste del pH.	98
Figura 4.7. Perfiles de TPD de amoníaco y espectro FT-IR <i>in situ</i> con sonda de piridina para los soportes preparados mediante métodos de (a, c) síntesis directa y de (b, d) ajuste de pH.	103
Figura 4.8. (a) Isotermas de fisisorción de N ₂ , (b) distribución de tamaño de poros y patrones de difracción a ángulos (c) bajos y (d) convencionales de los soportes B, B10 y C10.	105
Figura 5.1. (a) Isotermas de fisisorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poros de los catalizadores de cobre.....	117
Figura 5.2. Difractogramas a (a) ángulos bajos y (b) convencionales.....	120
Figura 5.3. Imágenes HRTEM y HAADF-STEM de catalizadores de cobre: (a) HRTEM e (b y c) imágenes HAADF-STEM de la muestra Cu/B, (d, e y f) imágenes HAADF-STEM de la muestra Cu/B10, e (g, h e i) imágenes HAADF-STEM de la muestra Cu/B2.....	122
Figura 5.4. Espectros FT-IR de piridina de los catalizadores de cobre....	125
Figura 5.5. Espectros XPS de los catalizadores de cobre para los orbitales: (a) Cu 2p _{3/2} , (b) O 1s, (c) Si 2p y (d) Zr 3d.....	130
Figura 5.6. (a) Espectros UV-Vis DRS de los catalizadores de cobre y el gráfico de $[F(R)hv]^2$ frente a hv de los catalizadores: (b) Cu/B, (c) Cu/B10, (d) Cu /C10, (e) Cu/B5 y (f) Cu/B2.	139
Figura 5.7. Perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores de cobre.....	143
Figura 5.8. Perfiles de (a) H ₂ -TPR y (b) quimisorción de N ₂ O de los catalizadores de cobre.....	144
Figura 5.9. Perfil de conversión de glicerol en función del tiempo representado hasta (a) 240 minutos y (b) 90 minutos, (c) ajuste lineal de cinética de primer orden respecto al glicerol hasta 90 min, (d) representación	

de valores de velocidad inicial y de constante de velocidad determinados en función de la masa del catalizador Cu/ZrO ₂ , y la presentación de los valores obtenidos al aplicar los criterios de (e) Mears y de (f) Weisz-Prater en función del tiempo de reacción.....	152
Figura 5.10. Selectividad de los productos y rendimiento de hidroxiacetona y 1,2-propanodiol a 90 minutos de reacción con diferentes masas del catalizador Cu/ZrO ₂	154
Figura 5.11. (a) Perfil de conversión de glicerol en función del tiempo, criterios de (b) Mears y (c) Weisz-Prater, y ajuste lineal de (d) conversión de glicerol y (e) cinética de primer orden con respecto a glicerol hasta 120 min de reacción, y (f) representación gráfica de la velocidad de reacción inicial (gráfico de barras azul) y constante de velocidad (gráfico de puntos rojos) de los catalizadores de cobre.....	157
Figura 5.12. Selectividad de los productos y rendimiento hacia hidroxiacetona (HA) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de cobre: (a) Cu/B, (b) Cu/B10, (c) Cu/B5, (d) Cu/B2 y (e) Cu/C10. (f) Representación gráfica de la velocidad de formación de HA y 1,2-PDO y su relación, así como la cantidad de Cu superficial y la acidez de Lewis en los catalizadores de cobre.....	163
Figura 5.13. Patrones de DRX registrados a (a) ángulos bajos y (b) ángulos convencionales, (c) isothermas de fisiorción de N ₂ , (d) distribución del tamaño de poro, (e) espectros FT-IR y (f) análisis de TPO de los catalizadores de cobre posterior a la reacción.....	168
Figura 5.14. (a) Perfiles de conversión de glicerol en función del tiempo, ajustes lineales hasta 120 minutos de reacción de (b) la conversión de glicerol y (c) la cinética de primer orden para glicerol, así como selectividad de productos y rendimientos de HA y 1,2-PDO para las pruebas catalíticas utilizando el (d) catalizador Cu/C10 fresco y el (e) catalizador Cu/C10 reciclado.	175
Figura 5.15. Mapeo SEM-EDS del catalizador Cu/C10: (a) fresco, (b) post-reacción y (c) reciclado, así como (d) los patrones de DRX a ángulos convencionales del catalizador Cu/C10 fresco, post-reacción y reciclado y (e) espectro FT-IR del catalizador Cu/C10 post-reacción y reciclado.....	179

Figura 5.16. Energías de borde por UV-Vis y constantes de velocidad cinética en función del área de superficie BET de los catalizadores de cobre.	188
Figura 6.1. Isotermas de fisisorción de (a) los soportes y (b) los catalizadores de cobre, así como la distribución del tamaño de poros de (c) los soportes y (d) los catalizadores de cobre.	196
Figura 6.2. Patrones de difracción a ángulos bajos (a) de los soportes y (b) de los catalizadores de cobre, y a ángulos convencionales (c) de los soportes y (d) de los catalizadores de cobre.	199
Figura 6.3. Espectros UV-Vis DRS de (a) los soportes C10, D10 y E10, y de (b) los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, así como de los gráficos de Tauc para los materiales: (c) C10, (d) D10, (e) E10, (f) Cu/C10, (g) Cu/D10 y (h) Cu/E10.	206
Figura 6.4. Espectros FT-IR con sonda de piridina a las diferentes temperaturas de desorción de 150, 250, 350 y 450 °C de las muestras (a) C10, (b) D10, (c) E10, (d) Cu/C10, (e) Cu/D10 y (f) Cu/E10.	208
Figura 6.5. Sitios ácidos de (a) Lewis y (b) Brönsted de los soportes y catalizadores de cobre en función de la temperatura de desorción.	210
Figura 6.6. Espectros XPS de los orbitales O 1s, Si 2p, Zr 3d, Sn 3d y Cu 2p de los soportes y de los catalizadores de cobre.	214
Figura 6.7. Perfiles de (a) H ₂ -TPR y (b) quimisorción de N ₂ O de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, así como de (c) la deconvolución de los perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores.	227
Figura 6.8. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta (a) 360 y (b) 120 min, (c) curva de -ln (1-(X/100)) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO ₂ a diferentes temperaturas de reacción, así como la (d) curva gráfica de Arrhenius.	233
Figura 6.9. Curvas de selectividad de los productos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO ₂ a diferentes temperaturas de reacción: (a) 90 °C, (b) 105 °C, (c) 120 °C y (d) 150 °C, y (e) el rendimiento de ácido láctico en función del tiempo a diferentes temperaturas de reacción.	237
Figura 6.10. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta (a) 360 y (b) 120 min y (c) curva de -ln (1-(X/100))	

en función del tiempo de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO ₂ con diferentes concentraciones iniciales de hidroxiacetona.	240
Figura 6.11. Curvas de selectividad de los productos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO ₂ a diferentes concentraciones iniciales de hidroxiacetona: (a) 10% m/m, (b) 7% m/m, (c) 5% m/m, (d) 2% m/m y (e) 0.5% m/m, y (f) el rendimiento de ácido láctico en función del tiempo de reacción con diferentes concentraciones de hidroxiacetona.	243
Figura 6.12. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta (a) 360 y (b) 120 min, así como la (c) curva de -ln(1-(X/100)) en función del tiempo de reacción hasta 120 minutos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO ₂ con diferentes relaciones molares de HA y Cu (21 y 42 mol _{HA} /mol _{Cu}).	246
Figura 6.13. Curvas de selectividad de los productos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO ₂ a diferentes relaciones reactivo/catalizador: (a) 21 mol _{HA} /mol _{Cu} y (b) 42 mol _{HA} /mol _{Cu} , así como el (c) rendimiento hacia ácido láctico en función del tiempo de reacción con distintas relaciones de reactivo/catalizador.....	248
Figura 6.14. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta (a) 360 y (b) 90 min, así como la (c) curva de -ln(1-(X/100)) en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.....	251
Figura 6.15. Selectividad de productos y rendimiento del ácido láctico sobre los catalizadores (a) Cu/C10, (b) Cu/D10 y (c) Cu/E10.	254
Figura 6.16. Caracterización post-reacción de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 por (a) DRX a ángulos convencionales, (b) isothermas de fisorción de N ₂ , (c) distribución del tamaño de poros, (d) espectroscopia FT-IR y (e) análisis de TPO.	257
Figura 6.17. Esquema propuesto de la reacción de oxidación de hidroxiacetona.	268

RESUMEN

En este trabajo, se planteó la evaluación catalítica de reacciones integradas para la valorización de glicerol mediante dos etapas independientes que consideraron **(I)** la deshidratación de glicerol en hidroxiacetona y **(II)** la transformación oxidativa de hidroxiacetona en ácido láctico o derivados usando catalizadores de cobre soportados sobre materiales mesoporosos basados en sistemas de tipo SBA-15 y Zr-SBA-15.

Inicialmente, se prepararon los soportes catalíticos SBA-15 y Zr-SBA-15 (Si/Zr=10, 5 y 2) mediante los enfoques de síntesis directa y de ajuste de pH para estudiar el **Objetivo Específico 1**. La comparación de los resultados por diversas técnicas de caracterización indicó que los soportes preparados por ajuste de pH evidenciaron las mejores propiedades estructurales, texturales, de composición y de acidez. Adicionalmente, se pudo constatar que el orden de adición de las fuentes de silicio y de zirconio en la preparación de los soportes Zr-SBA-15 con relación nominal Si/Zr igual a 10 afecta las propiedades de los materiales resultantes.

Para continuar con la evaluación del **Objetivo Específico 2**, se prepararon catalizadores con carga fija de cobre (5% m/m) por impregnación incipiente de los soportes preparados previamente por el ajuste de pH. Los catalizadores de cobre exhibieron propiedades texturales y estructurales de materiales mesoporosos que se ven afectados por el aumento del contenido de Zr, mientras que aquellos con menor contenido de Zr poseen los valores más altos de sitios ácidos de Lewis. Además, un mayor contenido de Zr dificulta la reducción del cobre desfavoreciendo su dispersión. Los catalizadores fueron evaluados en la deshidratación de glicerol utilizando una solución acuosa de glicerol 80% m/m en condiciones inertes a 220 °C sin limitaciones difusionales. Los valores más altos de velocidad de reacción inicial específica y de constante de velocidad se obtuvieron en los catalizadores con carga nula y baja de Zr. Los principales productos formados fueron hidroxiacetona (HA) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO), donde es importante destacar la generación de 1,2-PDO en ausencia de hidrógeno externo con una alta concentración de glicerol, simulando las concentraciones de glicerol en residuos industriales. Los valores de velocidad de formación inicial de HA (3.29×10^{-4} mol_{HA}/min·g_{cat}) y de 1,2-PDO (2.13×10^{-5} mol_{1,2-PDO}/min·g_{cat}) se optimizaron

con el catalizador que contenía la carga más baja de Zr, es decir, el catalizador Cu/B10.

Para estudiar el **Objetivo Específico 3**, se examinó el efecto de la presencia del Sn (0.25%) y su forma de incorporación por los métodos de co-condensación y de impregnación incipiente en soportes de tipo Zr-SBA-15 (Si/Zr=10) para preparar catalizadores de cobre (5% m/m). Los catalizadores fueron evaluados en la oxidación de hidroxiacetona (0.5% m/m en agua) hacia ácido láctico o derivados a 120 °C. La ruta de reacción propuesta es descrita basada en la deshidrogenación de hidroxiacetona en piruvaldehído sobre los sitios metálicos del cobre. Luego, el piruvaldehído es hidratado hacia ácido láctico en presencia de los sitios ácidos de Lewis. El ácido láctico es luego deshidrogenado hacia ácido pirúvico y éste último hacia ácido acético por reacciones de descarbonilación/oxidación o descarboxilación. El catalizador de cobre cuyo soporte fue preparado por co-condensación de Sn evidenció una mayor dispersión del cobre, mejores propiedades texturales y una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, lo cual favoreció el rendimiento hacia ácido láctico.

ABSTRACT

In this work, the catalytic evaluation of integrated reactions for the glycerol valorization was proposed through two independent steps that considered **(I)** the dehydration of glycerol into hydroxyacetone and **(II)** the oxidative transformation of hydroxyacetone into lactic acid or derivatives using copper catalysts supported on mesoporous materials based on SBA-15 and Zr-SBA-15-type systems.

Initially, the catalytic supports SBA-15 and Zr-SBA-15 (Si/Zr=10, 5 and 2) were prepared using the direct synthesis and pH adjustment approaches to study the **Specific Objective 1**. Comparison of the results by various characterization techniques indicated that the supports prepared by pH adjustment showed the best structural, textural, composition and acidity properties. Additionally, it was confirmed that the order of addition of the silicon and zirconium sources in the preparation of the Zr-SBA-15 supports with nominal Si/Zr ratio equal to 10 affects the properties of the resulting materials.

To continue with the assessment of the **Specific Objective 2**, catalysts with a fixed copper charge (5% wt.) were prepared by incipient impregnation of the supports previously synthesized by pH adjustment. The copper catalysts exhibited textural and structural properties of mesoporous materials that are affected by increasing Zr content, while copper catalysts with lower Zr content possess the highest values of Lewis acid sites. Furthermore, a higher Zr content makes copper reduction difficult, disfavoring its dispersion. The catalysts were evaluated in the dehydration of glycerol using an 80% wt. aqueous solution of glycerol under inert conditions at 220 °C without diffusional limitations. The highest values of specific initial reaction rate and rate constant were obtained in the catalysts with zero and low Zr loading. The main products formed were hydroxyacetone (HA) and 1,2-propanediol (1,2-PDO), where it is important to highlight the generation of 1,2-PDO in the absence of external hydrogen with a high concentration of glycerol, simulating the concentrations in industrial waste. The initial formation rate values of HA ($3.29 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{HA}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$) and 1,2-PDO ($2.13 \times 10^{-5} \text{ mol}_{1,2\text{-PDO}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$) were optimized with the catalyst containing the lower Zr loading, i.e., the Cu/B10 catalyst.

To study the **Specific Objective 3**, the effect of the presence of Sn (0.25% wt.) and its form of incorporation by co-condensation and incipient impregnation methods in Zr-SBA-15-type supports (Si/Zr=10) to prepare copper catalysts (5% wt.) was examined. The catalysts were evaluated in the oxidation of hydroxyacetone (0.5% wt. in water) towards lactic acid or derivatives at 120 °C. The proposed reaction route is described based on the dehydrogenation of hydroxyacetone to pyruvaldehyde on the metal sites of copper. Pyruvaldehyde is then hydrated to lactic acid in the presence of Lewis acid sites. Lactic acid is then dehydrogenated to pyruvic acid and the latter to acetic acid by decarbonylation/oxidation or decarboxylation reactions. The copper catalyst whose support was prepared by co-condensation of Sn showed greater dispersion of copper, better textural properties, and a greater number of Lewis acid sites, which favored the performance towards lactic acid.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Biomasa como materia prima y sostenible en biorrefinerías

En los últimos años de nuestra sociedad industrializada se están llevando a cabo programas de concientización asociados con la utilización de los recursos fósiles, como consecuencia de la degradación ambiental [1, 2]. Es bien conocido que los recursos fósiles son la fuente principal para la producción de energía y de productos químicos, y que éstos carecen de renovabilidad por lo que, indefectiblemente, su consumo será total con el transcurrir del tiempo [3]. Es por ello que diversas entidades se encuentran promoviendo estrategias para el desarrollo de tecnologías innovadoras que tomen en consideración esta problemática [4]. Una de las propuestas que parece adaptarse a estas especificaciones involucra el uso de residuos de la biomasa, como una fuente sostenible que permita complementar las demandas energéticas y comerciales. El impacto de esta idea llamó enormemente la atención dentro de la comunidad científica hasta tal punto que, desde inicios del siglo XXI, surgió la visión dirigida hacia el diseño de biorrefinerías, las cuales serían análogas a las refinerías a base de petróleo

[3]. Más allá de la idea inicial, se han impulsado proyectos para la construcción de estos espacios, posibilitando la generación de una economía sustentable, debido a la potencialidad que ofrecen para el reemplazo de una importante fracción de recursos fósiles dentro de la industria, como materia prima [5, 6]. Hoy día, la conversión de biomasa a productos comercializables como el almidón, el aceite y la celulosa es una realidad; así como también para productos de limpieza, detergentes, adhesivos, fluidos hidráulicos y dieléctricos, tintes, lubricantes, materiales de embalaje, pinturas y revestimientos, papel y cartón, polímeros, solventes y adsorbentes [5, 7].

1.2. Biorrefinería a base de glicerol

Dentro de los intereses que conciernen a la búsqueda de nuevos materiales por diversos grupos de investigación, se encuentran ciertas moléculas denominadas como “productos químicos de plataforma”, de acuerdo con el reporte emitido por el Departamento de Energía (*DOE*, por sus siglas en inglés) de los EUA en 2004 [8]. El listado recopilado consistió de doce (12) químicos de plataforma que podían ser obtenidos a partir de biomasa y que su empleo, como bloques de construcción, permitía la preparación de

productos químicos secundarios de mayor valor agregado a través de un enfoque integrado en las biorrefinerías [7, 9]. Unos años luego, este listado fue actualizado y la principal diferencia se atribuyó a la eliminación de algunos compuestos químicos y a la inclusión de compuestos con alto potencial industrial como etanol, ácido láctico y furanos [10].

Uno de los químicos de plataforma seleccionados en 2004 y que aún mantiene su vigencia es el glicerol. El glicerol (o propan 1,2,3-triol) es un compuesto líquido, transparente, inodoro, viscoso, higroscópico, no tóxico, soluble en agua y fácilmente biodegradable que consta de tres grupos hidroxilos, lo cual le confiere propiedades multifuncionales [11, 12]. El glicerol se genera en grandes cantidades como un subproducto de las reacciones de saponificación o de transesterificación de los triglicéridos de materias primas de biomasa, como los aceites vegetales y las grasas animales, [1], tal como se representa esquemáticamente en la Figura 1.1. Particularmente, en la reacción de transesterificación se obtiene un rendimiento que oscila entre 10 y 20% en volumen de glicerol, siendo un derivado relevante de la biomasa ya que su disponibilidad, en la actualidad,

es seis veces mayor que la demanda [13-16]. Por lo tanto, el glicerol es considerado un desecho.

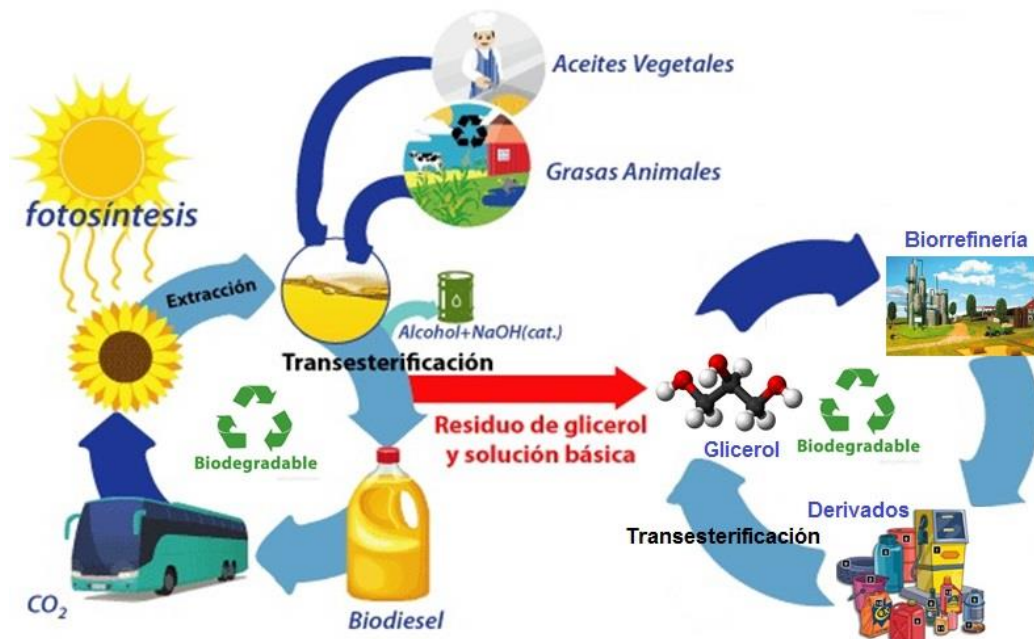


Figura 1.1. Representación esquemática del ciclo de producción de biodiesel y del empleo de sus residuos.

Considerando toda esta situación, se ha alentado al desarrollo de tecnologías para transformar el exceso de glicerol en otros productos químicos de valor agregado [9]. Es por esto que en la literatura se encuentran múltiples investigaciones en las que se evalúa la conversión de glicerol en reacciones de eterificación [17], oligomerización [18], deshidratación [19],

deshidrogenación [20], oxidación [21], transesterificación [22], reformado [23, 24] y acetalización [25, 26], cuyos productos poseen un valor estratégico dentro de la industria química [1, 9, 27]. Todas las características descritas anteriormente que se resumen en alta abundancia, nula toxicidad, vastas aplicaciones y un bajo costo; le otorgan un potencial al glicerol para ser considerado como materia prima en las biorrefinerías para producir otros compuestos de valor agregado (Figura 1.2), tal como lo han propuesto diversos autores en años recientes [28-32].

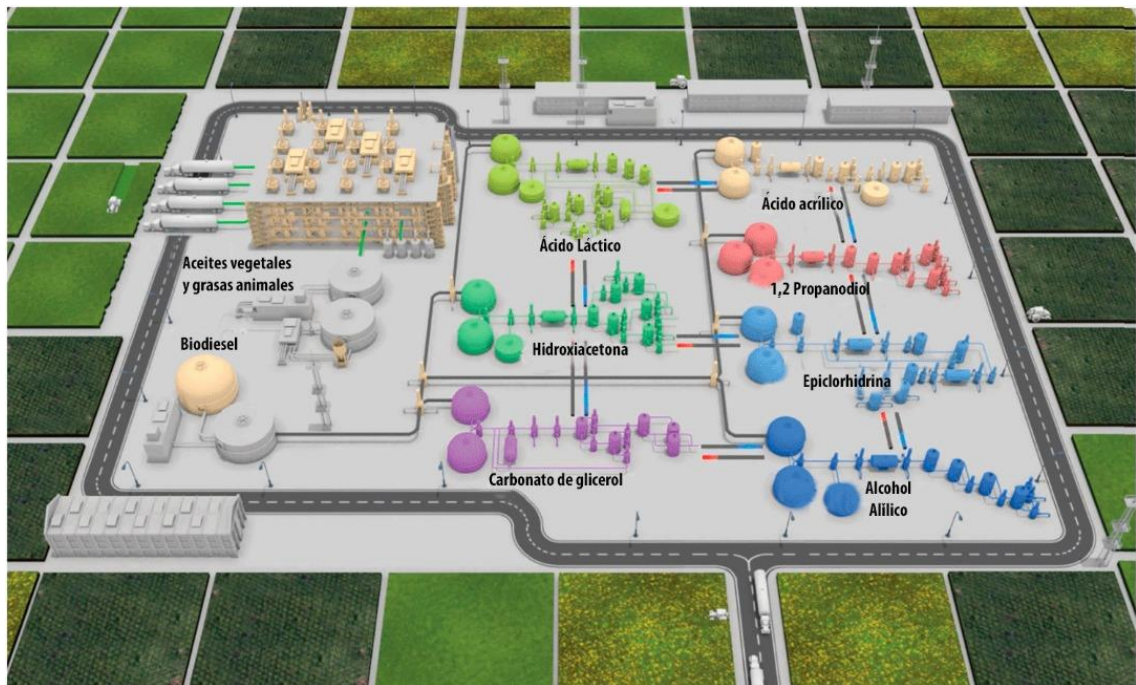


Figura 1.2. Representación esquemática de una biorrefinería de glicerol que produce diferentes productos químicos de valor agregado [32].

1.3. Rutas químicas integradas para la transformación de glicerol

Considerando que las biorrefinerías alientan el diseño de rutas químicas integradas para la obtención de compuestos de alto valor, se muestra un enfoque de múltiples etapas por diversas vías que puede permitir la transformación de glicerol en ácido láctico (AL), tal como se esquematiza en la Figura 1.3 [33]. La primera alternativa considera tratar el glicerol en presencia de hidrógeno sobre catalizadores con soportes metálicos, y luego el producto intermedio (1,2-propanodiol) formado por la hidrogenólisis, es oxidado selectivamente a ácido láctico (ruta de flechas rojas). En el otro caso, el glicerol puede ser deshidrogenado hasta formar el intermediario, dihidroxiacetona, el cual se deshidrata para formar piruvaldehído, que finalmente es reorganizado a AL (ruta de flechas moradas). Por último, la hidroxiacetona puede ser obtenida por deshidratación de glicerol en presencia de sitios ácidos de Lewis, la cual se oxida a piruvaldehído, y éste es transformado hacia ácido láctico (rutas de flechas azules). Esta última ruta abre la posibilidad de generar una visión de la transformación de hidroxiacetona hacia ácido láctico, mediante un par de etapas de deshidratación-oxidación del glicerol.

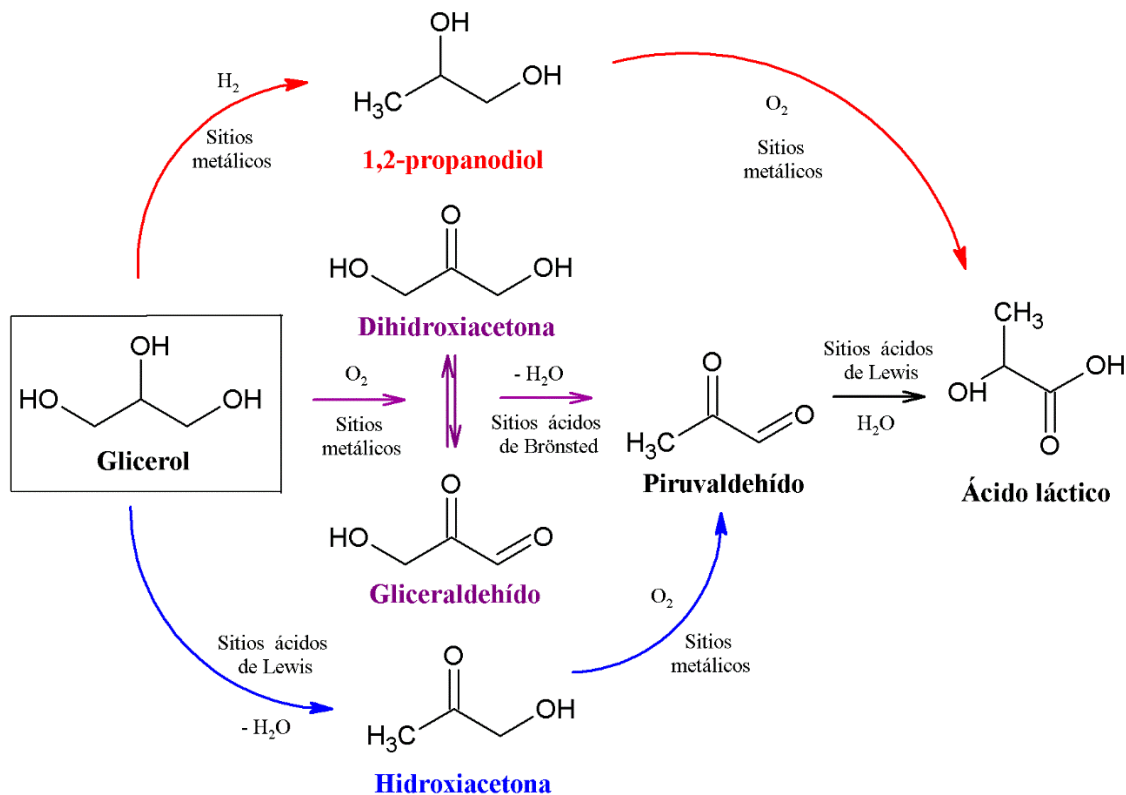


Figura 1.3. Diversas rutas de reacción para la transformación de glicerol en ácido láctico [33].

1.4. Reacción de deshidratación de glicerol (Etapa I)

Una de las reacciones más importantes del glicerol es su deshidratación. La deshidratación es catalizada en medio ácido y se efectúa, tanto en fase gaseosa como líquida, a temperaturas superiores de 500 K [34]. Esta reacción es una de las más estudiadas debido a que su transformación genera

compuestos de alto valor agregado tales como hidroxiacetona (o acetol) y 2-propenal (o acroleína) [35, 36]. La hidroxiacetona (HA) es una molécula altamente reactiva y, por ende, puede ser empleada como intermediario en síntesis orgánica para la formación de compuestos como propilenglicol, propionaldehído, acetona y derivados del furano [37-40]. Aunado a esto, se trata de un compuesto que carece de toxicidad, por lo cual es empleado en industrias textiles, farmacéuticas y de alimentos [37-40]. El otro producto obtenido en la deshidratación, la acroleína (AC), también es un intermediario químico muy versátil usado para la preparación de ácido acrílico y sus ésteres, poliuretanos, metionina y glutaraldehído [34, 35, 41-45]. Tanto la hidroxiacetona como la acroleína son producidos comercialmente a partir de fuentes de petróleo. Por lo tanto, un enfoque bio-sustentable para su producción adquiriría alta relevancia, pues se reducirían los costos comerciales y se minimizarían las repercusiones negativas sobre el ambiente [34, 37, 38, 41, 42, 46].

1.4.1. Rutas de deshidratación de glicerol

Como se vio anteriormente, la deshidratación del glicerol genera un par de productos principales y por ello, se espera que ocurran dos rutas paralelas para su formación [42, 47]. Generalmente, la preferencia de formación de hidroxiacetona o de acroleína depende de la fortaleza y del tipo de acidez que posee el catalizador; es decir, de la contribución de los sitios ácidos de Brönsted o de Lewis [37, 47]. En una de las rutas, el grupo hidroxilo primario del glicerol se coordina con los sitios ácidos de Lewis y se elimina una molécula de agua para obtener el 2,3-enol, el cual por un arreglo de tautomería ceto-enólica forma la hidroxiacetona, tal como se resume en la Figura 1.4 [34-36, 43, 48]. La otra vía de reacción conlleva a la protonación del grupo hidroxilo secundario por parte de los sitios ácidos de Brönsted, con fortaleza débil o mediana, y la posterior eliminación de una molécula de agua para generar el 1,3-enol, que se tautomeriza a 3-hidroxiopropanal (3-HPA). El 3-HPA es un intermediario inestable que nuevamente se deshidrata hacia acroleína [34, 42, 43, 49]. En resumen, los sitios ácidos de Lewis favorecen la producción de hidroxiacetona, mientras que los de Brönsted la de acroleína [41, 47].

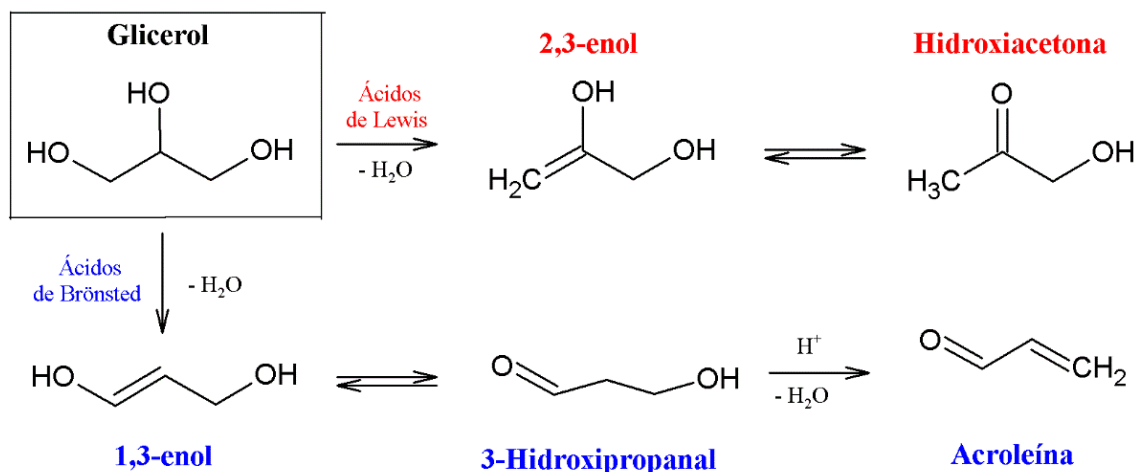


Figura 1.4. Rutas de reacción para la transformación de glicerol en hidroxiacetona y en acroleína catalizadas por sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, respectivamente.

1.4.2. Cobre como fase activa en la deshidratación de glicerol

Diversos ácidos de Lewis como Pd [50, 51], Rh [52], Ni [53, 54] y Co [55] han sido probados en la reacción de deshidratación de glicerol. No obstante, es bien conocido que los catalizadores basados en nanopartículas de cobre, que son más económicos que aquellos que contienen metales nobles, presentan un mejor desempeño para la conversión selectiva de glicerol hacia hidroxiacetona [39, 46]. Esto se debe a que el sitio de Lewis puede coordinarse con mayor facilidad sobre el alcohol primario, debilitando el

enlace C-O [48]. Además, el cobre posee una menor capacidad para provocar la ruptura de los enlaces C-C, con respecto a otros metales como níquel y cobalto, lo cual le permite generar menor cantidad de productos indeseados por degradación de la molécula del glicerol [39, 48]. Es importante agregar que como Chile es el principal productor mundial de cobre, hace que este metal sea un excelente candidato para ser considerado como un integrante fundamental en la composición de catalizadores usados en esta reacción. Los productos derivados del cobre tendrán un papel importante en la economía chilena para las próximas generaciones.

1.4.3. Soportes catalíticos en la deshidratación de glicerol

En general, el cobre se encuentra disperso en soportes catalíticos que también aportan acidez tales como zeolitas [56, 57], heteropoliácidos [58] y óxidos metálicos [59-61], mixtos [37, 39, 62, 63] y mesoporosos [64-66], los cuales son usualmente preparados por métodos de impregnación o de co-precipitación

1.4.3.1. Material SBA-15 como soporte catalítico

El soporte debe poseer ciertas características para ser considerado como parte del sistema catalítico. Una característica de ellas está relacionada con la textura, donde el soporte preferiblemente debe poseer altos valores de área superficial, volumen y diámetro de poro, debido a que puede dar como resultado una mejor dispersión de las especies activas y con ello, una mayor eficiencia catalítica [41, 67]. Por lo tanto, el material SBA-15 (Sílice mesoporosa) es un excelente candidato que cumple con estos requisitos, y más aún, que posee una pared de poros gruesa, lo que le confiere una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica [41, 67]. Además, su sistema de mesoporos uniformes le facilita la accesibilidad de reactivos, para transformarlos sobre los sitios activos, y la difusión de los productos hacia el exterior de la cavidad porosa, lo cual le suministra un efecto en la disminución de las tasas de desactivación por deposición de coque [68, 69].

1.4.3.2. Rol del Zr en el soporte catalítico

Sin embargo, el material SBA-15 carece de acidez, una propiedad esperada para efectuar la reacción de deshidratación. Es por ello por lo que la

incorporación de metales como Al, Ti, Ce, La y Zr resulta como una estrategia para proporcionar sitios ácidos al soporte [69-71].

En una investigación realizada por Suganuma *et al.* [34], se evaluaron diversos óxidos, como Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂, en la deshidratación del glicerol y se encontró que el óxido de zirconio (ZrO₂) resultó ser el más selectivo hacia la formación de hidroxiacetona pudiendo ser atribuido a la alta relación de sitios ácidos de Lewis sobre Brönsted. En otro estudio que fortalece esta idea, Garg *et al.* [72] indicaron una contribución de acidez proveniente de sitios de Lewis, debido a la ausencia de acidez Brönsted en el ZrO₂ [73]. En la literatura se encuentra que el ZrO₂, como soporte catalítico, provee una fuerte interacción y buena capacidad para la dispersión de la fase activa y una alta estabilidad térmica [74, 75]. Asimismo, se destaca el rol que adquiere el ZrO₂ al inhibir la sinterización de las especies soportadas, en presencia de agua y de altas temperaturas [75]. Por lo tanto, se prevé la incorporación de altas cargas de Zr en la preparación de soportes catalíticos de Zr-SBA-15.

1.4.3.3. Métodos de preparación de los soportes Zr-SBA-15

La adición de zirconio (y en general, de cualquier heteroátomo) en la preparación de un material mesoporoso puede ser clasificada de acuerdo con dos métodos [76]. Por un lado, en el método de co-condensación (o síntesis directa) el precursor es añadido a la mezcla de reacción, que luego se ensambla y se condensa en la estructura inorgánica del material. Por otra parte, aquellos métodos que involucran la modificación con especies de Zr sobre el material SBA-15 previamente preparado son los denominados post-sintéticos. La desventaja principal que ofrecen estos últimos está asociada con el bloqueo de los mesoporos [77]. Mientras tanto, los métodos de síntesis directa ofrecen un mejor control en la carga y distribución de las especies activas y una mayor simplicidad experimental, mejorando la dispersión [76, 78-80]. Es por esto que se adoptó el empleo de métodos de co-condensación (o síntesis directa) en la preparación de los soportes Zr-SBA-15 con altas cargas de zirconio (relaciones nominales de Si/Zr iguales a 10, 5 y 2). Sin embargo, es importante destacar las complicaciones para preservar la estructura mesoporosa al fijar altas cargas de zirconio ($\text{Si/Zr} < 10$) en materiales SBA-15 empleando síntesis directa [81-86]. Esto es debido a que

la acidez extremadamente alta del medio de reacción dificulta la introducción de cargas elevadas de zirconio en la mesoestructura durante el proceso de condensación. Este medio de reacción favorece que las especies queden en su forma catiónica más que en su forma oxo y, por lo tanto, se evita la formación de óxidos metálicos [77-79, 87]. Por consiguiente, una modificación del método de co-condensación que involucra una etapa adicional fue reportada por Wu *et al.* [78] y que permitiría resolver los inconvenientes del medio de reacción con el ajuste de pH. En este proyecto de investigación, se evaluó inicialmente la preparación de dos series de soportes de Zr-SBA-15 (con relación nominal de Si/Zr=10, 5 y 2) empleando los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH.

1.5. Ácido láctico (AL)

Otro de los compuestos que posee un alto valor dentro de las biorrefinerías es el ácido láctico (AL). La importancia del ácido láctico (o ácido 2-hidroxiopropanoico) está relacionada con su vasto rango de aplicación en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica, lo cual le permitió su inclusión dentro del listado de los químicos de plataforma en el 2010 [9, 10,

[88](#)]. El AL es un componente básico a partir del cual pueden sintetizarse una variedad de compuestos como 1,2-propanodiol, ácido acrílico, ácido propanoico, lactida y ésteres de lactato [[89](#), [90](#)]. A pesar de todo esto, su principal aplicación se encuentra en la industria de polímeros, principalmente como materia prima para la producción del ácido poliláctico (PLA, por sus siglas en inglés) [[9](#), [88-90](#)]. El PLA es un polímero biodegradable y compostable que se ha sugerido como un reemplazante de los tereftalatos de polietileno (PET, por sus siglas en inglés) y es cada vez más usado en los envases de diversos productos comerciales [[90](#), [91](#)].

1.6. Reacción de oxidación de hidroxiacetona (Etapa II)

Por lo tanto, la oxidación de hidroxiacetona hacia ácido láctico surge como una alternativa de importancia para integrar un proceso que valore la hidroxiacetona proveniente de la deshidratación del glicerol. A través de una búsqueda en la literatura se encontró un primer reporte para la oxidación de la hidroxiacetona de 1922 [[92](#)]. En ese trabajo, Lloyd y Hoover llevaron a cabo la oxidación de la HA con soluciones acuosas neutras y básicas de KMnO_4 [[92](#)], encontrando que los productos principales fueron dióxido de

carbono, ácido acético y ácido oxálico. Similares productos de reacción, como dióxido de carbono, ácido acético y ácido fórmico, fueron reportados por de Araujo *et al.* [38], quienes efectuaron la oxidación de HA con H₂O₂ y la catalizaron con FeCl₃, en acetonitrilo como solvente.

Por otra parte, el empleo de catálisis heterogénea tiende a mostrar una selectividad un tanto distinta a la homogénea. Ai y Ohdan [93] probaron diferentes óxidos mixtos en la oxidación de HA y atribuyeron los mejores resultados a óxidos de fosfato de hierro. La distribución de los productos indica una proporción mayoritaria hacia piruvaldehído (2-oxopropanal), y rendimientos muy bajos de ácido pirúvico y de ácido láctico. De igual forma, Albuquerque *et al.* [94, 95] reportaron unos estudios sobre la oxidación de HA en 2015. En el primero de éstos [94], probaron catalizadores comerciales de Pt/Al₂O₃ con porcentajes del platino equivalente a 1 y 5% en soluciones acuosas de HA, en presencia de NaOH. Los autores encontraron una fuerte dependencia del aumento de la concentración alcalina y de la cantidad de Pt en el rendimiento catalítico hacia la formación de AL. En el otro trabajo [95], adicionaron compuestos básicos sólidos de hidróxidos dobles laminares de Mg-Al y sus óxidos mixtos 3D de MgO-Al₂O₃, en sustitución del hidróxido

inorgánico, sobre el soporte catalítico de 5% de Pt/Al₂O₃ y con esto, generaron sistemas catalíticos duales. Los autores encontraron un aumento de hasta cinco veces más en la actividad catalítica y un cambio en la selectividad desde 20-30% hasta 50-70% hacia ácido láctico, por el cambio del hidróxido laminar doble al óxido mixto tridimensional. Unos años luego, Wan *et al.* [96] demostraron que la transformación de HA a AL era posible en un sistema con presencia de sitios ácidos de Lewis. Para ello, probaron un catalizador bifuncional de nanopartículas de oro soportadas sobre un material zeolítico desaluminado de Sn-Beta. Los resultados indicaron una conversión superior a 90% con una selectividad de 73.2% hacia AL.

1.6.1. Mecanismo de reacción de la oxidación de hidroxiacetona

Ahora bien, se han propuesto algunos mecanismos para la transformación de hidroxiacetona en ácido láctico tanto en medio básico como ácido. En primer lugar, e independientemente del medio de reacción, se ha sugerido la transformación de HA en piruvaldehído. Sin embargo, el mecanismo de reacción a partir del piruvaldehído difiere. Con sitios básicos, Albuquerque *et al.* [94, 95] reportan que el piruvaldehído es transformado hacia AL por

una reacción de desproporción intramolecular de tipo Cannizzaro, y que éste puede continuar reaccionando hasta formar el ácido pirúvico. En el otro enfoque, Wan *et al.* [96] sugieren la hidratación del piruvaldehído y que luego se efectúa una transposición 1,2 de hidruros, asociada con la reducción interna de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) y la oxidación de Oppenauer, sobre los sitios ácidos de Lewis del Sn. El AL continúa oxidándose hacia ácido pirúvico. En la Figura 1.5 se esquematizan las propuestas de estas investigaciones.

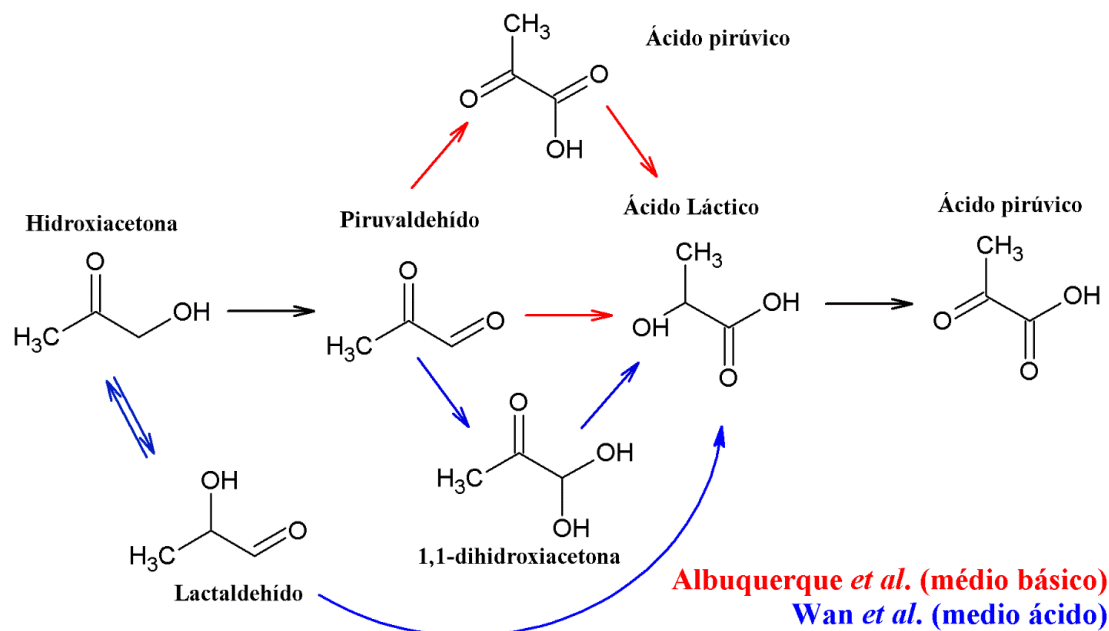


Figura 1.5. Diagrama de representación de transformación de hidroxiacetona en ácido láctico por catálisis heterogénea en medio básico (flechas rojas) y medio ácido (flechas azules) [95, 96].

1.6.2. Rol del estaño en el catalizador

Otra de las consideraciones que deben ser tomadas en cuenta en cualquier sistema heterogéneo para la valorización de compuestos de interés es el contenido de agua que éste presenta, debido a que se pueden debilitar los sitios activos por envenenamiento y con ello, se auspicia la lixiviación de las especies catalíticas sobre la superficie del soporte [97, 98]. Todo esto ocasiona la pérdida de la actividad del catalizador, comprometiendo su separación y su uso en ciclos catalíticos posteriores [99]. Por lo tanto, se deben diseñar sistemas catalíticos que posean resistencia a los medios de reacción polares. Siguiendo las ideas expresadas con anterioridad, se propone emplear ácidos de Lewis con tolerancia al agua. Dentro de los ácidos conocidos por esta propiedad se encuentran los compuestos de estaño, los cuales son económicos, comercialmente accesibles, fácilmente manipulables y estables en diversas condiciones de reacción [98-101]. Adicionalmente, la presencia de estaño en los catalizadores cumple una función promotora y es ampliamente conocida en diversas reacciones [102-105]. En general, la adición del promotor modifica las interacciones electrónicas y/o la

morfología de los sitios activos del catalizador, lo cual permite la optimización de los rendimientos catalíticos [104, 106].

1.7. Planteamiento del Problema

1.7.1. Transformación del exceso de glicerol

En la actualidad, al glicerol se le atribuyen unas 1500 aplicaciones directas en diversas industrias y aun así, el tamaño del mercado existente no es suficiente para absorber la gran cantidad producida, principalmente como desecho [14, 107]. Para evitar desperdiciar el exceso de glicerol, se han planteado un conjunto de rutas químicas alternativas, renovables y limpias para su valorización. Como la molécula de glicerol posee un alto contenido de oxígeno ($O/C = 1$), han adquirido gran importancia aquellos procesos que involucran su evaluación en reacciones de reducción [108]. La eliminación de oxígeno del glicerol se hace necesaria para poder controlar la alta reactividad de los intermediarios y, por lo tanto, dirigir la síntesis hacia químicos específicos con altos rendimientos [109]. Aunado a esto, se suman esfuerzos en el desarrollo de catalizadores con buenos desempeños para favorecer condiciones en reacciones selectivas. Es por ello que la visión de

investigación se encuentra principalmente enfocada en el uso de catalizadores heterogéneos, en concordancia a los principios de la química verde, ofreciendo la posibilidad de re-utilización, facilidad de recuperación y una capacidad para ajustar sus propiedades tales como: el tamaño y la forma, la composición y la distribución de las partículas, la estabilidad térmica y/o química y la estructura electrónica, las cuales sinérgicamente permiten optimizar la selectividad de una transformación dada [110].

1.7.2. Contraste de las reacciones de hidrogenólisis y deshidratación

Dando continuidad a las ideas, se han propuesto una variedad de reacciones para reducir el contenido de oxígeno en el glicerol; sin embargo, las reacciones de deshidratación y de hidrogenólisis tienen la mayor relevancia en el área académica e industrial. Es posible obtener el 1,2-propanodiol (1,2-PDO), 1,3-propanodiol (1,3-PDO) e incluso etilenglicol (EG), a partir de la hidrogenólisis catalítica de glicerol [111, 112]. En este caso, la hidrogenólisis hacia 1,2-PDO es la vía más factible, debido a que éste es comercializado en pinturas, detergentes, cosméticos, alimentos y como monómero para resinas de poliéster [111]. En las biorrefinerías se deben considerar estrategias que

minimicen la utilización de hidrógeno proveniente de combustibles fósiles, el cual también disminuye la eficiencia atómica, durante los procesos de desoxigenación [109, 113]. Un proceso libre del consumo de hidrógeno para su operación es energéticamente estratégico. Cabe destacar que el hidrógeno posee potencial para uso en la matriz energética en la generación eléctrica como una energía renovable no convencional y como combustible limpio para la alimentación energética del transporte. Considerando que la relación entre el precio de venta y el costo de producción para el 1,2-PDO (1.57) es mucho más alta que para la producción de hidrógeno a partir de glicerol (1.05) [111], se prefiere una ruta de hidrogenólisis de glicerol hacia 1,2-PDO mediante una etapa inicial de deshidratación catalizada por sitios ácidos de Lewis hacia hidroxiacetona, el cual es un importante intermediario para la síntesis de compuestos de alto valor agregado y con abundantes aplicaciones. Un esquema general del proceso químico se muestra en la Figura 1.6.

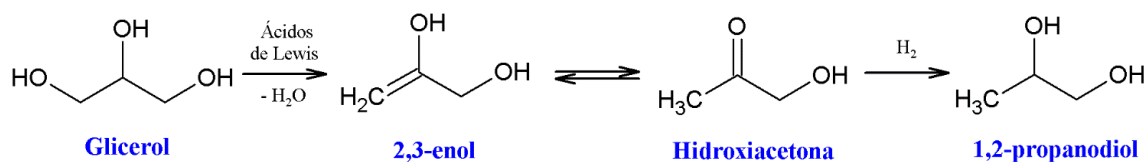


Figura 1.6. Ruta de reacción de deshidratación-hidrogenólisis de glicerol hacia 1,2-PDO.

Aún más, los procesos de hidrogenólisis son menos selectivos observándose una alta cantidad de productos, mientras que el ajuste de los sitios ácidos de Lewis del catalizador puede favorecer selectivamente la formación de hidroxiacetona en la reacción de deshidratación [112]. Otra de las desventajas que posee la hidrogenólisis está asociada con el uso de condiciones de mayor presión y temperatura, al compararse con la deshidratación [112]. Por último, el empleo de una baja concentración de glicerol acuoso es casi una condición necesaria para que la selectividad hacia 1,2-PDO sea eficiente; mientras que en la deshidratación se han reportado transformaciones selectivas con alto contenido de glicerol. Esto es importante destacarlo debido a que el glicerol crudo, obtenido como desecho de la transesterificación, está constituido de aproximadamente 80% de glicerol [107, 114]. Por ende, si se deben realizar tratamientos adicionales para disminuir su concentración implicaría mayor cantidad de gastos y de generación de desechos. Todo lo mencionado indica que la reacción de deshidratación, en detrimento de la hidrogenólisis, presenta un enfoque más sustentable para ser llevado a cabo en las biorrefinerías.

1.7.3. Producción industrial del ácido láctico

Industrialmente, la fermentación de azúcares equivale al 90% de la producción mundial del ácido láctico. Sin embargo, en este proceso se requieren largos tiempos de reacción (de 2 a 4 días) para obtener rendimientos rentables y además, se generan grandes cantidades de desechos (líquidos y sólidos) perjudiciales para el medio ambiente, cuya separación aumenta los costos [33, 88, 95].

De acuerdo a lo encontrado en la literatura, se ha reportado el empleo de hidróxidos inorgánicos para promover esta transformación y esto conllevaría en la práctica, al daño de los reactores por corrosión y a la realización de tratamientos adicionales para la separación y el almacenamiento de los residuos [33, 95]. Incluso en ausencia de estos compuestos corrosivos [95], el medio básico ofrece una desventaja asociada con la neutralización del lactato catiónico formado, generando un proceso adicional de separación y una mayor cantidad de residuos. Por ende, una transformación mediante catálisis heterogénea en medio ácido parece contrarrestar mucha de estas desventajas.

Tomando en consideración el único reporte encontrado de transformación de hidroxiacetona a ácido láctico por catálisis heterogénea ácida [96], la sustitución del oro, que es altamente costoso, por cobre añade valor a nuestro proyecto de investigación. Por lo tanto, se propone que el empleo de catalizadores de cobre soportados sobre materiales de tipo Zr-SBA-15 sin y con Sn serán activos en la transformación de hidroxiacetona (HA) hacia ácido láctico (AL).

CAPÍTULO 2. PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN

2.1. Resumen de la propuesta de investigación

La presente investigación plantea la valorización del glicerol a través de reacciones catalíticas integradas de deshidratación-oxidación con catalizadores de cobre soportados sobre materiales mesoporosos SBA-15 y Zr-SBA-15. Para ello, se propone una evaluación en dos etapas independientes (I y II), tal como se indica en la Figura 2.1.

- (I) En la primera etapa será investigada la deshidratación selectiva del glicerol hacia hidroxiacetona.
- (II) En la segunda etapa será investigada la conversión de hidroxiacetona hacia productos tales como el ácido láctico o derivados, mediante una ruta oxidativa.

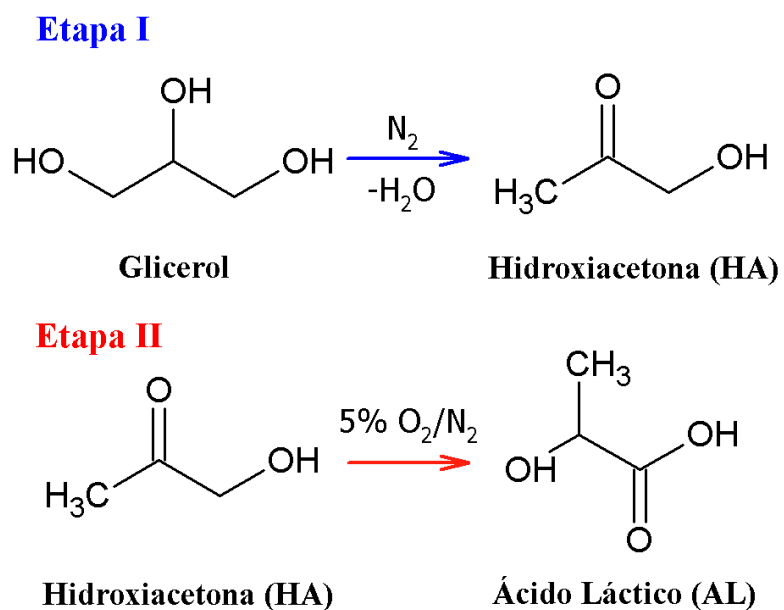


Figura 2.1. Sistema integrado con dos etapas independientes para la valorización del glicerol.

Desde un punto de vista económico, se torna atractiva la investigación de la Etapa I debido a que más del 60% del contenido de oxígeno puede ser extraído de la molécula del glicerol sin la necesidad de consumo de hidrógeno externo y en condiciones moderadas [109, 112].

En el aspecto referente a la integración de la Etapa I con la Etapa II es importante enfatizar que el desarrollo de procesos libres de un medio alcalino homogéneo (a base de NaOH) en la producción de ácido láctico o derivados,

a partir de la hidroxiacetona, es altamente deseado. El uso de NaOH promueve la corrosión en los reactores y la formación de sales básicas del lactato de sodio, que además de aumentar el costo de producción, ocasiona más desechos. Por lo tanto, en la Etapa II se propone un sistema de operación libre de medios alcalinos homogéneos en el medio de reacción.

Para validar esta premisa, el sistema Cu/Zr-SBA-15 continuará siendo elegido para la ruta de oxidación catalítica de la hidroxiacetona en AL u otros derivados, bajo una atmósfera de una mezcla de 5% O₂/N₂. El sistema catalítico será comparado con catalizadores de cobre equivalentes, a los cuales se le ha incorporado especies de estaño (0.25%) en la preparación de los soportes por los métodos de co-condensación y de impregnación incipiente. En este particular, se espera que en la etapa II, el grupo hidroxilo primario de la molécula de hidroxiacetona se active con las especies de Cu. El cobre posee propiedades catalíticas redox eficientes para que los alcoholes produzcan cetonas y aldehídos [115-119]. En este caso, se sugiere que el cobre favorecería la transformación de la HA en piruvaldehído, y posteriormente, la participación del Sn modificaría la transformación del piruvaldehído en AL.

2.2. Hipótesis

(1) La relación atómica de Si/Zr en el sistema Zr-SBA-15 será un parámetro descriptor de la velocidad de formación de la hidroxiacetona en la deshidratación selectiva del glicerol sobre catalizadores basados en cobre.

(2) La combinación de catalizadores basados en cobre con los sitios ácidos de Lewis tolerantes al agua de las especies de Zr y de Sn permitirán catalizar efectivamente una ruta oxidativa de la hidroxiacetona hacia ácido láctico o derivados.

2.3. Objetivos

2.3.1. Objetivo general

Desarrollar un proceso químico que involucre el diseño de nuevos catalizadores basados en cobre para la valorización del glicerol mediante una ruta integrada en dos etapas independientes para (I) la deshidratación de glicerol a hidroxiacetona y para (II) la oxidación selectiva de hidroxiacetona hacia ácido láctico o derivados.

2.2.2. Objetivos específicos

- (1)** Comparar la preparación de soportes tipo SBA-15 y Zr-SBA-15 por co-condensación de Zr utilizando los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH.
- (2)** Estudiar el efecto de la relación molar de Si/Zr en catalizadores de Cu/Zr-SBA-15 sobre la velocidad de formación de la hidroxiacetona en la deshidratación de glicerol.
- (3)** Evaluar la acción de los sitios ácidos y redox del Cu, así como de los sitios ácidos de Lewis del Sn en la transformación oxidativa de hidroxiacetona.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1. Reactivos

En la Tabla 3.1 se muestran los reactivos que fueron utilizados para la preparación y modificación de los soportes y los catalizadores, así como para los ensayos catalíticos.

Tabla 3.1. Especificación y casa comercial de reactivos usados en la parte metodológica.

Sustancia	Fórmula molecular (Notación)	Especificación	Casa Comercial
Ortosilicato de tetraetilo	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)	98%, 208.33 g/mol, 0.933 g/mL	Sigma Aldrich
Nitrato de zirconilo (IV) hexahidratado	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%, 339.23 g/mol	Sigma Aldrich

Co-polímero tri-bloque (PEG-PPG-PEG)*	Pluronic 123 (P-123)	5800 g/mol	Sigma Aldrich
Nitrato de cobre (II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99%, 241.60 g/mol	Sigma Aldrich
Acetato de estaño (IV)	$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$	98%, 354.89 g/mol	Sigma Aldrich
Metanol	CH_4O	99.6%, 32.04 g/mol, 0.791 g/mL	Sigma Aldrich
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99.5%, 46.07 g/mol, 0.793 g/mL	Sigma Aldrich
Ácido nítrico	HNO_3	65% m/m, 63 g/mol, 1.41 g/mL	Merck
Amoníaco	NH_3	25% m/m, 17 g/mol, 0.91 g/mL	Merck

Glicerol	$C_3H_8O_3$	99.5%, 92.09 g/mol, 1.25 g/mL	Sigma-Aldrich
Hidroxiacetona	$C_3H_6O_2$ (HA)	90%, 74.08 g/mol, 1.08 g/mL	Sigma-Aldrich
1,2-propanodiol	$C_3H_8O_2$ (1,2-PDO)	99.5%, 76.09 g/mol	Sigma-Aldrich
Pirualdehído	$C_3H_4O_2$	40% (en H_2O), 72.06 g/mol, 1.1780 g/mL	Sigma-Aldrich
Propionaldehído	C_3H_6O	98%, 58.08 g/mol, 0.81 g/mL	Merck
1,4-dioxano	$C_4H_8O_2$	100%, 88.11 g/mol, 1.03 g/mL	Merck
1-propanol	C_3H_8O	100%, 60.1 g/mol, 0.80 g/mL	Merck

2-propanol	C_3H_8O	99%, 60.1 g/mol, 0.785 g/mL	Aldrich
Ácido acrílico	$C_3H_4O_2$	100%, 72.06 g/mol, 1.05 g/mL	Sigma-Aldrich
Ácido propanoico	$C_3H_6O_2$	99.5%, 74.8 g/mol, 0.993 g/mL	Sigma-Aldrich
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	100%, 60.05 g/mol, 1.05 g/mL	Merck
Ácido fórmico	CH_2O_2	98%, 46.03 g/mol, 1.22 g/mL	Scharlau
Ácido láctico	$C_3H_6O_3$	85% (en H_2O), 90.08 g/mol, 1.209 g/mL	Sigma-Aldrich
Ácido pirúvico	$C_3H_4O_3$	100%, 88.06 g/mol	Sigma-Aldrich

* PEG=Polietilenglicol y PPG=Polipropilenglicol

3.2. Preparación de los soportes de SBA-15 y Zr-SBA-15

La Tabla 3.2 presenta la descripción, relación Si/Zr nominal y notación dada a cada uno de los soportes preparados por los diferentes métodos, cuyos protocolos se describen a continuación en este apartado.

Tabla 3.2. Descripción y notación de los soportes preparados por los diferentes métodos empleados en este trabajo de tesis.

Método (Sección)	Descripción	Relación nominal Si/Zr	Notación
A (Sección 3.2.1)	SBA-15-A	∞	A
	Zr-SBA-15-A10	10	A10
	Zr-SBA-15-A5	5	A5
	Zr-SBA-15-A2	2	A2
B (Sección 3.2.2)	SBA-15-B	∞	B
	Zr-SBA-15-B10	10	B10
	Zr-SBA-15-B5	5	B5

	Zr-SBA-15-B2	2	B2
C (Sección 3.2.3)	Zr-SBA-15-C10	10	C10
D (Sección 3.2.4)	(Sn-co)Zr-SBA-15-D10	10	D10 ^a
E (Sección 3.2.5)	(Sn-im)Zr-SBA-15-E10	10	E10 ^a

^a Contenido de Sn nominal 0.25% m/m.

3.2.1. Método A: Síntesis directa

Para la preparación de los soportes se siguió el protocolo de síntesis de SBA-15 llevado a cabo por Kruk *et al.* [120], con diversas modificaciones. La sal de nitrato de zirconilo fue molida en un mortero y se pesó una cantidad dada. Posteriormente, la sal se disolvió en 100 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado y se trasvasó a un reactor de vidrio con agitación a 45 °C. Luego, se adicionó 10 mL de una solución concentrada de HNO₃ y se agregaron 4 g de P-123 a la solución ácida, manteniendo la agitación por 2 h. Culminado este tiempo, se adicionó un volumen correspondiente de TEOS gota a gota, haciendo uso de una bureta, y se continuó la agitación por 24 h. La composición molar de la suspensión fue: $Y \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - (0.0410-$

Y) TEOS - 6.9×10^{-4} P-123 - 0.1454 HNO₃ - 5.8292 H₂O (con 0.2742 moles provenientes del ácido), donde Y toma valores de 0, 0.0037, 0.0068 y 0.0136 para obtener relaciones nominales de Si/Zr = ∞ , 10, 5 y 2, respectivamente. La suspensión resultante fue llevada a un tratamiento hidrotermal en un reactor de vidrio a 60 °C por 48 h. El sólido resultante se filtró a vacío, se lavó con abundante H₂O hasta que los lavados resultaron en pH neutro y con 100 mL de una mezcla volumétrica de H₂O:CH₃OH (1:1). Por último, el sólido se secó en una estufa a 100 °C por 24 h y se calcinó en una mufla desde temperatura ambiente hasta 500 °C (2 °C/min) por 5 horas. A esta serie de soportes, obtenida por el método A: síntesis directa, se le asignó la codificación A para la muestra de SBA-15 (Si/Zr = ∞); mientras que las muestras de Zr-SBA-15 con relación de Si/Zr = 10, 5 y 2, quedaron codificadas como las muestras A10, A5 y A2, respectivamente.

3.2.2. Método B: Ajuste de pH

Esta serie de soportes fue preparada de acuerdo con el método de ajuste de pH, reportado por Wu *et al.* [78] con modificaciones. La sal de nitrato de zirconilo fue molida en un mortero y se pesó una cantidad dada. Posteriormente, la sal se disolvió en 100 mL de agua desionizada en un vaso

de precipitado y se trasvasó a un reactor de vidrio con agitación a 45 °C. Luego, se adicionó 10 mL de una solución concentrada de HNO₃ y se agregaron 4 g de P-123 a la solución ácida, manteniendo la agitación por 2 h. Culminado este tiempo, se adicionó un volumen correspondiente de TEOS gota a gota, haciendo uso de una bureta, y se continuó la agitación por 24 h. La composición molar de la suspensión fue: $Y \text{ ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - (0.0410 - Y) \text{ TEOS} - 6.9 \times 10^{-4} \text{ P-123} - 0.1454 \text{ HNO}_3 - 5.8292$ (con 0.2742 moles provenientes del ácido) H₂O, donde Y toma valores de 0, 0.0037, 0.0068 y 0.0136 para obtener relaciones nominales de Si/Zr = ∞, 10, 5 y 2, respectivamente. La suspensión resultante fue llevada a un tratamiento hidrotérmal en un reactor de vidrio a 60 °C por 48 h. Culminado este proceso, se ajustó el pH de la mezcla resultante a un valor de 7.50 en agitación, con la adición gota a gota de una solución concentrada de NH₃. Luego, la mezcla se trató nuevamente en un proceso hidrotérmal en un reactor de vidrio a 60 °C por 48 horas. El sólido resultante se filtró a vacío, se lavó con abundante H₂O hasta que los lavados resultaron en pH neutro y con 100 mL de una mezcla volumétrica de H₂O:CH₃OH (1:1). Por último, el sólido se secó en una estufa a 100 °C por 24 h y se calcinó en una mufla desde temperatura ambiente hasta 500 °C (2 °C/min) por 5 horas. A esta segunda serie de soportes, obtenida

por el método B: ajuste de pH, se le asignó la codificación B para la muestra de SBA-15 ($\text{Si/Zr} = \infty$); mientras que las muestras de Zr-SBA-15 con relación de $\text{Si/Zr} = 10, 5$ y 2 , quedaron codificadas como las muestras B10, B5 y B2, respectivamente.

3.2.3. Método C (modificación de método B): orden de adición de la fuente de zirconio

En esta sección, se describe la preparación de un soporte con relación $\text{Si/Zr}=10$ empleando el método B (descrito previamente) con modificaciones asociadas al orden de adición de la sal precursora de zirconio con respecto a la fuente de silicio. Inicialmente, se disolvieron 20 mL de una solución concentrada de HNO_3 en 175 mL de agua desionizada a $45\text{ }^\circ\text{C}$ y se agregaron 8 g de P-123 a la solución ácida, manteniendo la agitación por 2 h. Culminado este tiempo, se adicionaron 17 mL de TEOS gota a gota, haciendo uso de una bureta, y se continuó la agitación por 6 h. Luego, se añadió a la mezcla reactiva, una cantidad correspondiente de 2.5596 g de nitrato de zirconilo disuelto en 25 mL de agua desionizada. Posteriormente, se continuó la agitación por 18 h. A continuación, se llevaron a cabo los mismos procesos de tratamiento hidrotermal, ajuste de pH, lavado, filtrado, secado y calcinado,

que aquellos descritos en la sección 3.2.2. El material obtenido se denotó como el soporte C10.

3.2.4. Método D (modificación de método C): adición de Sn por co-condensación

Otro material análogo fue preparado siguiendo el mismo protocolo descrito en la Sección 3.2.3 con una sola modificación. Se incorporó a la solución de zirconio un contenido de estaño. Es decir, se preparó una disolución conjunta de 2.5596 g de nitrato de zirconilo con 0.0326 g de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ disueltos en 25 mL de agua desionizada, dejando tanto al Zr como al Sn en un proceso de co-condensación. Todos los procesos previos y posteriores a la adición de la solución de Zr con Sn en la mezcla de reacción son los mismos que los descritos anteriormente (sección 3.2.3). Este material obtenido con Sn incorporado de forma *in situ* por co-condensación se denotó como D10.

3.2.5. Método E (modificación de método C): adición de Sn por impregnación incipiente

La preparación del soporte E10 se realizó por impregnación incipiente del soporte C10, obtenido del protocolo descrito en la Sección 3.2.3. Para ello,

se disolvió 0.0152 g de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ en 5 gotas de ácido nítrico concentrado (0.1243 g) y luego se adicionaron 0.3703 g de agua desionizada, obteniéndose una solución incolora. Esta solución preparada fue la que se utilizó para realizar la impregnación incipiente a 2.0000 g del soporte C10. Una vez concluida la impregnación, el sólido se mantuvo bajo campana a temperatura ambiente por 1 hora y se secó a 80 °C por 15 horas. Luego, el sólido resultante se calcinó a 400 °C (2 °C/min) por 4 horas y se obtuvo el soporte E10.

3.3. Preparación de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/Zr-SBA-15

La incorporación de cobre a los soportes para la preparación de los catalizadores de cobre fue realizada por el método de impregnación incipiente, con un contenido de 5% de cobre referido a 1.0000 g de soporte, disolviendo 0.1920 g de la sal precursora de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una masa de agua igual a 0.7680 g. Una vez concluida la impregnación, los sólidos se mantuvieron bajo campana a temperatura ambiente por 1 hora y se secaron a 80 °C por 15 horas. Por último, los materiales se calcinaron en una mufla desde temperatura ambiente hasta 400 °C (2 °C/min) por 4 horas.

La Tabla 3.3 presenta la descripción y notación empleada para cada uno de los catalizadores de cobre preparados por el protocolo descrito previamente.

Tabla 3.3. Descripción y notación de los soportes preparados por los diferentes métodos empleados en este trabajo de tesis.

Método	Descripción	Relación nominal Si/Zr	Notación
B	Cu/SBA-15-B	∞	Cu/B
	Cu/Zr-SBA-15-B10	10	Cu/B10
	Cu/Zr-SBA-15-B5	5	Cu/B5
	Cu/Zr-SBA-15-B2	2	Cu/B2
C	Cu/Zr-SBA-15-C10	10	Cu/C10
D	Cu/(Sn-co)Zr-SBA-15-D10	10	Cu/D10 ^a
E	Cu/(Sn-im)Zr-SBA-15-E10	10	Cu/E10 ^a

^a Contenido de Sn nominal 0.25% m/m.

Los catalizadores Cu/B, Cu/B10, Cu/B5, Cu/B2 y Cu/C10 fueron evaluados en la reacción de deshidratación de glicerol (Etapa I, Figura 2.1) cuyos resultados son presentados en el Capítulo 5; mientras que los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 fueron evaluados en la reacción de oxidación de hidroxiacetona (Etapa II, Figura 2.2) que serán presentados en el Capítulo 6.

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Adsorción-desorción de nitrógeno

Previo al análisis, se desgasificaron 100 mg de la muestra con N₂ para limpiar la superficie porosa del sólido durante 3 horas a 120 °C. La muestra desgasificada en el reactor se adaptó a un equipo Tristar II series Micromeritics con N₂ como adsorbato. Las determinaciones que se realizaron están asociadas con la cantidad adsorbida de gas en función de la presión de equilibrio, las cuales permiten construir la isoterma de adsorción-desorción, y con un tratamiento de los datos a través de los modelos de BET y BJH, se puede calcular los parámetros de área de superficie específica, el volumen de poros y la distribución del tamaño de los poros. Estos análisis fueron

realizados en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

3.4.2. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) se registraron en un difractómetro Siemens D5000 con radiación $\text{CuK}_\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ bajo las siguientes condiciones de análisis: ángulos bajos (rango $2\theta = 1-5^\circ$, tamaño de paso = $0.01^\circ/\text{s}$, tiempo de paso = 15 s) y ángulos convencionales (rango de $2\theta = 5-90^\circ$, tamaño de paso = $0.05^\circ/\text{s}$, tiempo de paso = 3s). Estas mediciones corresponden a los difractogramas de los soportes preparados por síntesis directa y ajuste de pH, presentados en el Capítulo 4.

El otro conjunto de las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se realizaron utilizando un difractómetro Bruker-AXS D8-Advance con goniómetro theta-theta vertical, una rendija receptora fija de 0.5° y una cuchilla automática de dispersión de aire en la superficie de la muestra. Los análisis en ángulos bajos se registraron con las siguientes especificaciones: rango $2\theta = 1-10^\circ$, paso angular = $0.01^\circ/\text{s}$ y tiempo de exposición = 15 s, mientras que para los análisis en ángulos convencionales se utilizaron los

siguientes parámetros: rango $2\theta = 5-80^\circ$, paso angular = $0.02^\circ/\text{s}$ y tiempo de exposición = 0.5 s. La radiación CuK_α se obtuvo de un tubo de rayos X de cobre operado a 40 kV y 40 mA. Los rayos X difractados se detectaron con un detector PSD LynxEye-XE-T con un ángulo de apertura de 2.94° . La muestra se depositó sobre un soporte de bajo fondo (Si (510)). Los difractogramas se interpretaron con el software DIFFRAC.EVA 5.2 de BRUKER.AXS y la base de datos PDF-2 release 2022 de ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). El análisis semicuantitativo relativo se realizó con el mismo software utilizando las constantes RIR (relación de intensidad de referencia) para cada fase. Los patrones de difracción que se muestran en los Capítulos 5 y 6 fueron registrados usando las condiciones previas mencionadas.

Los análisis en ambos equipos fueron registrados en colaboración con el Servicio de Recursos Científicos de la Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España.

3.4.3. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

Previo al análisis, las muestras fueron digeridas en una mezcla de los ácidos inorgánicos HF:HCl (3:7) usando un equipo microondas Milestone por 15 minutos a 120 °C. La determinación de las especies atómicas fue llevada a cabo en un sistema Thermo Fisher Scientific iCAP RQ ICP-MS. La determinación de las especies atómicas permitió conocer el contenido total de Si y Zr en los soportes para expresar la relación Si/Zr. Mientras que en los catalizadores se determinó el contenido de Cu y de Sn, cuando fue necesario. Estos análisis fueron realizados en la dirección de Servicio y Asistencia Tecnológica (SAT) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

3.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los espectros XPS fueron registrados utilizando un espectrómetro Kratos Axis Ultra HSA con un analizador hemisférico de fuente de radiación de rayos X de MgK_α ($h\nu = 1253.6$ eV) operado a 10 mA y 15 kV. Las energías

de enlace de XPS fueron referenciadas con el orbital del C 1s (BE = 284.6 eV). Los datos espectrales fueron tratados utilizando el software CasaXPS. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Análisis de Superficies (LAS) perteneciente al Centro de Materiales de la Universidad de Porto (CEMUP), Portugal.

3.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido con detector de espectrometría de dispersión de energía de Rayos X (SEM-EDS)

Una punta de espátula de la muestra a analizar fue espolvoreada sobre un porta-muestra de Al recubierto con una cinta de carbono. Los análisis de microscopía electrónica de barrido fueron realizados en un equipo ETEC Autoscan acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva OXFORD, encontrado en el Laboratorio de Microscopia del Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica (CESMI) perteneciente a la Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo (VRID) de la Universidad de Concepción, Chile. En las mediciones EDS se utilizó un voltaje de 20 kV y una distancia de trabajo de 12 mm. El detector se calibró con un estándar de cobre y la adquisición de datos se recopiló en 2,810 canales para 500,000

recuentos. Las micrografías y espectros EDS registrados usando este equipo están relacionadas con la caracterización de las muestras presentadas en el Capítulo 4.

El otro conjunto de análisis de muestras por microscopía electrónica de barrido se realizó en una unidad VEGA3 EASYPROBE SBU (TESCAN) acoplada a un espectrómetro de rayos X dispersivo de energía (EDS) OXFORD utilizando un voltaje de 20 kV y una distancia de trabajo de 12 mm. La muestra para analizar se extendió sobre un portamuestras de Al cubierto con una lámina de carbón de doble haz. Los pines se introducen en la cámara de muestras del microscopio para su observación. La técnica EDS se utilizó para el análisis elemental semicuantitativo de la muestra por método espectral y mapeo. Este sistema de análisis se encuentra situado en el Centro de Microscopia Avanzada Biobío de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad de Concepción, Chile. Las micrografías y espectros EDS registrados usando este equipo están relacionadas con la caracterización de las muestras presentadas en los Capítulos 5 y 6.

3.4.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las imágenes obtenidas por HRTEM se registraron en un microscopio FEI Tecnai F20 equipado con una fuente de emisión de campo con una resolución de punto a punto de 0.19 nm y 200 kV. Se prepararon suspensiones de muestras seleccionadas en metanol. Luego, se depositó una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre revestida y se dejó secar. Los análisis de HRTEM fueron realizados en colaboración con el Instituto de Tecnologías en Energía del Departamento de Ingeniería Química y del Centro de Investigación de Ciencias Multiescalar e Ingeniería de la Universidad Politécnica de Cataluña (EEBE) en Barcelona, España.

3.4.7. Reducción a temperatura programada de H₂ (TPR-H₂)

Para la reducción de H₂ a temperatura programada (TPR-H₂) se pasó un flujo de 50 mL/min de 10% O₂/He desde temperatura ambiente (TA) hasta 500 °C usando una rampa de 5 °C/min durante 30 min a aproximadamente 50 mg de la muestra en un tubo en forma de “U” unido a un equipo AutoChem II 2920.

Luego, la muestra se enfrió a 50 °C en un flujo de He (50 mL/min) y se dejó estabilizar durante 10 min. Posteriormente, se pasó un flujo de 50 mL/min de 5% H₂/Ar, elevando la temperatura a 900 °C (5°C/min) monitoreada simultáneamente por un detector de conductividad térmica (TCD). Estos análisis fueron realizados en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

3.4.8. Quimisorción de N₂O

Esta técnica fue implementada para evaluar la fracción de átomos de cobre expuestos y así, obtener la dispersión de cobre en la superficie del material. Inicialmente, unos 50 mg de muestra fueron reducidos con H₂ (50 mL/min) desde temperatura ambiente (TA) hasta 400 °C con una rampa de 5 °C/min por 120 min (**Etapa 1. Reducción, H₂ + CuO → Cu⁰ + H₂O**). Posteriormente, un flujo de He (50 mL/min) pasó por la muestra hasta la temperatura de 50 °C y se mantuvo durante 30 min. Luego, se realizó la oxidación selectiva de cobre a Cu₂O con una mezcla de 20% N₂O/Ar (20 mL/min) a 50 °C por 60 minutos (**Etapa 2. Oxidación selectiva, N₂O + 2Cu⁰_{superficie} → Cu₂O_{superficie} + N₂**). Posteriormente, se hizo fluir He (50

mL/min) para eliminar el N₂O remanente y para disminuir la temperatura a 35 °C que se mantuvo por 10 min. Por último, se redujo el Cu₂O con una mezcla de 5% H₂/Ar (50 mL/min) desde 35 hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min (**Etapa 3. TPR, Cu₂O_{superficie} + H₂ → 2Cu⁰_{superficie} + H₂O**) registrando la señal de respuesta por el TCD. Estos análisis fueron realizados utilizando un equipo AutoChem II 2920 localizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

El cobre superficial se determinó considerando la estequiometría de N₂O/Cu=0.5 mol N₂O/mol Cu⁰ y la dispersión (D) se calculó utilizando la Ecuación 1 como la relación entre la cantidad de cobre superficial (Cu_{superficie}), determinada por quimisorción de N₂O, y el contenido total de cobre (Cu_{total}), determinado por el análisis de TPR-H₂.

$$D = \left(\frac{\text{Cu}_{\text{superficie}} (\mu\text{mol/g}_{\text{cat}})}{\text{Cu}_{\text{total}} (\mu\text{mol/g}_{\text{cat}})} \right) \times 100\% \quad (\text{Ec. 1})$$

3.4.9. Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃)

Una muestra de aproximadamente 50 mg se cargó en un reactor de cuarzo y se adaptó a un equipo Micromeritics AutoChem II 2920. La muestra fue reducida con un flujo de 50 mL/min de H₂ hasta 400 °C (5 °C/min) por 120 min. Luego, la temperatura del reactor se disminuyó a 40 °C bajo un flujo de Ar (20 mL/min). Posteriormente, se utilizó un caudal de 20 mL/min de NH₃ para saturar la superficie de la muestra durante un período de 10 minutos a 40 °C. Luego, el NH₃ fisisorbido se eliminó mediante un flujo de Ar (20 mL/min) hasta 75 °C (5 °C/min). Finalmente, la muestra se calentó desde 75 a 900 °C (5 °C/min) en flujo de Ar (20 mL/min) y se midió el NH₃ desorbido en un detector TCD. Con los datos obtenidos, se construyó el gráfico de la cantidad de NH₃ desorbido (en u.a.) en función de la temperatura (en °C) y a partir de estos, fue posible evaluar la cantidad total de los centros ácidos. Estos análisis fueron realizados en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

3.4.10. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Los espectros FT-IR de los materiales se registraron en un rango de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ empleando un espectrómetro de infrarrojo con

transformada de Fourier marca Nicolet Nexus usando el método de los discos compactos de KBr. Estos análisis fueron realizados en la Dirección de Servicio y Asistencia Tecnológica (SAT) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

3.4.11. Espectroscopia Infrarroja con sonda de piridina

El número de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) de los materiales se determinó mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) *in situ* con piridina adsorbida utilizando una celda de transmisión con ventanas de CaF₂ en un espectrómetro Bruker (Vertex 70) equipado con un detector MCT. El fondo se llevó a cabo a 150 °C bajo atmósfera de Ar (100 mL/min) después de 30 minutos de calentamiento. Para los análisis, se pretrató un disco autoportante de muestra de 12 mm a 350 °C en atmósfera de Ar (100 mL/min) durante 60 min. Luego, el sistema se enfrió a 150 °C y se inyectó vapor de piridina hasta que la muestra estuvo completamente saturada. El exceso de piridina adsorbida físicamente se purgó con Ar (100 mL/min). Los espectros FT-IR se recogieron a 150 °C con una resolución de 4 cm⁻¹ en la región de 4000 a 1200 cm⁻¹. Se restaron los espectros de las

muestras sin y con piridina adsorbida. Estos experimentos fueron realizados en colaboración con el Departamento de Ingeniería Química de la Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, Brasil. Los materiales que se caracterizaron por el protocolo experimental previamente descrito consideran aquellos mostrados en los Capítulos 4 y 5.

Por otra parte, la caracterización de los materiales presentados en el Capítulo 6 por adsorción de piridina seguida de espectroscopía IR se llevaron a cabo en un espectrómetro FT-IR Thermo-Nicolet 8700 con un detector MCT. Para cada espectro, se registraron 64 scans con una resolución de 4 cm^{-1} . La muestra se presionó formando un disco autoportante de 12 mm y luego se montó en una cámara de vacío con ventanas de ZnSe. La activación del disco del material se realizó a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) con una presión $<10^{-6}$ mbar durante 2 h, y se tomó un espectro del fondo después de bajar la temperatura a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego, se introdujo vapor de piridina en la cámara a una presión parcial de 0.1 mbar y este proceso fue repetido hasta que no hubo cambio apreciable de la presión (0.1 mbar), manteniéndose por 30 min. Posteriormente, el espectro de adsorción de piridina adsorbida se registró después de que la cámara se evacuó durante 30 minutos a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para

evaluar la desorción de la piridina, se inició un programa térmico que subía a una temperatura dada, se mantenía 30 minutos y luego bajaba a 150 °C, donde se registraba el espectro. Estas temperaturas fueron 250, 350 y 450 °C. Estos análisis fueron realizados en colaboración con la Escuela de Ingeniería Química y Biomolecular del Georgia Institute of Technology, USA.

La cuantificación de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted se determinó en función del área integrada de los picos de la piridina coordinada y el ion piridinio alrededor de 1450 y 1545 cm^{-1} , respectivamente, mediante la ecuación de Lambert-Beer (Ec. 2):

$$A_i = \frac{\varepsilon_i W C_i}{S} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde A_i (cm^{-1}), ε_i ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$), W (mg), C_i ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) y S (cm^2) son la absorbancia integrada, el coeficiente de extinción molar integrado, la masa de la muestra, la concentración de la especie i y el área del disco de la muestra, respectivamente. Los valores de ε_i para el ion piridinio unido a los sitios Brønsted y la piridina coordinada a los sitios de Lewis fueron $\varepsilon_{\text{B,py}}$ (1545 cm^{-1}) = $1.23 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ y $\varepsilon_{\text{L,py}}$ (1450 cm^{-1}) = $1.73 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, respectivamente [121].

3.4.12. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

Los análisis por espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (DRS UV-Vis) se realizaron en un espectrómetro Thermo Scientific (modelo Evolution 300) equipado con un accesorio de reflexión difusa Harrick (Praying Mantis), en colaboración con el Departamento de Ingeniería Química de la Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, Brasil. Los espectros se registraron en el rango de 190 a 1100 nm (resolución nominal de 1 nm), usando PTFE como referencia. Los resultados de reflectancia se convirtieron en absorbancia usando la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 3) [122].

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde $F(R)$, R , k y s son la función de Kubelka-Munk, la reflectancia, el coeficiente de absorción molar y el coeficiente de dispersión, respectivamente. Los valores de energía de borde (E_g) de las muestras se obtuvieron mediante la Ecuación 5, que es la relación entre las funciones de Kubelka-Munk (Ec. 3) y de Wood-Tauc (Ec. 4) [123, 124].

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Ec. 4})$$

$$[F(R)h\nu]^2 = C_1(h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 5})$$

En la función Wood-Tauc, α es el coeficiente de absorción lineal de la muestra, $h\nu$ es la energía del fotón, C_1 es una constante proporcional y n es una constante asociada con diferentes tipos de transiciones electrónicas. Para las muestras de este estudio se consideraron transiciones directas, por lo que $n = 1/2$. Los valores de energía de borde (E_g) fueron estimados por extrapolación lineal del gráfico $[F(R)h\nu]^2$ en función de $h\nu$.

3.4.13. Oxidación a temperatura programada (TPO)

Previo a la oxidación a temperatura programada (TPO, por sus siglas en inglés), los catalizadores post-reacción recuperados se centrifugaron, se lavaron con agua desionizada para eliminar las especies adsorbidas físicamente en la superficie, se secaron a 80 °C durante 24 h y se almacenaron en un desecador. Para cada análisis, se pesaron aproximadamente 50 mg de la muestra y se colocaron en un tubo de cuarzo en forma de “U” que fue adaptado a un equipo AutoChem II 2920. Luego, la muestra se calentó desde

TA hasta 70 °C (5 °C/min) durante 30 min. Posteriormente, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. Luego de esto, un flujo de 10% O₂/He de 50 mL/min pasó por la muestra a TA, se esperó hasta alcanzar una línea base estable y finalmente, se aumentó la temperatura de la muestra a 900 °C (5 °C/min) siguiendo la cantidad de CO₂ desorbido usando un TCD. Estos análisis fueron realizados en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

3.5. Determinación de la actividad catalítica

3.5.1. Activación de los catalizadores de cobre

Previo a cualquiera de los ensayos catalíticos, los catalizadores fueron reducidos en un reactor de cuarzo con un flujo de H₂ de 20 mL/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min por 4 horas. Al finalizar la activación, el catalizador se transportó rápidamente al reactor batch.

3.5.2. Sistema catalítico de la reacción de deshidratación de glicerol

La deshidratación del glicerol fue estudiada en un reactor compacto Parr 5500 de 600 mL de capacidad, adaptado a un controlador Parr 4848, que contenía 60 g de una solución de glicerol al 80% m/m en agua. Para la realización de los ensayos de adecuación de las condiciones experimentales de reacción, se empleó un catalizador de referencia Cu/ZrO₂, cuya caracterización ha sido reportada [[125](#), [126](#)]. Se evaluó el efecto de diferentes masas (50, 200, 250, 300 y 400 mg) del catalizador Cu/ZrO₂ en la conversión del glicerol. Se introdujo la masa del catalizador de cobre reducido en la solución acuosa de glicerol ya alimentada en el interior del reactor. A continuación, el reactor se cerró y se purgó con N₂ para asegurar una atmósfera inerte. El reactor se calentó a 220 °C, permitiendo alcanzar una presión autógena y se utilizó N₂ adicional para lograr una presión de trabajo constante de 20 bar. La mezcla se agitó a 800 rpm durante 6 h tomando muestras a diferentes tiempos (30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos). De los ensayos de adecuación del sistema de reacción, se tomó la masa de 250 mg de catalizador (relación másica de glicerol/Cu = 3840, relación molar de glicerol/Cu = 2650) para los ensayos referentes a la etapa de deshidratación del glicerol con los catalizadores de

cobre soportados en los sistemas de SBA-15 y Zr-SBA-15 siguiendo el mismo protocolo ya descrito, tomando muestras a los tiempos de 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos.

El consumo de glicerol se analizó en un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) YL9100 equipado con una columna ICsep ICE-COREGEL 87H3 y detectores DAD y RID mediante un método isotérmico a 40 °C con un tiempo de ejecución de 20 min. La fase móvil usada fue una solución acuosa de H₂SO₄ 5 mM (0.6 ml/min). Para medir el progreso de la reacción, se calculó la conversión de glicerol (X (%)) según la Ecuación 6, donde C_{gl}^0 y C_{gl}^t son las concentraciones de glicerol (expresadas en % m/m), inicial y a un tiempo t dado, respectivamente.

$$X (\%) = \frac{C_{gl}^0 - C_{gl}^t}{C_{gl}^0} \times 100 \quad (\text{Ec. 6})$$

Además, los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases autosystem Perkin Elmer modelo XL equipado con un detector FID y una columna capilar Nukol (30 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y un espacio de film de 0.5 μm), con He como gas portador. La rampa de temperatura utilizada siguió estos pasos: (a) 40 °C (0 min); (b) rampa de 1

°C/min de 40 a 50 °C durante 6 min; (c) rampa de 5 °C/min de 50 a 160 °C, manteniendo esta temperatura durante 0 min; y (d) rampa de 10 °C/min de 160 a 200 °C durante 18 min, dando un tiempo de ejecución total de 60 min.

La selectividad del producto i (S_i (%)) y el rendimiento (Y_i) de los productos principales se calcularon con base en las Ecuaciones 7 y 8, donde A_i es el área debajo de la curva determinada para el producto i y la sumatoria de A_j considera el área del producto j , donde j toma tantos valores como productos fueron identificados y no identificados por cromatografía gaseosa.

$$S_i (\%) = \frac{A_i}{\sum_1^{\infty} A_j} \times 100\% \quad (\text{Ec. 7})$$

$$Y_i(\%) = \frac{S_i \times X}{100\%} \quad (\text{Ec. 8})$$

Por otra parte, la actividad catalítica fue expresada en términos de velocidad de reacción inicial específica, la cual se determinó a partir de la curva de conversión de glicerol en función del tiempo de reacción, con los datos adquiridos durante los primeros 120 minutos de reacción garantizando un comportamiento lineal por medio de la Ecuación 9, donde r^0 es la velocidad de reacción inicial específica ($\text{mol}_{gl}/\text{g}_{cat} \cdot \text{min}$), n_{gl}^0 es el número inicial de

moles de glicerol, b es la pendiente (%/min) obtenida del ajuste lineal de los primeros puntos de la curva y m_{cat} es la masa del catalizador (g).

$$r^0 = \frac{n_{gl}^0 \times b}{100\% \times m_{cat}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Además, se determinó la constante cinética mediante la Ecuación 10 graficando $-\ln |1-(X/100\%)|$ vs tiempo de reacción (t), siguiendo un comportamiento cinético de primer orden, donde X es la conversión, y la pendiente de este gráfico lineal es equivalente a la constante cinética (k). La derivación de la expresión presentada en la Ecuación 10 se desarrolla en la Sección A1 de los Anexos.

$$-\ln \left| 1 - \frac{X}{100\%} \right| = kt \quad (\text{Ec. 10})$$

Por otro lado, se procedió a determinar la velocidad inicial de formación (r_f) de los principales productos i normalizada por la masa de catalizador (m_{cat} , g) a partir de la pendiente (b , mol_{*i*}/min) obtenida de la curva que representa los moles del producto i (n_i , mol) en función del tiempo de reacción (minutos) utilizando la siguiente Ecuación:

$$r_{f,i} = \frac{b}{m_{cat}} \quad (\text{Ec. 11})$$

El criterio de Weisz-Prater (C_{WP}) ha demostrado que, en el caso de una reacción de primer orden, debe ser menor que 1 para que el efecto de transferencia de masa interno no sea significativo en la reacción. Para cuando se tiene que el $C_{WP} < 1$, la velocidad de reacción observada no se encuentra limitada por difusión intra-partícula. Para evaluar estas limitaciones difusionales en el proceso de deshidratación del glicerol, se utilizó la Ecuación 11 [127].

$$C_{WP} = \frac{-r_{obs}\rho_{cat}R^2}{D_e C_{s,gl}} < 1 \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde r_{obs} es la velocidad observada (expresada en mol_{gl}/g_{cat}·s), ρ_{cat} es la densidad del catalizador (5.68 g/cm³), R es el radio promedio de la partícula del catalizador (0.0025 cm), $C_{s,gl}$ es la concentración del glicerol en la superficie de la partícula del catalizador (en mol/cm³) y D_e es la difusividad efectiva (4.72x10⁻⁴ cm²/s), definida por la Ecuación 12.

$$D_e = \frac{D_{AB}\varphi\sigma}{\tau} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde φ es la porosidad (0.42), σ es el factor de constricción (0.8), τ es la tortuosidad (3) y D_{AB} es la difusividad del glicerol (A) en agua (B), la cual fue calculada a partir de la Ecuación 13, donde ϕ es el parámetro de asociación para el agua (2.6), M_B es la masa molar del agua (18 g/mol), T es la temperatura de la reacción (493 K), μ_B es la viscosidad dinámica del agua (0.00089 Kg/m.s) y V_A es el volumen molar del glicerol (42 m³/mol) [[128](#), [129](#)].

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-13} \left[(\phi M_B)^{1/2} \frac{T}{\mu_B (V_A)^{0.6}} \right] \quad (\text{Ec. 13})$$

Por otra parte, el fenómeno de limitación externa fue evaluado utilizando el criterio de Mears (C_{Mears}), de acuerdo con la Ecuación 14 [[127](#)], donde r_{obs} es la velocidad observada (expresada en mol_{gl}/g_{cat}.s), $\rho_{b,gl}$ es la densidad del glicerol al 80% m/m (1.2 g/cm³), R es el radio promedio de la partícula del catalizador (0.0025 cm), n es el orden de la reacción (1), $C_{b,gl}$ es la concentración del glicerol en la solución (expresada en mol/cm³) y K_c es el coeficiente de transferencia de masa glicerol agua (m/s), definido por la

Ecuación 15, donde S_h es el número de Sherwood, D_{AB} es la difusividad del glicerol en agua ($4.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) y d_p es el diámetro promedio de la partícula del catalizador.

$$C_{Mears} = \frac{-r_{obs} \rho_{b,gl} R \times n}{K_C C_{b,gl}} < 0.15 \quad (\text{Ec. 14})$$

$$K_C = \frac{S_h D_{AB}}{d_p} \quad (\text{Ec. 15})$$

El número de Sherwood (S_h) es a su vez definido por la Ecuación 16, donde Re es el número de Reynolds y Sc es el número de Schmidt.

$$S_h = 2 + 0.6 * Re^{0.5} Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 16})$$

El número de Reynolds se define por la Ecuación 17, donde N es la rotación del agitador (13.33 s^{-1}), D es el diámetro del agitador (0.01 m), ρ es la densidad del agua (813 kg/m^3) y μ es la viscosidad del agua (0.00089 Kg/m.s); mientras que el número de Schmidt está definido por la Ecuación 18, donde ν es la viscosidad cinemática del agua ($0.00136 \text{ cm}^2/\text{s}$) y D_{AB} es la difusividad del glicerol en agua ($4.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$), previamente definida con el criterio de Weisz-Prater.

$$Re = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$Sc = \frac{v}{D_{AB}} \quad (\text{Ec. 18})$$

3.5.3. Sistema catalítico de la reacción de oxidación de hidroxiacetona

La oxidación de la hidroxiacetona (HA) se estudió en un reactor Parr 4760 de 500 mL de capacidad, adaptado a un controlador Parr 4838. En la instancia de acondicionamiento y adecuación de la reacción, se utilizó un catalizador de referencia de 5% de cobre soportado en ZrO_2 (Cu/ZrO_2) preparado por el método de impregnación incipiente disolviendo la cantidad requerida de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ en una cantidad mínima de agua, cuya síntesis y caracterización es presentada en la literatura [125]. Se evaluaron diversas condiciones experimentales de reacción, que incluyeron los efectos de temperatura, de concentración de HA y de la relación de reactivo/catalizador, representada por la relación de moles de hidroxiacetona (reactivo) sobre los moles de cobre (presentes en el catalizador). Se dispusieron de 60-120 g de una solución acuosa de hidroxiacetona 0.5-10% m/m en el reactor Parr y

luego se introdujeron 250 mg del catalizador Cu/ZrO₂, previamente reducido con flujo de 20 mL/min de H₂ desde temperatura ambiente hasta 400 °C (5 °C/min) por 4 h. El reactor se cerró, se purgó dos veces con una mezcla de 5% O₂/N₂ y se calentó a 90-150 °C, donde se alcanzó una presión autógena para luego dosificar la mezcla 5% O₂/N₂ hasta alcanzar la presión constante de trabajo de 20 bar. La mezcla se agitó a 650 rpm durante 360 min tomando muestras a diferentes tiempos (30, 60, 90, 120, 180, 240 y 360 minutos).

En otros ensayos, usando los catalizadores de cobre soportados sobre sistemas mesoporosos Zr-SBA-15 sin y con presencia de Sn, se siguió el mismo protocolo fijando las siguientes condiciones de reacción: 60 g de solución acuosa de hidroxiacetona 0.5% m/m (relación reactivo/catalizador: 21 molHA/molCu) a 120 °C.

La identificación y cuantificación de la hidroxiacetona y de los productos de reacción en función del tiempo de reacción se llevó a cabo en un equipo HPLC YL9100 equipado con una columna IC Sep ICE-COREGEL 87H3 y detectores DAD y RID. La fase móvil fue una solución acuosa de H₂SO₄ 5 mM con flujo volumétrico de 0.6 mL/min. El reactivo (HA) y los productos de reacción fueron cuantificados a partir de la construcción de curvas de

calibrado preparando soluciones de concentraciones conocidas disolviendo los compuestos químicos comerciales en agua desionizada (18.2 MΩ/cm a 25 °C). Para medir el progreso de la reacción, los parámetros de la conversión de HA (X_{HA} (%)), así como la selectividad (S_i (%)) y el rendimiento de un producto i dado (Y_i (%)) fueron calculados de la siguiente manera:

$$X_{HA} (\%) = \frac{n_{HA}^0 - n_{HA}^t}{n_{HA}^0} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 19})$$

$$S_i (\%) = \frac{n_i^t}{n_{HA}^0 - n_{HA}^t} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 20})$$

$$Y_i (\%) = \frac{X \times S_i}{100 \%} \quad (\text{Ec. 21})$$

3.6. Esquema de trabajo

La Figura 3.1 muestra un esquema para describir la metodología efectuada en la realización de la parte experimental de esta tesis doctoral. El esquema se divide en 3 recuadros de diferentes colores: amarillo, azul y rojo. Cada uno de estos recuadros corresponde a la descripción de la metodología de cada uno de los **3 Objetivos Específicos (OE)**.

OE 1 (recuadro amarillo): Inicialmente, se consideró la preparación de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 por co-condensación empleando los enfoques de síntesis directa (método A) y de ajuste de pH (métodos B y C). Los soportes fueron caracterizados por las diversas técnicas que se muestran en el esquema para evaluar diversas propiedades de los soportes preparados. Estos resultados serán presentados en el Capítulo 4.

OE 2 (recuadro azul): Para dar inicio, se procedió a escoger la serie de soportes de acuerdo al enfoque de preparación. En este caso, se escogió el enfoque de ajuste de pH (métodos B y C). Luego, los soportes preparados por ajuste de pH fueron impregnados con cobre para obtener los catalizadores de cobre respectivos. Estos catalizadores fueron caracterizados por distintas técnicas y también fueron evaluados catalíticamente en la reacción de

deshidratación de glicerol. Los resultados que corresponden a este apartado serán presentados en el Capítulo 5.

OE 3 (recuadro rojo): Este objetivo inicialmente se abordó con la preparación de dos soportes Zr-SBA-15 (relación Si/Zr=10) con incorporación de estaño (0.25%) por dos métodos: co-condensación e impregnación. Estos dos soportes más el soporte de Zr-SBA-15 (Si/Zr=10) sin estaño fueron impregnados con cobre. Los catalizadores resultantes fueron evaluados por diferentes técnicas de caracterización y en la reacción catalítica de la oxidación de hidroxiacetona. Los resultados de este tópico serán presentados en el Capítulo 6.

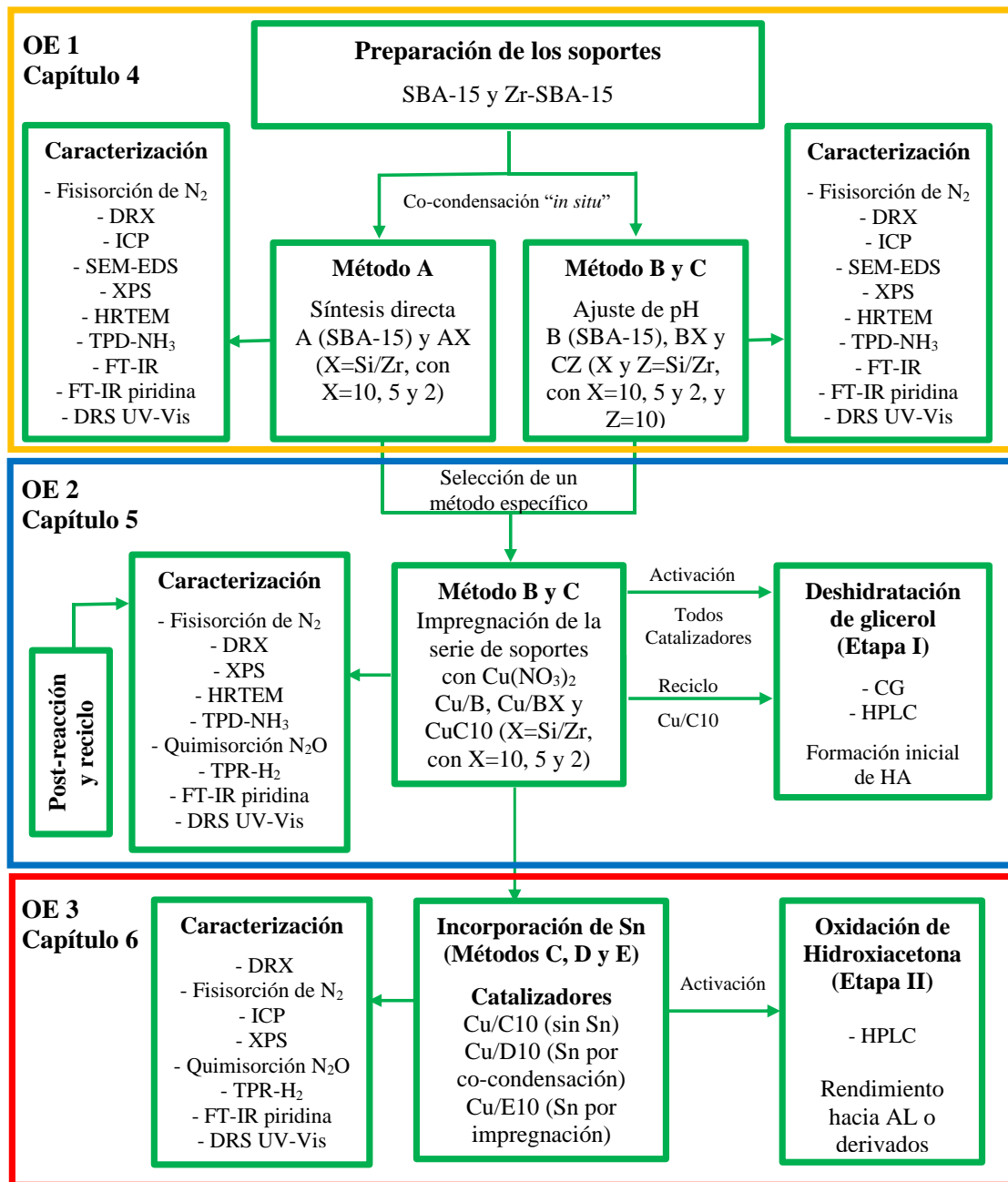


Figura 3.1. Resumen esquemático de la metodología propuesta para el proyecto de investigación.

CAPÍTULO 4. COMPARACIÓN DE LA PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES SBA-15 Y Zr-SBA-15 POR LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS DIRECTA Y AJUSTE DE pH.

Para evaluar el **Objetivo Específico 1 (OE 1)** de esta tesis doctoral, se procedió a comparar un conjunto de propiedades como resultado de la preparación y caracterización de los soportes mesoporosos SBA-15 y Zr-SBA-15 (con relaciones nominales de Si/Zr igual a 10, 5 y 2) utilizando los enfoques metodológicos por síntesis directa (método A) y por ajuste de pH (método B). Los resultados de las diferentes técnicas de caracterización se presentarán en la **Sección 4.1**. Luego, se introducirá un apartado que incluye la caracterización de un soporte de Zr-SBA-15 (denotado como C10 con relación nominal Si/Zr igual a 10) preparado por ajuste de pH, pero al que fue realizado una modificación en el orden de adición de las especies de Si y de Zr en su preparación. La caracterización del soporte C10 (Zr-SBA-15-C10) por un par de técnicas y su comparación con los soportes B (SBA-15-B) y B10 (Zr-SBA-15-B10) se presentará en la **Sección 4.2**. Finalmente, se presentará la discusión de los resultados en la **Sección 4.3**.

4.1. Síntesis y caracterización de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 por síntesis directa (método A) y ajuste de pH (método B)

4.1.1. Rendimiento sintético y análisis elemental de los soportes

La Tabla 4.1 muestra el rendimiento sintético de ambas series de soportes, observándose valores más bajos para los preparados por ajuste de pH. Esto último puede estar asociado con la disolución de especies de Si y de Zr debido al proceso de regulación de pH y al tratamiento hidrotérmal adicional. Los valores de composición química encontrados por ICP, EDS y XPS para las muestras preparadas se muestran en la Tabla A1 (Ver Anexos). Sin embargo, y con fines prácticos, los resultados del análisis elemental obtenidos por estas técnicas se representaron en función de la relación Si/Zr y se indican en la Tabla 4.1. Se observa una disminución en la relación de Si/Zr a medida que el contenido de Zr aumenta en la preparación sintética, utilizando ambos métodos. Estos valores determinados de relación Si/Zr mantienen una proporcionalidad con el valor nominal fijado en el gel de partida. Además, se observa que la técnica XPS reveló valores más bajos de relación Si/Zr con respecto a las técnicas de ICP y EDS, lo cual sugiere más contenido de especies de zirconio superficial que en bulk. Finalmente, los valores de la

relación Si/Zr determinados para la serie de soportes mediante el enfoque de ajuste de pH muestran una mejor concordancia con los valores nominales del gel sintético de partida.

Tabla 4.1. Rendimiento y análisis elemental de los materiales preparados mediante síntesis directa (método A) y ajuste de pH (método B).

Enfoque	Soporte	Rendimiento (%)	Si/Zr (gel)	Si/Zr (ICP)	Si/Zr (EDS)	Si/Zr (XPS)
Síntesis directa (Método A)	A	99.8	∞	_a	_a	_a
	A10	89.4	10	15.2	17.4	11.3
	A5	93.9	5	6.2	6.6	4.3
	A2	86.7	2	2.1	4.1	3.1
Ajuste de pH (Método B)	B	85.7	∞	_a	_a	_a
	B10	85.1	10	9.6	10.5	6.6
	B5	86.5	5	5.0	5.5	4.5
	B2	70.7	2	3.7	3.5	3.4

^a No aplica

4.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas obtenidas por el análisis de fisisorción de N_2 para los soportes preparados se muestran en la Figura 4.1a y b. La presencia de un ciclo de histéresis en todas las isothermas indica un comportamiento tipo IV, lo que significa que los materiales son mesoporosos [130]. Sin embargo, los ciclos de histéresis muestran diferencias cuando se comparan los enfoques sintéticos. Esta diferencia es un resultado interesante debido a la modificación de la morfología porosa por la presencia del zirconio. Los soportes obtenidos por el enfoque de síntesis directa (Fig. 4.1a) presentan ciclos de histéresis H2(a), caracterizados por una disminución en la rama de desorción con una pendiente más pronunciada con respecto a la rama de adsorción. La presencia de poros en forma de botella, que pueden bloquearse, está relacionada con este tipo de histéresis, y con ello se puede generar una percolación en un rango estrecho de poros o una evaporación inducida por cavitación [131]. Además, la distribución del tamaño de los poros sugiere poros entre 5.2 y 2.7 nm (Fig. 4.1c), sugiriendo una tendencia decreciente proporcional a la relación Si/Zr.

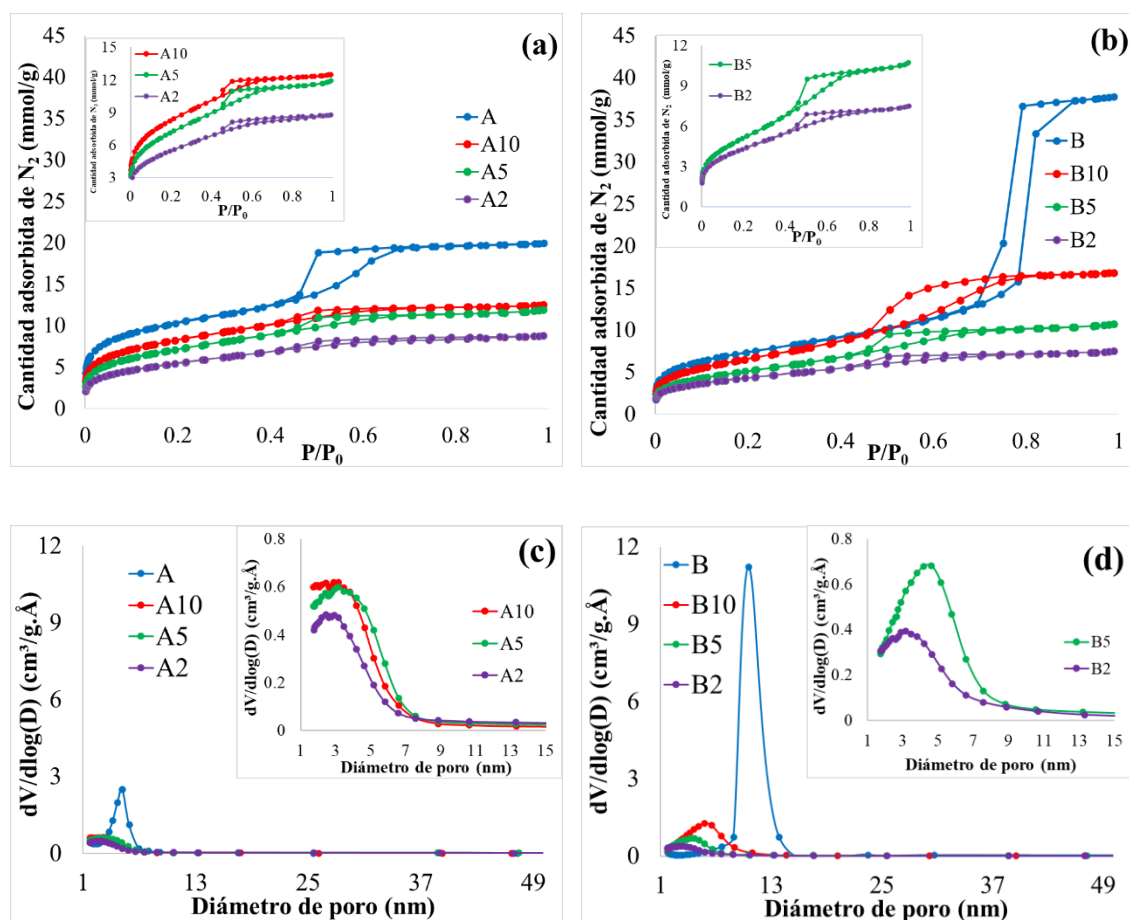


Figura 4.1. Isothermas de fisisorción de N_2 y distribución de tamaño de poro para los materiales preparados mediante métodos de ((a) y (c)) síntesis directa y ((b) y (d)) ajuste de pH.

Por otro lado, los materiales sintetizados por ajuste de pH muestran diferentes tipos de ciclos de histéresis (Fig. 4.1b). En primer lugar, el soporte B exhibe un ciclo de histéresis H1 que muestra ramas de adsorción-desorción paralelas

entre 0.7 y 0.8 de presión relativa. Asimismo, el soporte B10 exhibe una histéresis de tipo H2(b) con una distribución de tamaño de poros más amplia en relación con los materiales B5 y B2, que tienen histéresis H2(a). Mientras tanto, los tamaños de poro están entre 10.6 y 3.2 nm (Fig. 4.1d) mostrando la misma tendencia observada para la serie de materiales preparados por el método A. Estas observaciones demuestran que el ajuste del pH aumenta el tamaño de los poros en los materiales SBA-15 y Zr-SBA-15. Por otra parte, los valores de área superficial BET y volumen de poros son típicos para materiales mesoporosos y muestran una tendencia decreciente a medida que se incorpora un mayor contenido de Zr en los soportes, independientemente del método de preparación (Tabla 4.2). En cuanto al área superficial BET, se observa que los materiales preparados por el método de síntesis directa muestran valores superiores que los de ajuste de pH. Por el contrario, los valores más altos de volumen de poros se obtuvieron para la serie de materiales preparados mediante ajuste de pH.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los soportes preparados mediante síntesis directa y ajuste de pH.

Enfoque	Muestra	Área superficial BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro (nm)
Síntesis directa (Método A)	A	836	0.69	5.2
	A10	672	0.43	3.2
	A5	582	0.41	3.2
	A2	445	0.30	2.7
Ajuste de pH (Método B)	B	598	1.31	10.6
	B10	536	0.57	5.8
	B5	417	0.36	4.4
	B2	351	0.25	3.2

Un comportamiento interesante es observado cuando comparamos los volúmenes de microporos de los soportes (Tabla A2). En primer lugar, observamos que existe una mayor contribución de microporosidad en los soportes preparados mediante síntesis directa. En segundo lugar, también notamos una tendencia decreciente de la microporosidad con un mayor

contenido de Zr en los soportes, es decir, cuando la relación Si/Zr disminuye. La principal variación en el enfoque metodológico entre las series de los soportes fue el ajuste a un pH neutro de la mezcla resultante después de 48 h del tratamiento hidrotermal en condiciones ácidas. Una vez que el pH de los soportes fue ajustado, se trataron hidrotermalmente durante otras 48 h a 60 °C. El grado de microporosidad del material SBA-15 está influenciado por la hidrofiliidad del bloque de óxido de etileno del surfactante en el volumen de la pared de los poros del silicato [132, 133]. El surfactante es el copolímero tribloque Pluronic 123 (PEO-PPO-PEO), donde EO y PO son los monómeros de los óxidos de etileno y propileno, respectivamente. El grado de microporosidad de la pared de los poros de la SBA-15 depende en gran medida del pH de la solución de síntesis. Se reveló que la hidrofiliidad del bloque EO está controlada por el grado de protonación. La hidrofiliidad disminuye con un aumento del pH; además, una parte de la cadena hidrófila de EO se vuelve hidrófoba y la microporosidad del material SBA-15 disminuye [134, 135]. Estos resultados parciales muestran que el cambio de pH en el tratamiento sintético genera diferentes características de porosidad en los soportes preparados tanto en ausencia como en presencia de zirconio.

4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los materiales mesoporosos a base de silicio tipo SBA-15 (muestras A y B) tienen una estructura mesoporosa (Fig. 4.2a y b). La morfología de la muestra A presenta una mesoporosidad de corto alcance, es decir, la estructura está ordenada en varios dominios en la misma partícula. La imagen de la Transformada de Fourier (FT) insertada en la Figura 4.2a muestra los espaciamientos característicos del plano (100) del material SBA-15. Por el contrario, la estructura mesoporosa de la muestra B está perfectamente definida con un orden de largo alcance (Fig. 4.2b). La imagen FT mostrada en la Figura 4.2b exhibe puntos claros correspondientes a los espaciamientos (100) de la estructura SBA-15.

La Figura 4.2c y d muestran la morfología de las muestras preparadas con una relación Si/Zr de 10. La muestra A10 indica mesoporosidad con partículas que muestran diferentes dominios mesoporosos (Fig. 4.2c), mientras que mesoporosidad de largo alcance es observada en la muestra B10 (Fig. 4.2d). La imagen FT insertada en la Figura 4.2d muestra manchas correspondientes a los planos cristalográficos (100), característicos de la

estructura mesoporosa SBA-15 en la muestra B10. Se puede concluir que el enfoque de ajuste del pH influye en la morfología y microestructura de las muestras SBA-15 y Zr-SBA-15.

La morfología de las muestras A2 y B2 es diferente a las descripciones anteriores (Fig. 4.2e y f). En estas muestras la mesoporosidad es menos evidente sin un orden estructural; es decir, no se reconocen los canales ordenados, incluso en el rango de corto alcance. Aparentemente, la estructura característica de SBA-15 ha desaparecido. Parece que la incorporación de grandes cantidades de zirconio evita la formación de estructuras mesoporosas ordenadas.

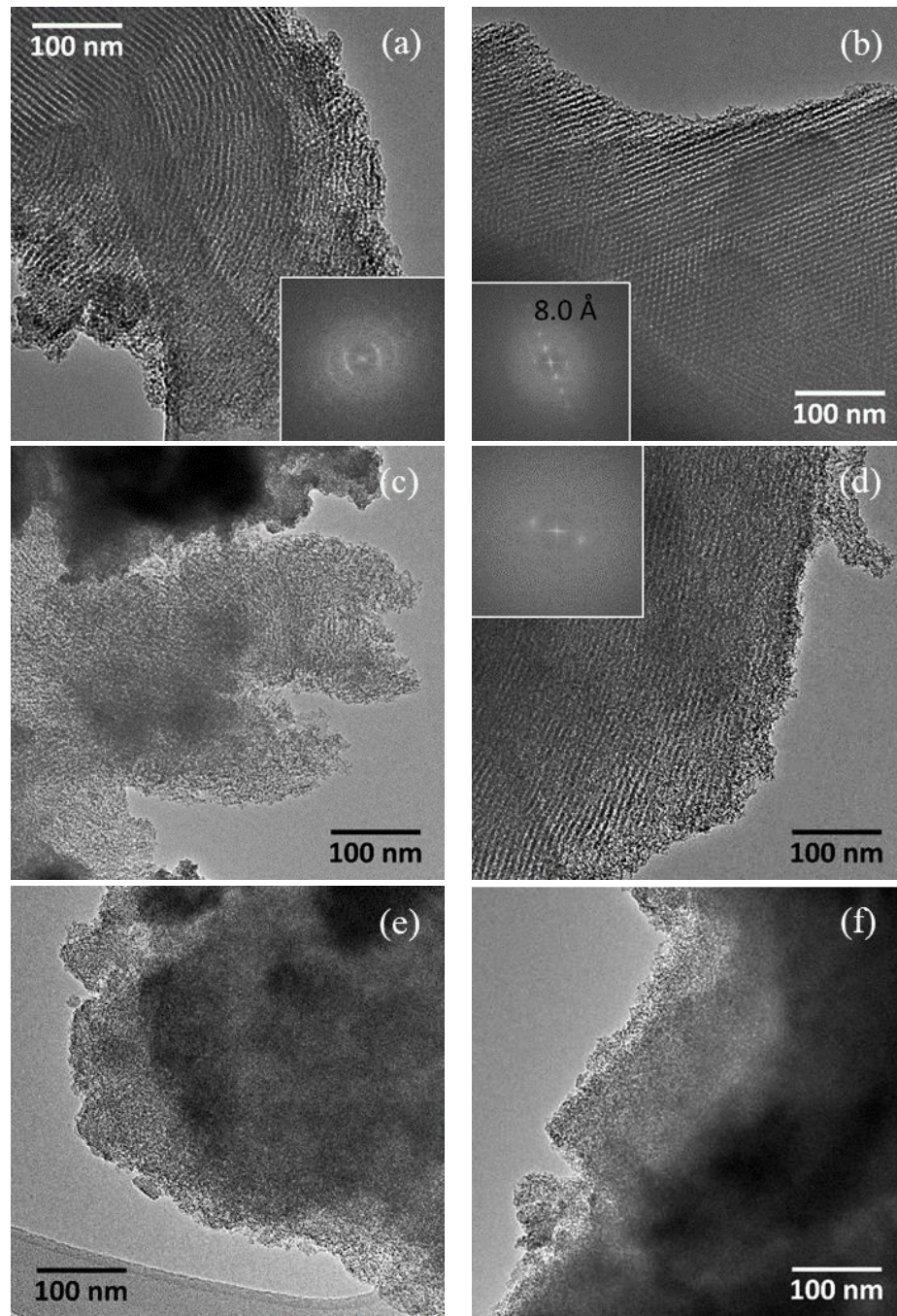


Figura 4.2. Imágenes HRTEM para las muestras preparadas por los enfoques de síntesis directa (muestras **(a)** A, **(c)**, A10 y **(e)** A2) y de ajuste de pH (muestras **(b)** B, **(d)** B10 y **(f)** B2).

4.1.4. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

La Figura 4.3 muestra los difractogramas de ángulos bajos y convencionales de los materiales preparados por síntesis directa y de ajuste de pH. La comparación de los difractogramas de ángulos bajos de los soportes A y B (Fig. 4.3a y b) indica que ambos presentan un pico intenso asociado al plano (100), característico de los materiales mesoporosos tipo SBA-15. Sin embargo, el soporte B tiene un conjunto de picos adicionales ausentes en la muestra A. Estos picos adicionales se atribuyen a los planos cristalográficos (110) y (200) (Fig. 4.3b), que indican un mayor nivel en el orden de las redes porosas del material [136], tal como lo demuestran también los resultados de HRTEM. Por otro lado, la presencia creciente de zirconio en los materiales mesoporosos da como resultado que el pico de difracción del plano (100) disminuya en intensidad y se ensanche, produciendo estructuras con menos orden. Para los materiales con alto contenido de zirconio ($\text{Si/Zr} \leq 5$) se observan que los difractogramas a ángulos bajos no muestran picos de difracción [82-85] o no están bien definidos [81, 86]. Además, los picos de difracción en los difractogramas de la serie preparada por ajuste de pH muestran una mayor intensidad, lo cual indica un mejor orden estructural.

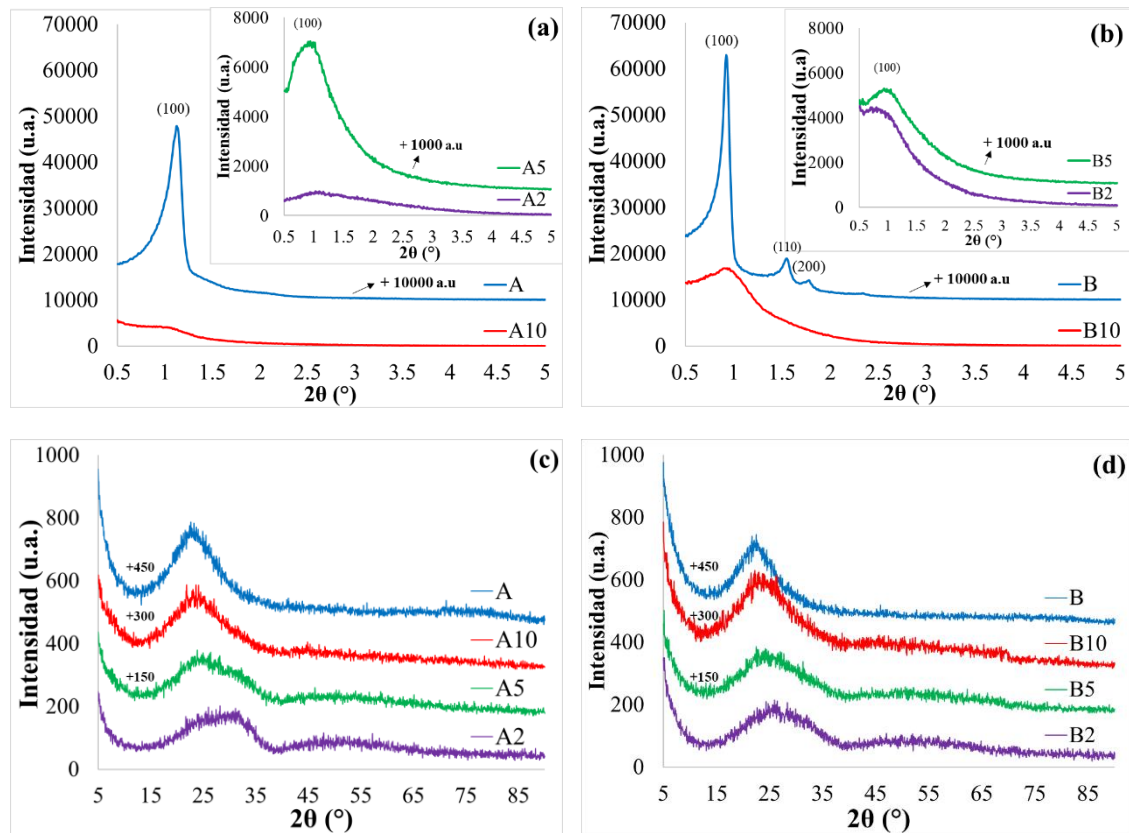


Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X en polvo de los materiales preparados mediante métodos por síntesis directa (ángulos **(a)** bajos y **(c)** convencionales) y por ajuste de pH (ángulos **(b)** bajos y **(d)** convencionales).

Los patrones de difracción a ángulos convencionales de todas las muestras muestran una señal amplia y centrada entre valores de 2θ aproximados de 15 a 40° (Fig. 4.3c y d). Este comportamiento se atribuye a las paredes de la sílice amorfa en materiales mesoporosos [136]. Además, la naturaleza amorfa

de los patrones de difracción de los materiales con presencia de zirconio es indicativa de una dispersión adecuada de las especies de zirconio. Los análisis de mapeo elemental por SEM a nivel microestructural mostrados en la Figuras A1 y A2 (Ver Anexos) corroboran la distribución uniforme de las especies de zirconio.

4.1.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Es bien conocido que los materiales a base de sílice exhiben un conjunto de señales características en la región infrarroja de 1250 a 700 cm^{-1} para los enlaces Si-O-Si [137]. Por lo tanto, las Figuras 4.4a y b muestran los espectros FT-IR de los materiales preparados, observando modos de vibración equivalentes para ambas series. En primer lugar, se distingue una señal intensa aproximadamente a 1078 cm^{-1} que es característica del estiramiento asimétrico de los enlaces externos del grupo Si-O-Si [138]. Es importante resaltar que en los soportes preparados por síntesis directa (Fig. 4.4a) no se observa variación en el número de onda del estiramiento indicado (fijo a 1078 cm^{-1}), pero en los soportes preparados por ajuste de pH sí hay tal variación. En la Figura 4.4b se percibe un ligero desplazamiento hacia

números de onda más bajos de este estiramiento asimétrico conforme hay un contenido de zirconio más alto (por ejemplo, desde 1088 cm^{-1} en el soporte B hasta 1072 cm^{-1} en el soporte B2). Este comportamiento podría explicarse por la sustitución de silicio (radio de 40 pm) por zirconio (radio de 59 pm), debido a que aumenta la distancia promedio del enlace Si-O en las paredes mesoporosas [139]. Junto con la banda ya descrita de los enlaces externos, se observa un hombro ubicado en un número de onda más alto relacionado con el estiramiento asimétrico interno de los enlaces Si-O-Si. Otra diferencia importante observada en los espectros es la presencia de la vibración Si-O-H (ubicada a 965 cm^{-1}) en los soportes A y B (muestras de SBA-15 silíceas), pero aparentemente ausente en las muestras con Zr. Sin embargo, se puede observar una especie de hombro alrededor de 980 cm^{-1} en los soportes con zirconio, lo que podría sugerir la presencia de especies de Si-O-Zr. Esta última señal, el estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Zr [140], estaría principalmente enmascarada por la fuerte señal del estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si explicando su forma particular. Teniendo en cuenta el aumento de los enlaces Si-O-Zr a medida que aumenta el contenido de zirconio en los materiales, podría justificarse la desaparición de la vibración

Si-O-H [141]. En un trabajo anterior [142], no se observó la señal Si-O-H para materiales con relaciones Si/Zr menores a 10.

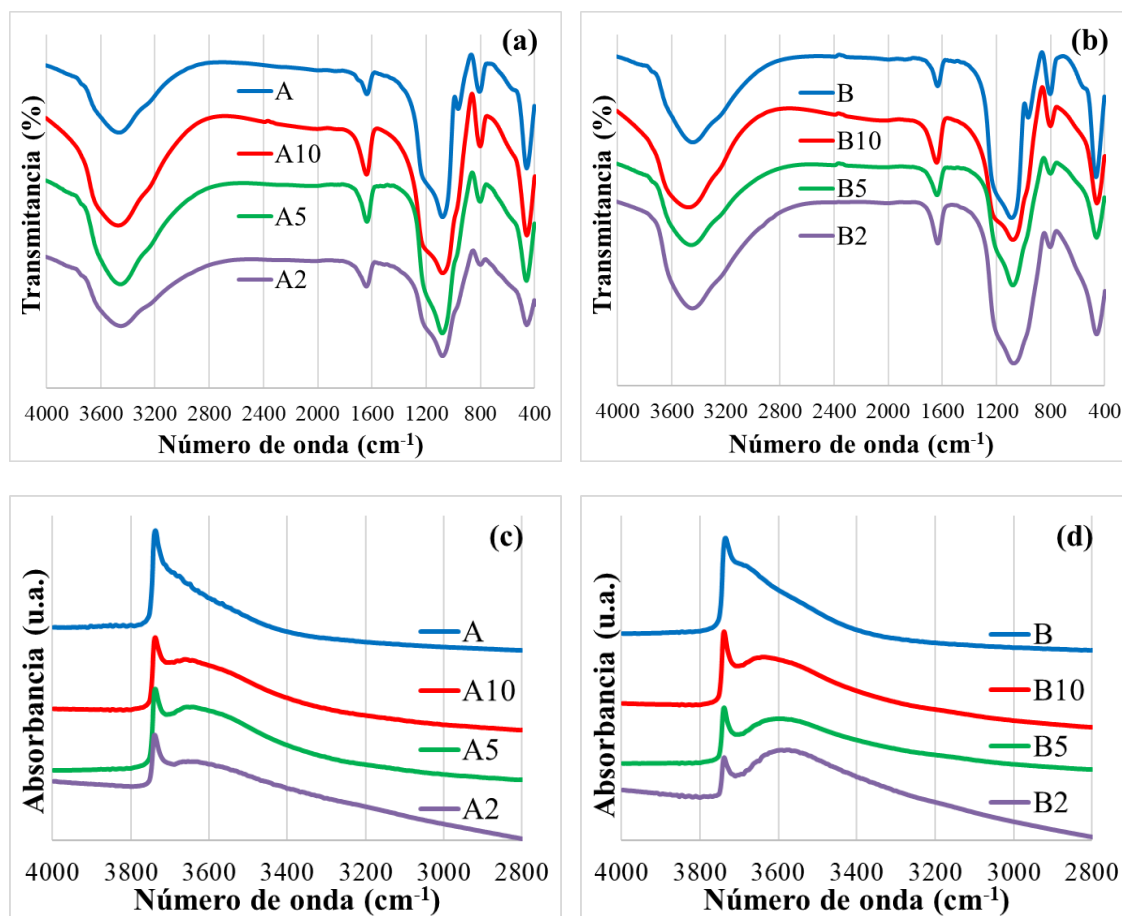


Figura 4.4. Espectros FT-IR de los materiales preparados mediante métodos por ((a) y (c)) síntesis directa y por ((b) y (d)) ajuste de pH.

Sin embargo, se observa la señal en forma de hombro para la vibración Si-O-Zr, tal como lo indican nuestros resultados. También, se observan dos bandas

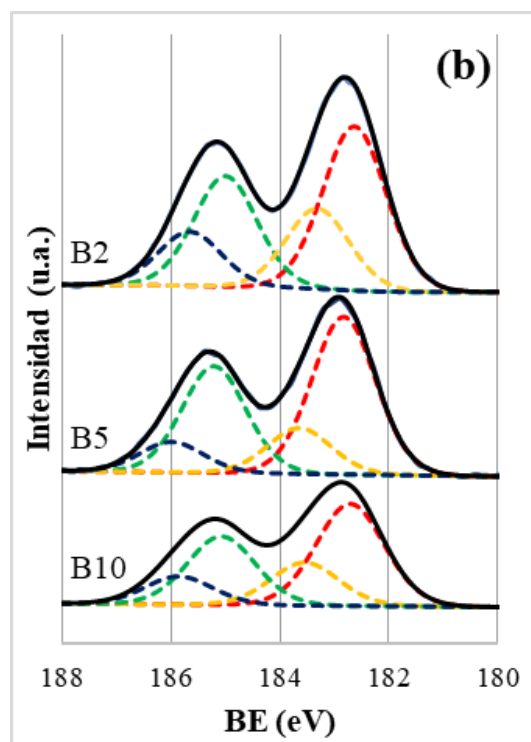
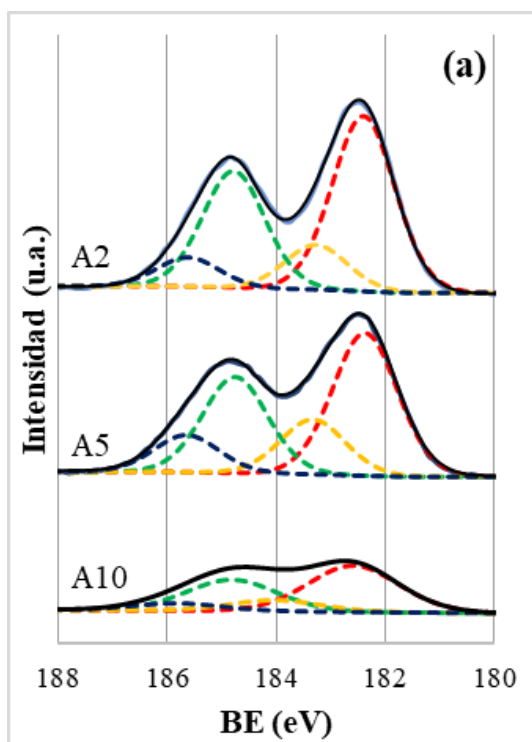
de los materiales mesoporosos que son atribuidas al estiramiento simétrico (800 cm^{-1}) y a la deformación (460 cm^{-1}) de los enlaces Si-O [137]. Además, no se encontraron señales en la región IR asociadas con otros enlaces de zirconio [143], lo que sugiere que el Zr está bien disperso en las matrices mesoporosas en concordancia con los resultados obtenidos por DRX.

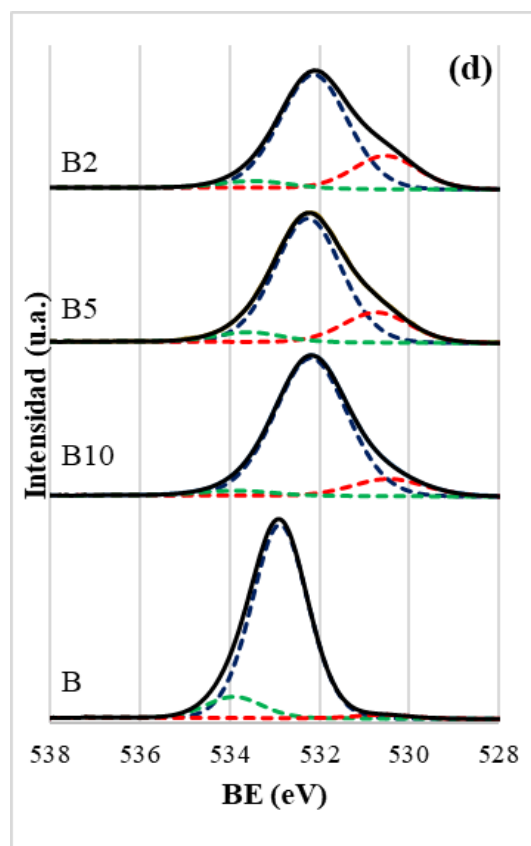
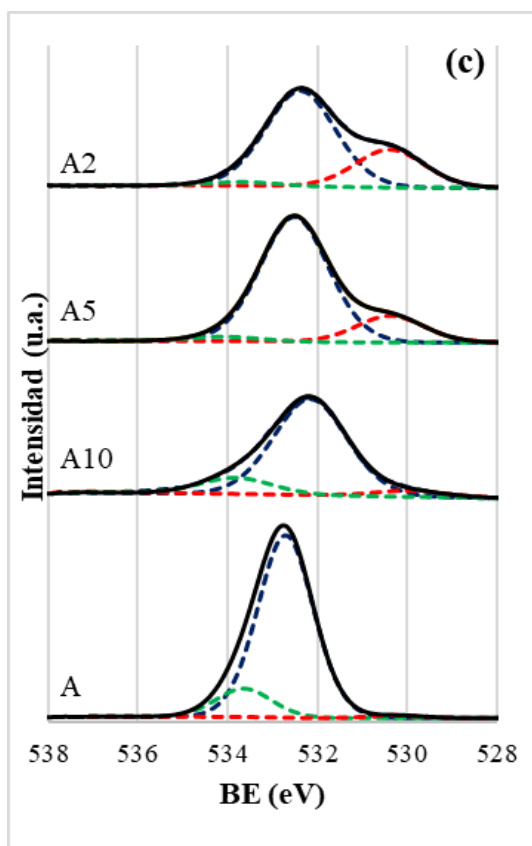
Por otro lado, es evidente la presencia de una banda ancha e intensa ($2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) correspondiente al estiramiento del enlace O-H. Asimismo, se observa una señal de intensidad media alrededor de 1638 cm^{-1} relacionada con la deformación del enlace O-H. Estas señales se atribuyen a la existencia de agua fisisorbida en los materiales, aunque también podrían estar relacionadas con especies de grupos silanoles. Para profundizar más en este último tópico, se muestra el espectro IR-TF registrado después del tratamiento térmico a 150 °C en flujo de Ar en la región de los estiramientos de hidroxilos de las series de soportes preparados por los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH (Fig. 4.4c y d). Todas las muestras presentan una señal aguda a 3739 cm^{-1} , relacionada con el estiramiento O-H de los grupos silanoles aislados, característica de los materiales a base de sílice [144, 145]. La intensidad de este modo de vibración disminuye proporcionalmente con

la relación Si/Zr en los materiales preparados por ambos enfoques. Esto sugiere un efecto sustractor de grupos silanoles por la incorporación de zirconio. En el soporte B se observa una pequeña banda en 3675 cm^{-1} , posiblemente atribuida a grupos silanoles unidos por enlaces de hidrógeno [146, 147], que aparentemente está ausente en el soporte A. Generalmente se observa que, con el aumento en el contenido de Zr en ambas series de materiales, esta señal se desplaza hacia números de onda más bajos y aumenta su intensidad y ensanchamiento. El cambio evidente en las características de la señal indicada sugiere que la presencia de Zr juega un papel importante en la interacción con los grupos silanoles.

4.1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El espectro XPS general de los soportes se muestran en los anexos (Figura A3). Los espectros XPS de alta resolución de los materiales se muestran en la Figura 4.5 y los valores de las energías de enlace obtenidos para los orbitales Zr $3d$, O $1s$ y Si $2p$ se enumeran en la Tabla 4.3.





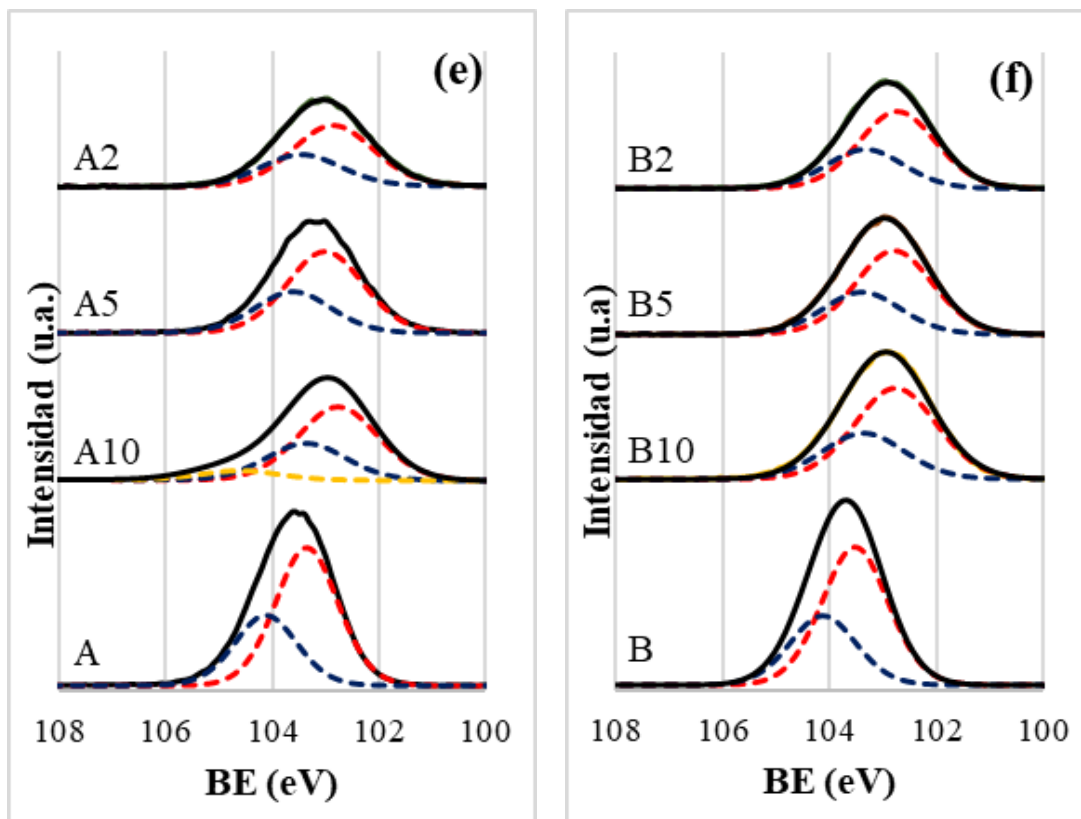


Figura 4.5. Espectros XPS de los soportes preparados por el método A (orbitales (a) Zr 3d, (c) O 1s y (e) Si 2p) y por el método B (orbitales (b) Zr 3d, (d) O 1s y (f) Si 2p).

Tabla 4.3. Valores de energía de enlace (XPS) y energía de borde (DRS UV-Vis) de los materiales preparados mediante los métodos de síntesis directa y ajuste de pH.

Muestra	Energía de enlace (eV)			Energía de borde (eV)
	Zr 3d _{5/2}	O 1s	Si 2p	
A	-	530.2 (1.37%) 532.7 (85.1%) 533.6 (13.5%)	103.4	-
A10	182.6 (81.3%) 184.0 (18.7%)	529.9 (4.5%) 532.1 (81.9%) 533.8 (13.6%)	102.7 (88.9%) 104.6 (11.0%)	5.3
A5	182.4 (72.1%) 183.3 (27.9%)	530.4 (16.9%) 532.5 (80.5%) 534.1 (2.55%)	103.0	5.5
A2	182.4 (79.5%) 183.2 (20.5%)	530.4 (27.8%) 532.4 (69.6%) 533.7 (2.55%)	102.8	5.5
B	-	530.6 (1.76%) 532.9 (88.6%) 533.9 (9.63%)	103.5	4.6
B10	182.7 (70.1%) 183.5 (29.9%)	530.4 (10.7%) 532.2 (86.2%) 533.8 (3.10%)	102.8	6.0
B5	182.8 (77.7%) 183.6 (22.3%)	530.7 (18.6%) 532.2 (75.6%) 533.6 (5.80%)	102.7	5.8

B2	182.6 (67.2%) 183.3 (32.8%)	530.5 (20.7%) 532.1 (74.8%) 533.4 (4.50%)	102.7	5.7
----	--------------------------------	---	-------	-----

En el espectro XPS de los materiales preparados usando los enfoques de síntesis directa y ajuste de pH es posible observar la presencia de diferentes especies de Zr (Fig. 4.5a y b). Los picos de Zr $3d_{5/2}$ en el componente de baja energía entre 182.4-182.8 eV están cerca del ZrO₂ bulk (182.0-182.4 eV), de acuerdo con la literatura [148]. Los valores de energía de enlace para los materiales preparados mediante ajuste de pH tienden a ser más altos, lo que indica una tendencia más alejada del comportamiento bulk del ZrO₂. Además, los picos observados en el componente de mayor energía (183.3-183.6 eV) han sido previamente atribuidos por otros autores a la formación de enlaces Si-O-Zr debido a la mayor electronegatividad del átomo de Si en comparación con el átomo de Zr, lo cual proporciona evidencia de la incorporación parcial de Zr en el marco de la SBA-15 [80, 136, 148].

También se investigaron los espectros de alta resolución de O 1s (Fig. 4.5c y d). La energía de enlace de O 1s observada para los materiales SBA-15 de las series de soportes preparados por los métodos de síntesis directa y de ajuste

de pH fueron 532.7 y 532.9 eV, respectivamente, los cuales se acercan a los valores de energía de enlace del O 1s reportados para el SiO₂ puro (533.0 ± 0.2 eV) [149]. Después de la funcionalización, todos los espectros presentan un cambio en la posición del Si que ha sido atribuido por otros autores al acercamiento del O con el Si en materiales ricos en Zr. Por otro lado, la energía de enlace a 530.0 eV se ha asignado al ZrO₂ puro [149]. Esta última señal se observó en todos los materiales que contienen Zr cuya contribución aumenta con el aumento de Zr en ambas series de materiales (Tabla 4.3) [84]. Además, se observa un tercer pico atribuido a Si-O-H entre 533.6 y 534.1 eV para todas las muestras, lo que indica la presencia de grupos silanoles [150]. Sin embargo, la presencia de este pico pierde intensidad porcentual a medida que aumenta el contenido de Zr. La última observación es coherente con la asignación de la banda Si-O-H en los resultados de espectroscopia FT-IR.

Los espectros de alta resolución de Si 2p de ambos materiales tipo SBA-15 (soportes A y B) exhibieron solo un pico a 103.4 y 103.5 eV, respectivamente, debido al óxido de silicio en la estructura tetraédrica de acuerdo con los valores de la literatura [149, 151]. Para los materiales que contienen Zr, es evidente un cambio hacia una energía de enlace más baja

(102.7-103.0 eV) debido a la formación de enlaces Si-O-Zr [152]. Además, para la muestra A10 también se observa un pico a 104.7 eV que se atribuye a SiO₂ [153].

4.1.7. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Se realizaron análisis complementarios de espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa para los soportes preparados por los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH. La técnica espectroscópica UV-Vis se usa ampliamente para distinguir las especies de zirconio estructurales y extraestructurales [154]. Se reporta que la banda de absorción a aproximadamente 200 nm corresponde a la transferencia de carga de ligando a metal (LMCT, por sus siglas en inglés) de especies de zirconio en ambientes tetraédricos, mientras que los valores de absorción a 230 nm se asignan normalmente a la presencia de especies de Zr en otra coordinación [154, 155]. Los espectros de reflectancia difusa de las muestras después del tratamiento de Kubelka-Munk se muestran en la Figura 4.6.

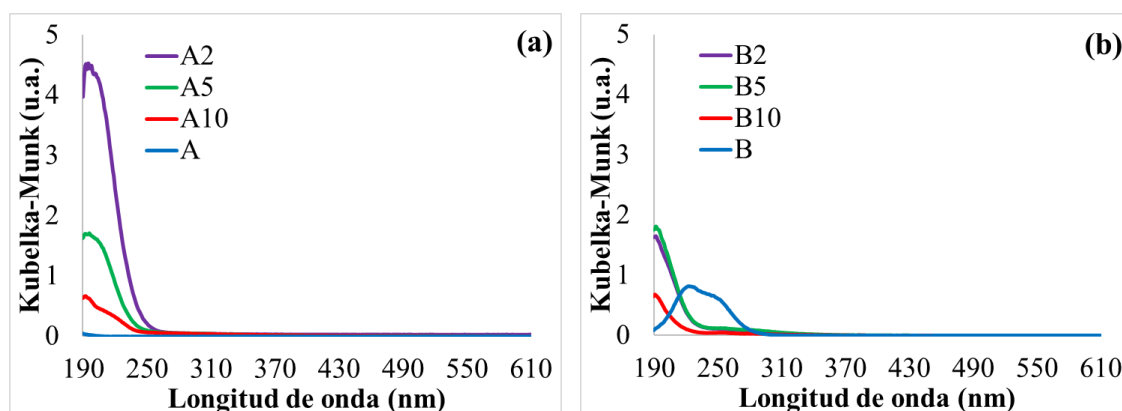


Figura 4.6. Espectros UV-vis DRS de los materiales preparados mediante los enfoques de **(a)** síntesis directa y de **(b)** ajuste del pH.

El soporte A (Fig. 4.6a) no absorbió en la región UV-Vis de 190 a 600 nm porque los iones tetraédricos Si^{4+} en la estructura son transparentes en esa región [152]. Por otro lado, el soporte B exhibió una banda ancha en el rango de 200 a 300 nm con un máximo a 230 nm (Fig. 4.6b). Esta característica se ha informado en un trabajo previo para el material puro SBA-15 [156]. Los materiales de Zr presentan una banda de absorción cuya intensidad máxima está entre 191-195 nm sin variación considerable, independientemente del método de preparación y de la carga de zirconio, tal como se muestra en la Figura 4.6. Esta banda es atribuible a las transiciones de LMCT de O^{2-} a Zr^{4+}

aislado en una configuración tetraédrica [154, 157]. Esta característica puede indicar la formación de enlaces Si-O-Zr y de grupos Zr-OH superficiales en los materiales SBA-15 que contienen especies de zirconio [152]. Sin embargo, se observa que los materiales preparados por el enfoque de síntesis directa presentan una mayor amplitud en la cobertura de la longitud de onda, es decir, aparece un hombro a 210 nm. Esta observación podría indicar una contribución más marcada de especies de zirconio en diferente coordinación para la serie de soportes preparados por síntesis directa. Estas propuestas están respaldadas por los valores de energía de borde más altos obtenidos para los soportes preparados por ajuste de pH (5.7-6.0 eV) en contraste con aquellos preparados por síntesis directa (5.3-5.5 eV) (Tabla 4.3 y Figura A4). Los valores de energía de borde de los materiales con Zr de ambas series también son más altos que la energía de borde reportada para el ZrO₂ tetragonal puro (5.2 eV) [155]. Hay un desplazamiento al azul en el borde de absorción de ambas series de soportes de SBA-15 con presencia de especies de zirconio en comparación con la energía de borde de 5.2 eV reportada para el ZrO₂ tetragonal puro [155]. Esto sugiere que las especies de óxido de zirconio están altamente dispersas en la matriz mesoporosa SBA-15 en ambas series independientemente de la carga de zirconio [158]. Además, se puede

proponer que la dispersión de las especies de Zr es mayor en los materiales preparados por el enfoque de ajuste de pH.

4.1.8. Propiedades ácidas

En la Tabla 4.4 se enumeran los valores de acidez determinados por las curvas de desorción de temperatura programada de amoníaco (NH_3 -TPD) y por espectroscopia FT-IR *in-situ* con sonda de piridina para los materiales preparados usando los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH (Fig. 4.7). Se evidencia un aumento de la acidez en los materiales con presencia de Zr con respecto a sus contrapartes de SBA-15 (muestras A y B). Sin embargo, se observa una diferencia considerable en el comportamiento de la acidez determinada por desorción de amoníaco en ambas series de materiales. Los valores de acidez de las muestras preparadas por síntesis directa parecen alcanzar un valor constante en las muestras con relaciones de $\text{Si/Zr} = 10$ y 5 , y luego un ligero descenso con mayor contenido de zirconio ($\text{Si/Zr} = 2$). Mientras tanto, la acidez en las muestras preparadas por ajuste de pH indica un aumento continuo proporcional al contenido de zirconio. Este contraste es un resultado interesante porque indica que el efecto del pH en la síntesis es

una variable considerable que permite la presencia de especies de zirconio en forma ácida. Por lo tanto, parece sugerir que se podría incorporar más zirconio en la estructura usando el enfoque de ajuste de pH.

Tabla 4.4. Valores de acidez utilizando TPD-NH₃ y espectroscopia FT-IR *in situ* con sonda de piridina para muestras preparadas mediante métodos de síntesis directa y de ajuste de pH.

Enfoque	Muestra	Acidez TPD-NH₃ (μmol/g)	Acidez Brønsted^a (μmol/g)	Acidez Lewis^a (μmol/g)	Acidez total^b (μmol/g)
Síntesis directa (Método A)	A	- ^c	0	0	0
	A10	726	59	93	153
	A5	734	66	109	176
	A2	654	34	68	101
Ajuste de pH (Método B)	B	- ^c	10	11	21
	B10	646	63	93	156
	B5	1091	58	85	144
	B2	1204	91	38	129

^a Determinado por FT-IR *in situ* con sonda de piridina, ^b Acidez de Brønsted + Lewis, ^c Despreciable.

La Tabla 4.4 también muestra los valores de acidez obtenidos a partir de los espectros FT-IR con sonda de piridina en las muestras preparadas (Fig. 4.7c y d). Por un lado, se observa que los valores de acidez Brønsted, Lewis y total muestran un aumento proporcional con el contenido de zirconio en la serie de materiales preparados por el método de síntesis directa hasta un máximo de relación Si/Zr = 5, y luego disminuye en la muestra A2. Estos resultados exhiben una tendencia consistente con la encontrada por NH₃-TPD. Por otro lado, los valores de acidez Lewis y total muestran una tendencia decreciente a medida que se incorpora más zirconio a las muestras preparadas mediante el método de ajuste de pH. Estos valores máximos de acidez se obtienen en la muestra B10. Curiosamente, la acidez de Brønsted indica una tendencia ascendente proporcional a la carga de zirconio, es decir, inversamente proporcional a la relación Si/Zr. Esta última observación podría explicar que el aumento de la acidez determinado por NH₃-TPD con el aumento de la carga de zirconio está relacionado al mayor aporte de los sitios de Brønsted.

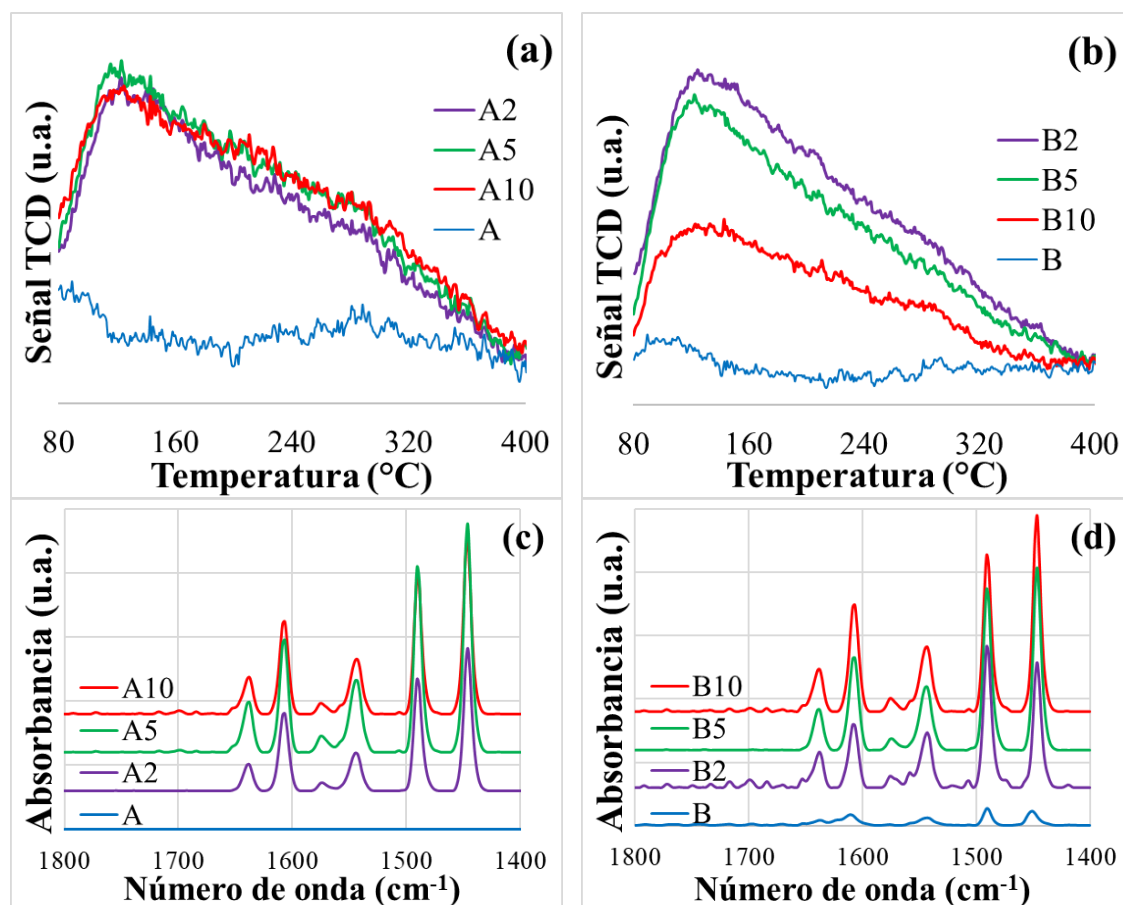


Figura 4.7. Perfiles de TPD de amoniaco y espectro FT-IR *in situ* con sonda de piridina para los soportes preparados mediante métodos de **(a, c)** síntesis directa y de **(b, d)** ajuste de pH.

4.2. Efecto del orden de adición de los precursores de Si y de Zr por ajuste de pH (métodos B y C)

En esta sección se representa una breve comparación por análisis de fisisorción de nitrógeno y por difracción de rayos X de los soportes preparados por el método de ajuste de pH. En este caso, se planteó una modificación tal como se describió en la Sección 3.2.3, manteniendo la relación Si/Zr del gel igual a 10. En resumen, se procedió a añadir el precursor de Zr después de la adición de la fuente de silicio (ortosilicato de tetraetilo), a diferencia del soporte preparado de acuerdo con el método B (soporte B10), en el cual se añadió el precursor de Zr y luego, la fuente de silicio. El soporte resultante se denotó como C10. La Figura 4.8a muestra las isotermas de fisisorción de los soportes B, B10 y C10. En primer lugar, es importante resaltar la clara diferencia en el comportamiento de adsorción-desorción entre los soportes B10 y C10, a pesar de que nominalmente fueron preparados con una relación Si/Zr igual a 10 por el método de ajuste de pH.

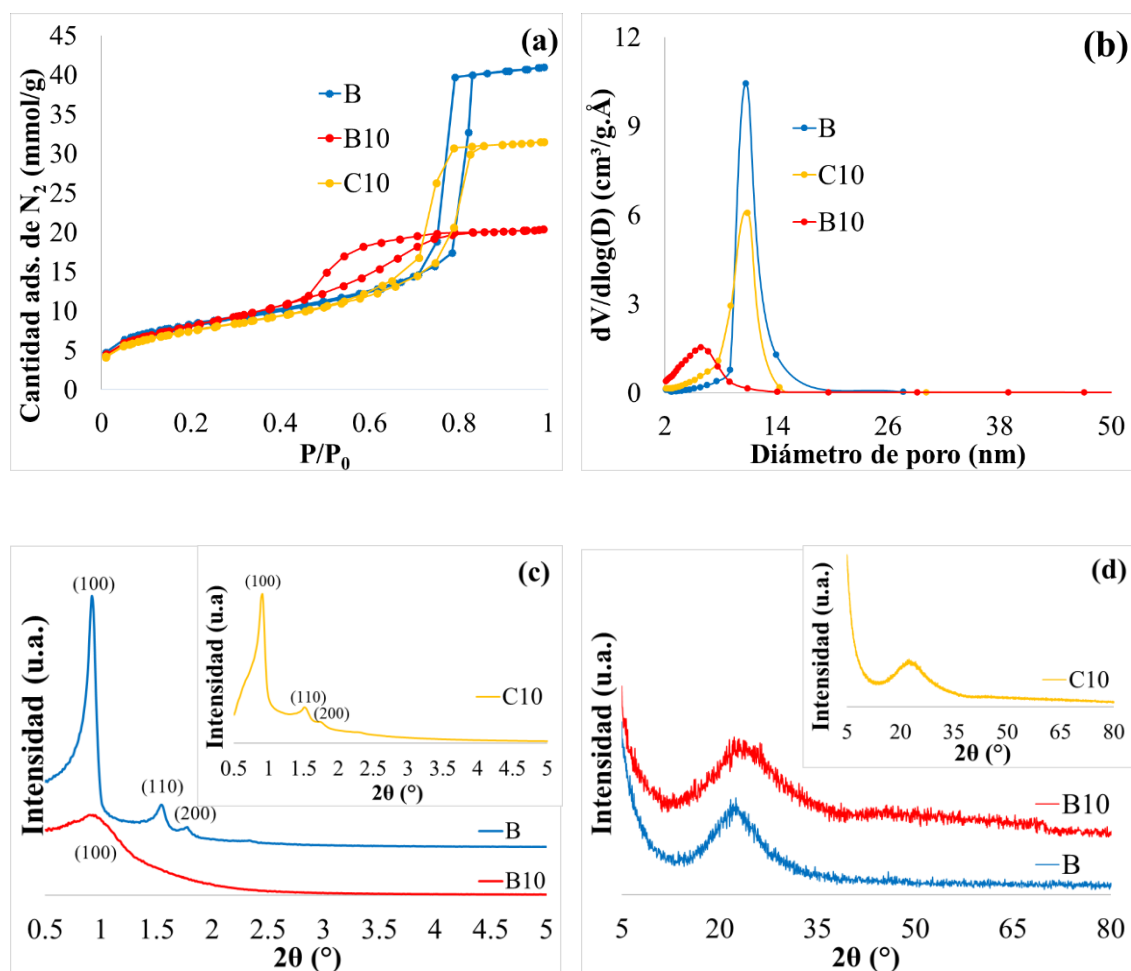


Figura 4.8. (a) Isothermas de fisisorción de N₂, (b) distribución de tamaño de poros y patrones de difracción a ángulos (c) bajos y (d) convencionales de los soportes B, B10 y C10.

El soporte C10 muestra un ciclo de histéresis H1, característico de materiales que presentan una distribución estrecha de poros en forma cilíndrica

relativamente uniforme, tal como lo muestra la Figura 4.8b [159]; mientras que el ciclo de histéresis en la isoterma del soporte B10 es de tipo H2(b) (descrito en la Sección 4.1.2). La isoterma del soporte B es representada con la intención de indicar que el soporte C10 presenta una mayor semejanza a la característica mesoporosa típica del material SBA-15. Además, es conveniente indicar la diferencia en los parámetros texturales entre los soportes B10 y C10. El soporte C10 presenta valores de área superficial BET, volumen de poros y diámetro de poros más altos que el soporte B10, que a su vez también imita mejor el comportamiento del material SBA-15 sin Zr (soporte B), tal como se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Propiedades texturales de los soportes B, B10 y C10.

Soporte	Área superficial BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro (nm)
B	598	1.30	10.6
B10	536	0.70	5.8
C10	600	1.08	10.8

^a Determinado por la aplicación de la transformada de Rouquerol [[160-162](#)],

^b Volumen de poro total obtenido a $P/P_0 = 0.95$, ^c Tamaño de poro promedio usando el método BJH.

La técnica de difracción de rayos también marcó una diferencia notable en la estructura de los soportes B10 y C10. El material C10 evidenció tres picos bien resueltos y asociados con los planos cristalográficos (100), (110) y (200) del material mesoporoso SBA-15, tal como se ha descrito para la muestra B (Figura 4.8c). Por su parte, el difractograma a ángulos convencionales muestra un pico ensanchado entre 15 y 30° en 2θ (Fig. 4.8d), característico de la pared amorfa del SiO₂. La ausencia de picos adicionales en el soporte C10 sugiere una eficiente dispersión de las especies de zirconio en la matriz mesoporosa.

Con los resultados presentados queda en evidencia el contraste en la textura y estructura de los soportes B10 y C10 como consecuencia del efecto en el orden de adición del precursor de zirconio en la síntesis por el método de ajuste de pH.

4.3. Discusión de resultados

4.3.1. Comparación de los métodos de síntesis directa y ajuste de pH

A continuación, se proporciona una explicación para comprender la diferencia entre las propiedades de los soportes SBA-15 y Zr-SBA-15 preparados por los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH.

En la serie de materiales preparados por síntesis directa, el precursor de zirconio se agregó directamente a la mezcla de gel inicial; sin embargo, sólo se incorpora una cantidad limitada de especies hetero-atómicas en el sólido final debido a que hay una gran cantidad de heteroátomos fuera de la red por el bajo valor de pH en la síntesis [163]. La alta acidez de la mezcla de gel inicial dificulta la incorporación de altas cargas de zirconio a la mesoestructura del material SBA-15 durante el proceso de condensación, tal como lo muestran los resultados de análisis elemental. Esta alta acidez favorece que las especies de zirconio permanezcan en su forma catiónica más que en su forma “*oxo*” y, por lo tanto, se evita la formación de óxidos metálicos.

Por otra parte, en la serie de los materiales preparados por ajuste de pH, las especies de zirconio se encuentran presentes en la mezcla del gel inicial en el

medio fuertemente ácido, tal como se hizo para el método por síntesis directa. Sin embargo, cuando es formada la mesoestructura, se ajusta el pH del sistema a un valor neutro seguido de un tratamiento hidrotérmal adicional, durante el cual se puede introducir una mayor cantidad de heteroátomos en la mesofase [163, 164]. Por lo tanto, mediante el enfoque de ajuste de pH, se minimiza la incorporación aleatoria de especies de heteroátomos en la estructura de SBA-15 y se evitan diferencias significativas entre el contenido de zirconio de la mezcla de gel inicial y el sólido final, dando también a lugar a propiedades más organizadas, lo cual se traduce en mejores propiedades de textura, estructura y acidez.

4.3.2. Efecto del orden de adición de los precursores

Un estudio adicional que concierne a los soportes B10 y C10, los cuales son materiales Zr-SBA-15 preparados con una relación nominal Si/Zr igual a 10 por el enfoque de ajuste de pH modificando el orden de adición de las fuentes de Si y de Zr. Los soportes B10 y C10 presentan diferentes propiedades de composición, de textura y estructura. Una explicación racionalizada de los comportamientos observados podría deberse al modo de inserción de las

especies de Si y Zr durante la formación del material. Es importante resaltar las diferencias entre la velocidad de hidrólisis de las especies metálicas, que generalmente son cinéticamente más propensas a ocurrir, y la velocidad de hidrólisis de la fuente de silicio es relativamente más lenta [76, 80].

En este sentido, la fuente de Si se añadió por primera vez en la preparación del gel del soporte C10 en ausencia de Zr y en condiciones ácidas que favorecieron la hidrólisis y condensación del material mesoporoso, conduciendo así a la formación exclusiva de canales porosos de forma ordenada, característica del material SBA-15. Esto explicaría los resultados texturales y estructurales más similares a la SBA-15 (soporte B). Después de algún tiempo en la etapa de condensación, se agregó la sal de Zr disuelta, lo que permitiría una incorporación dosificada de las especies de Zr en la estructura mesoporosa preformada durante la condensación. Esto también podría explicar el hecho del menor contenido de Zr incorporado en el soporte C10 porque existen límites de especies heteroatómicas que pueden tolerar los materiales SBA-15 bien formados, tal como lo revela la relación Si/Zr.

Por otro lado, en la preparación del soporte B10, primero se disolvió la sal de Zr en el medio ácido y luego la fuente de Si. La formación de las estructuras

mesoporosas ordenadas características de los silicatos podría verse afectada por la presencia de Zr, cambiando la fuerza iónica del medio de reacción e incluso teniendo que competir por su formación, dando lugar a un material mesoporoso menos ordenado y con mayor bloqueo de las cavidades porosas, como lo muestran los resultados de la fisisorción de N₂ y la difracción de rayos X. La dosificación progresiva de las especies de Zr en la estructura mesoporosa que se está formando simultáneamente podría explicar la mayor carga de Zr incorporada en el soporte B10 respecto al soporte C10.

CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES DE COBRE

Para estudiar el **Objetivo Específico 2 (OE 2)**, se tomaron en consideración los resultados obtenidos de la evaluación del **Objetivo Específico 1 (OE 1)**, donde se pudo encontrar que las mejores propiedades (de composición, de estructura, de textura y de acidez) fueron obtenidas para la serie de materiales preparados por ajuste de pH. A partir de esta premisa, estas series de soportes **(incluidos los 4 soportes preparados por el método B y el soporte preparado por el método C)** fueron impregnados con una carga fija de cobre (5%) para obtener los catalizadores de cobre soportados sobre los sistemas de SBA-15 y Zr-SBA-15. Estos catalizadores fueron ampliamente caracterizados por diferentes técnicas y los resultados son presentados en la **Sección 5.1**. Luego, se llevaron a cabo las pruebas catalíticas respectivas en la reacción de deshidratación de glicerol (**Sección 5.2**). Sin embargo, antes de realizar las pruebas catalíticas con la serie de catalizadores de cobre soportados sobre materiales tipo SBA-15 y Zr-SBA-15, se hizo necesario

reconocer y acondicionar el sistema catalítico (**Sección 5.2.1**) y evaluar el efecto de la masa del catalizador en el sistema de reacción (**Sección 5.2.2**). Para estos ensayos de acondicionamiento fue empleado un catalizador de referencia de tipo Cu/ZrO₂ que fue preparado por el método de impregnación incipiente con una carga de 5% de cobre y cuya caracterización se encuentra reportada en un trabajo previo de nuestro grupo de investigación [[125](#)]. Posteriormente, se estudió el efecto de la relación Si/Zr en los catalizadores de cobre soportados sobre sistemas Zr-SBA-15 en la reacción de deshidratación de glicerol en la **Sección 5.2.3**, la cual, a su vez, es subdividida mostrando los resultados de perfiles de conversión (**Sección 5.2.3.1**), selectividad y rendimiento hacia los productos principales (**Sección 5.2.3.2**), caracterización post-reacción de los catalizadores usados (**Sección 5.2.3.3**) y ensayo de reciclaje (**Sección 5.2.3.4**). Finalmente, en la **Sección 5.2.3.5** se presentará una discusión en base a los resultados de la actividad catalítica en la deshidratación de glicerol de los catalizadores de cobre soportados sobre SBA-15 y Zr-SBA-15 correlacionada con su caracterización.

5.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores de cobre

5.1.1. Análisis elemental

La Tabla 5.1 muestra el contenido de cobre determinado por ICP para los catalizadores donde se observan valores porcentuales cercanos al valor nominal (5% m/m). Esto demuestra una alta eficiencia en la incorporación de la especie de cobre en los soportes por el método de impregnación utilizado. Estos últimos resultados concuerdan con el contenido de cobre determinado por SEM-EDS, lo que también permite corroborar la presencia adicional de Si, O y Zr mediante el mapeo SEM-EDS (mostrado en las Figuras A5-A9) y estimar la composición atómica elemental semicuantitativa de cada catalizador (Tabla 5.1). Por otro lado, la relación atómica Si/Zr para el catalizador Cu/C10 fue notablemente más alta en comparación con el catalizador Cu/B10, lo que sugiere que la incorporación de Zr en el catalizador Cu/C10 es menor. En este punto, la racionalización de esta característica puede atribuirse al orden de adición de la fuente de Zr en el método de preparación del soporte, tal como se discutió en la Sección 4.3.2.

Tabla 5.1. Composición elemental de los catalizadores de cobre.

Catalizador	Porcentaje másico (% m/m)		Porcentaje atómico ^b (% at.)				Relación Si/Zr
	Cu ^a	Cu ^b	Cu	O	Si	Zr	
Cu/B	4.6	5.5	1.8	64.0	34.2	- ^c	- ^c
Cu/B10	4.9	4.4	1.4	78.5	18.0	2.1	8.71
Cu/B5	4.8	4.2	1.5	76.3	17.7	4.5	3.91
Cu/B2	4.7	5.0	1.9	69.2	23.0	5.9	3.88
Cu/C10	4.3	5.7	1.9	70.6	26.3	1.2	21.4

^a Determinado por ICP, ^b Determinado por SEM-EDS, ^c No Aplica.

5.1.2. Análisis de fisisorción de N₂

En la Figura 5.1a se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores de cobre. Se observa que todas las muestras mantienen su comportamiento tipo IV, representativo de los materiales mesoporosos, aunque son diferentes los ciclos de histéresis. Las muestras Cu/B y CuC10 presentan ciclos de histéresis H1, caracterizadas por ramas de adsorción y desorción casi perpendiculares, que se relacionan con una distribución de poros en forma de cilindros. Por otra parte, el efecto del bloqueo de poros es observado en las muestras Cu/B10, Cu/B5 y Cu/B2 debido a que poseen un ciclo de histéresis H2. Esto es coherente por la presencia de especies de zirconio y de cobre en la red porosa que intervienen afectando la mesoestructura. Además, se puede observar una disminución en el tamaño de poro promedio a medida que aumenta el contenido de zirconio en los catalizadores preparados (Fig. 5.1b) afectando considerablemente el diámetro de poro de las muestras Cu/B5 y Cu/B2, los catalizadores con mayor contenido de Zr.

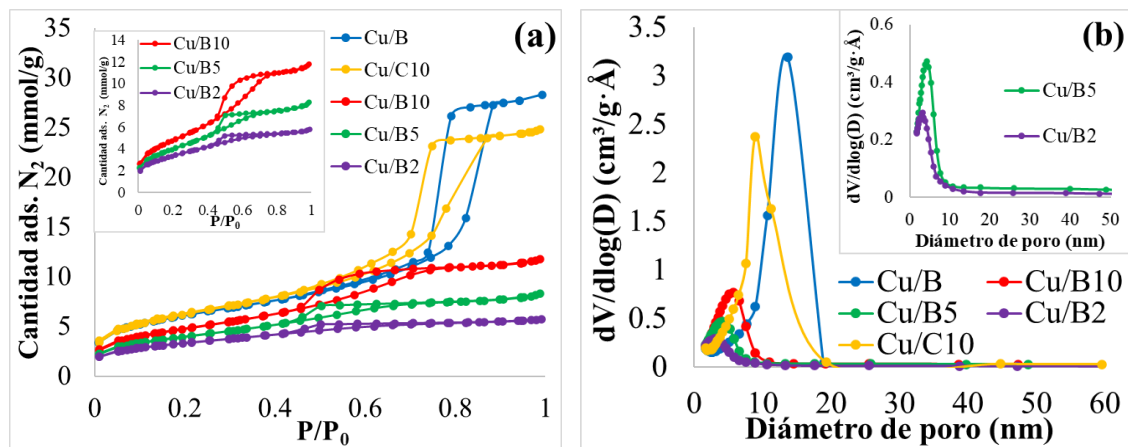


Figura 5.1. (a) Isothermas de fisisorción de nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poros de los catalizadores de cobre.

La Tabla 5.2 enumera los parámetros texturales de los soportes y los catalizadores de cobre, mostrando valores que concuerdan con los materiales mesoporosos. Además, los catalizadores de cobre presentan valores de área superficial BET, volumen de poro y diámetro promedio de poro inferiores a los de los soportes de partida.

Tabla 5.2. Parámetros texturales de los soportes y catalizadores de cobre.

Tipo de material	Material	S_{BET} (m²/g)^a	Volumen de poro (cm³/g)^b	Tamaño promedio de poro (nm)^c
Soportes	B	598	1.30	10.6
	B10	536	0.70	5.8
	B5	417	0.39	4.4
	B2	351	0.28	3.2
	C10	600	1.08	10.8
Catalizadores de cobre	Cu/B	491	0.96	13.7
	Cu/B10	388	0.40	5.7
	Cu/B5	321	0.27	4.2
	Cu/B2	268	0.19	3.2
	Cu/C10	504	0.85	8.9

^a Valor de área superficial BET determinada por la aplicación del método de Rouquerol [[160-162](#)], ^b Volumen de poro total obtenido a P/P₀ = 0.95 y

^c Tamaño de poro promedio obtenido por el método BJH.

Por ejemplo, el valor del área superficial BET de los catalizadores Cu/B y Cu/C10 se reduce entre un 16-18% respecto del soporte inicial, mientras que en los catalizadores Cu/B10, Cu/B5 y Cu/B2, esta reducción está entre el 23 y el 27%. En este particular, parece que un sistema poroso más organizado como el observado para los catalizadores Cu/B y Cu/C10 (que presentan un ciclo de histéresis H1) tendría mayor estabilidad para mantener la textura cuando se incorpora cobre, a diferencia de los materiales caracterizados por un sistema poroso con un ciclo de histéresis H2. En general, la disminución de los parámetros texturales indica que la impregnación de cobre conduce a un bloqueo parcial de las cavidades porosas de los catalizadores resultantes.

5.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 5.2a muestra los patrones de difracción a ángulos bajos de los catalizadores de cobre. Se observa que los catalizadores Cu/B y Cu/C10 poseen los picos de difracción de los planos (100), (110) y (200), característicos del material SBA-15. También, se observa el pico de difracción del plano (100) en los catalizadores Cu/B10, Cu/B5 y Cu/B2. Estos resultados indican que, junto con la fisisorción de N₂, hay preservación

de los mesoporos después de la impregnación de cobre. En el caso de los ángulos convencionales (Fig. 5.2b), se puede observar que el catalizador Cu/B presenta un conjunto de picos ubicados en 2θ a 35.52 y 38.69°, relacionados con los planos cristalográficos ($\bar{1}11$) y (111), asignados a la fase monoclinica del óxido de cobre (II) [165-167]. Por su parte, los picos mencionados anteriormente están ausentes en los catalizadores con cobre y zirconio (es decir, los catalizadores Cu/C10, Cu/B10, Cu/B5 y Cu/B2), exhibiendo un comportamiento amorfo. Los resultados previos muestran que el zirconio ejerce un efecto de interacción con las especies de cobre que facilita su dispersión en la estructura mesoporosa, a diferencia del material a base de silicio (el catalizador Cu/B).

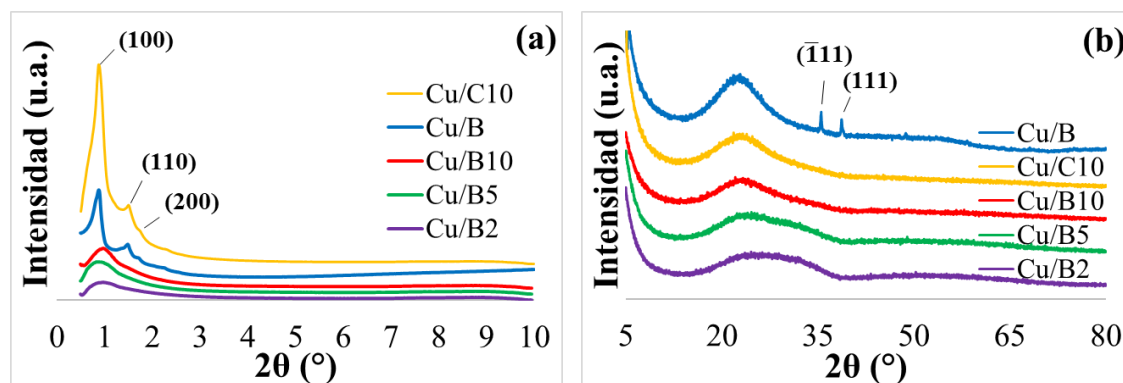


Figura 5.2. Difractogramas a (a) ángulos bajos y (b) convencionales.

5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La Figura 5.3 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) de los catalizadores de cobre. La Figura 5.3a muestra una imagen HRTEM de la muestra Cu/B, donde las nanopartículas de Cu aparecen como puntos oscuros. El recuadro inserto muestra varias nanopartículas de Cu (marcadas con flechas blancas). Se observa una estructura bien ordenada con canales rectos en la imagen HAADF-STEM (Fig. 5.3b). El espectro EDS en la Figura 5.3b muestra la presencia de Si, O, Cu y Au. La presencia de Au se debe a la rejilla utilizada para el análisis de TEM. La Figura 5.3c corresponde a una imagen HAADF-STEM donde la presencia de nanopartículas de Cu ahora es visible como puntos brillantes, y el recuadro muestra el histograma de distribución del tamaño de partículas de Cu, registrado para aproximadamente 200 nanopartículas, con un tamaño promedio de alrededor de 1.9 nm.

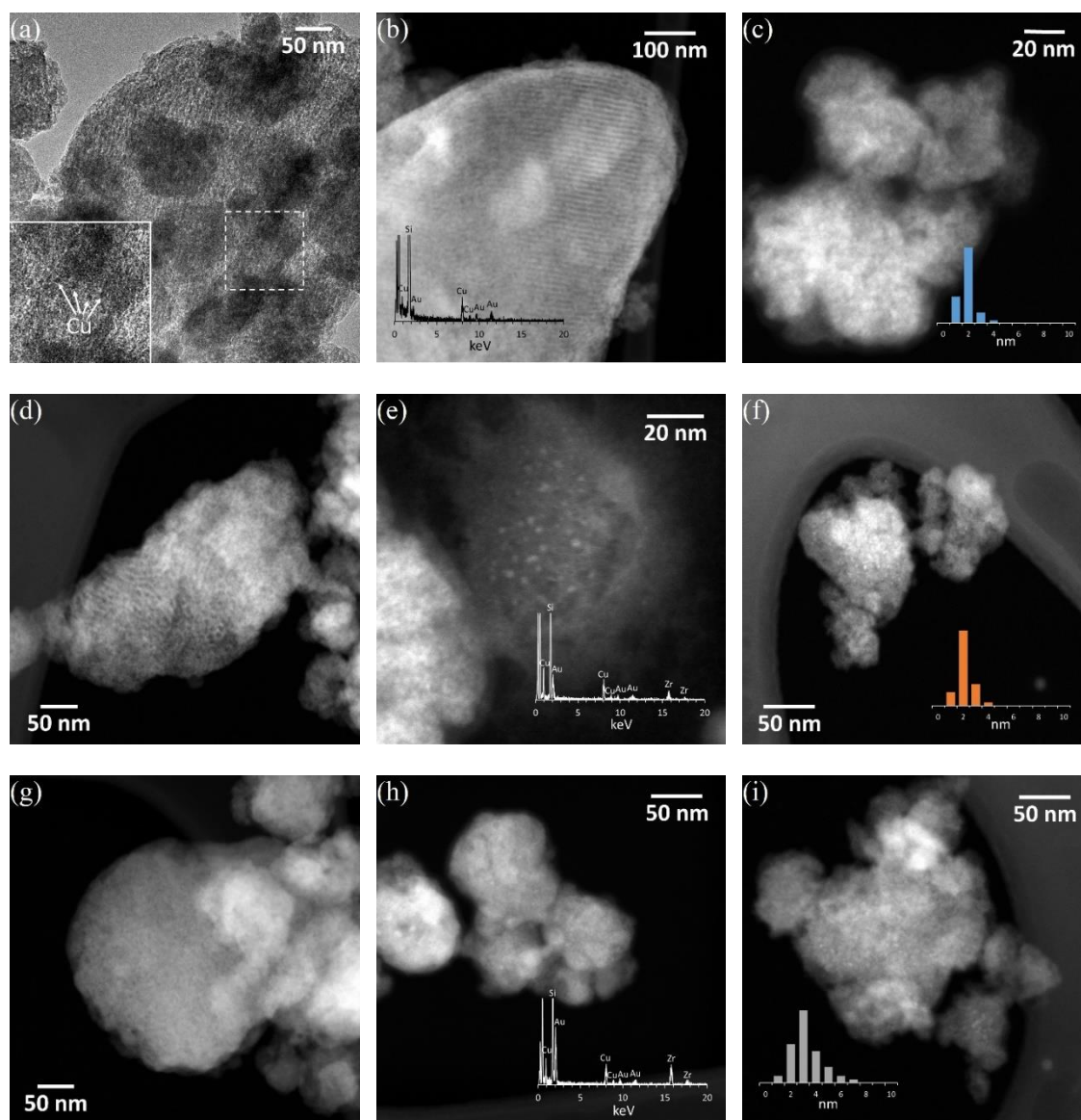


Figura 5.3. Imágenes HRTEM y HAADF-STEM de catalizadores de cobre: **(a)** HRTEM e **(b y c)** imágenes HAADF-STEM de la muestra Cu/B, **(d, e y f)** imágenes HAADF-STEM de la muestra Cu/B10, e **(g, h e i)** imágenes HAADF-STEM de la muestra Cu/B2.

La Figura 5.3d muestra imágenes HAADF-STEM representativas de la muestra Cu/B10. Claramente, en comparación con la muestra Cu/B, la microestructura está menos ordenada. La Figura 5.3e muestra un área de la muestra que exhibe nanopartículas de Cu que van desde aproximadamente 1 hasta 4 nm. Una señal de Cu prominente en el recuadro del espectro EDS en la Figura 5.3e indica que las partículas brillantes corresponden a nanopartículas de Cu. Además de las señales de Si, O y Cu, las señales de Zr también son visibles, según la composición de la muestra. La relación atómica obtenida de Si/Zr por el análisis EDS es de aproximadamente 12. La Figura 5.3f muestra otra imagen HAADF-STEM que muestra nanopartículas de Cu junto con el histograma de tamaño de partícula de Cu correspondiente. El tamaño medio de las partículas de Cu es de 2.1 nm, que es ligeramente mayor que el tamaño promedio de las partículas de Cu en la muestra Cu/B (1.9 nm).

La Figura 5.3g corresponde a una imagen HAADF-STEM de la muestra Cu/B2. En comparación con las muestras anteriores, la muestra Cu/B2 muestra una microestructura desordenada. Se puede concluir que un mayor contenido de Zr reduce el orden. La Figura 5.3h muestra otra imagen

HAADF-STEM representativa de la muestra junto con un espectro EDS. Las señales de Cu están presentes y la relación atómica Si/Zr es de aproximadamente 3. La Figura 5.3i muestra otra imagen HAADF-STEM que muestra nanopartículas de Cu como puntos brillantes junto con el histograma de tamaño de partículas de Cu correspondiente. La distribución del tamaño de las partículas es más amplia en comparación con las muestras anteriores (desde aproximadamente 1 hasta 7 nm) y el tamaño medio de las partículas de Cu es de 3.3 nm. Este valor sugiere que cuanto mayor sea el contenido de Zr en el catalizador, mayor será el tamaño de las partículas de Cu.

5.1.5. Espectroscopia FT-IR con sonda de piridina

La Figura 5.4 muestra los espectros FT-IR de piridina a 150 °C de los catalizadores de cobre. El uso de piridina como molécula sonda que interactúa con una muestra específica rastreada por espectroscopia FT-IR es una técnica útil para describir y cuantificar los sitios ácidos en el material. Las bandas a 1540 y 1450 cm^{-1} relacionadas con el modo de deformación del anillo ν_{19b} de la piridina para los sitios ácidos de Brønsted y Lewis [168], respectivamente, se observan en todos los catalizadores en la Figura 5.4. Sin

embargo, la intensidad de la señal de los sitios ácidos de Brönsted es menor que la de los sitios ácidos de Lewis. Por lo tanto, en la Tabla 5.3 se muestra la cuantificación de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis.

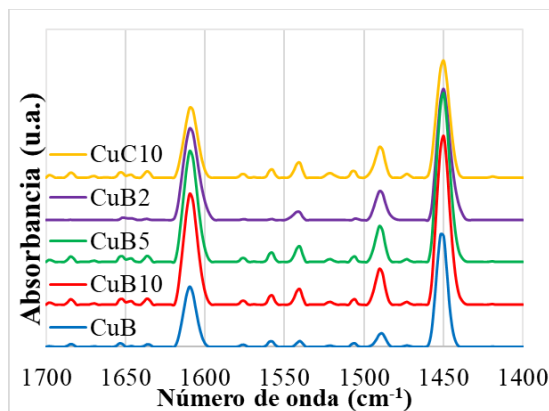


Figura 5.4. Espectros FT-IR de piridina de los catalizadores de cobre.

La Tabla 5.3 muestra que el catalizador Cu/B (sin Zr) presenta una acidez de Lewis y Brönsted de 60 y 2 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. Además, la presencia de Zr en los catalizadores introduce un efecto que depende del contenido de Zr. Por un lado, es posible observar que los materiales con mayor acidez de Lewis y Brönsted de los catalizadores de cobre fueron Cu/B10 y Cu/C10, precisamente aquellos con las menores cargas de Zr.

Tabla 5.3. Sitios ácidos de Brönsted y Lewis de los catalizadores de cobre cuantificados por FT-IR con sonda de piridina.

Catalizador	$C_{\text{Brönsted}}$ ($\mu\text{mol/g}$)	C_{Lewis} ($\mu\text{mol/g}$)	$C_{\text{Brönsted}} +$ C_{Lewis} ($\mu\text{mol/g}$)	$C_{\text{Lewis}}/C_{\text{Brönsted}}$
Cu/B	2	60	62	30
Cu/B10	5	67	72	13
Cu/B5	4	36	40	9
Cu/B2	3	58	61	19
Cu/C10	7	80	87	11

Por otro lado, se observa una disminución de la acidez de Lewis a mayores contenidos de Zr en los catalizadores, lo que es más notorio en el catalizador Cu/B5. La relación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted es otro parámetro mostrado en la Tabla 5.3, donde se puede resaltar que los valores más altos y bajos de la relación $C_{\text{Lewis}}/C_{\text{Brönsted}}$ se obtuvieron en los catalizadores Cu/B y Cu/B5, respectivamente.

5.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se utilizó espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para estudiar las interacciones de las especies y las relaciones atómicas entre los diferentes elementos de los catalizadores de cobre. Los espectros XPS generales de los catalizadores de cobre se muestran en la Figura A10, donde se observa la presencia de Cu, O, Si y Zr. Los espectros XPS del orbital Cu $2p_{3/2}$ de los catalizadores en la Figura A11 revelaron la presencia de varias especies de cobre. El material Cu/B presentó el pico no deconvolucionado del orbital Cu $2p_{3/2}$ a 933.6 eV, mientras que los espectros XPS de los catalizadores Cu/B10, Cu/B5, Cu/B2 y Cu/C10 exhibieron un pico no deconvolucionado del orbital Cu $2p_{3/2}$ desplazado a una energía de enlace (binding energy, BE, por sus siglas en inglés) más alta en 935.1, 935.3, 935.2 y 935.7 eV, respectivamente. Sin embargo, es necesario deconvolucionar estas señales para aclarar y especificar estas contribuciones, tal como se presenta en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Valores de energía de enlace (BE) y relaciones atómicas superficiales de las especies de Cu en los catalizadores.

Catalizador	BE del orbital Cu 2 <i>p</i> _{3/2} (eV)	Satélite Cu 2 <i>p</i> _{3/2} (eV)	Relación atómica superficial		
			Cu/Zr	Cu/Si	Cu/(Si+Zr)
Cu/B	933.4 (52.5%) 935.7 (47.5%)	943.4	- ^a	0.028	0.028
Cu/B10	933.0 (36.3%) 935.1 (50.1%) 937.1 (13.6%)	943.0	0.803	0.053	0.050
Cu/B5	933.1 (36.5%) 935.4 (53.5%) 937.0 (10.0%)	943.3	0.474	0.073	0.063
Cu/B2	933.1 (27.2%) 935.4 (65.1%) 937.8 (7.7%)	943.1	0.460	0.095	0.080
Cu/C10	933.3 (35.3%) 935.6 (58.6%) 937.4 (6.1%)	943.5	1.262	0.062	0.059

^a No Aplica.

La Figura 5.5a muestra que el pico del orbital Cu $2p_{3/2}$ del catalizador Cu/B se deconvoluciona en dos componentes. La energía de enlace a 933.4 eV es indicativa de la presencia de Cu^{2+} y la interacción del cobre con las especies de oxígeno. Además, un pico deconvolucionado con menor intensidad a 935.7 eV podría atribuirse a las especies de cobre que interactúan con los grupos hidroxilo presentes en la SBA-15 [169]. Los materiales que contienen especies de zirconio presentaron un tercer pico deconvolucionado referido al orbital Cu $2p_{3/2}$ a mayor energía de enlace en el rango de 937.0 y 937.8 eV (Figura 5.5a y Tabla 5.4). Basado en trabajos previos, estas especies con mayor energía de enlace pueden atribuirse a especies de cobre electro deficientes atribuidas a aquellas especies incrustadas en las paredes de la SBA-15 que contiene zirconio [170-172]. Además, la introducción de especies de cobre indujo un aumento en el pico deconvolucionado referido a las especies de Cu^{2+} a medida que aumenta el zirconio. También debe mencionarse que todos los espectros XPS del Cu mostraron la presencia de satélites entre 943.0 y 943.5 eV (Figura A11 y Tabla 5.4). El satélite a 943.5 eV es característico de la presencia de especies de Cu^{2+} [169].

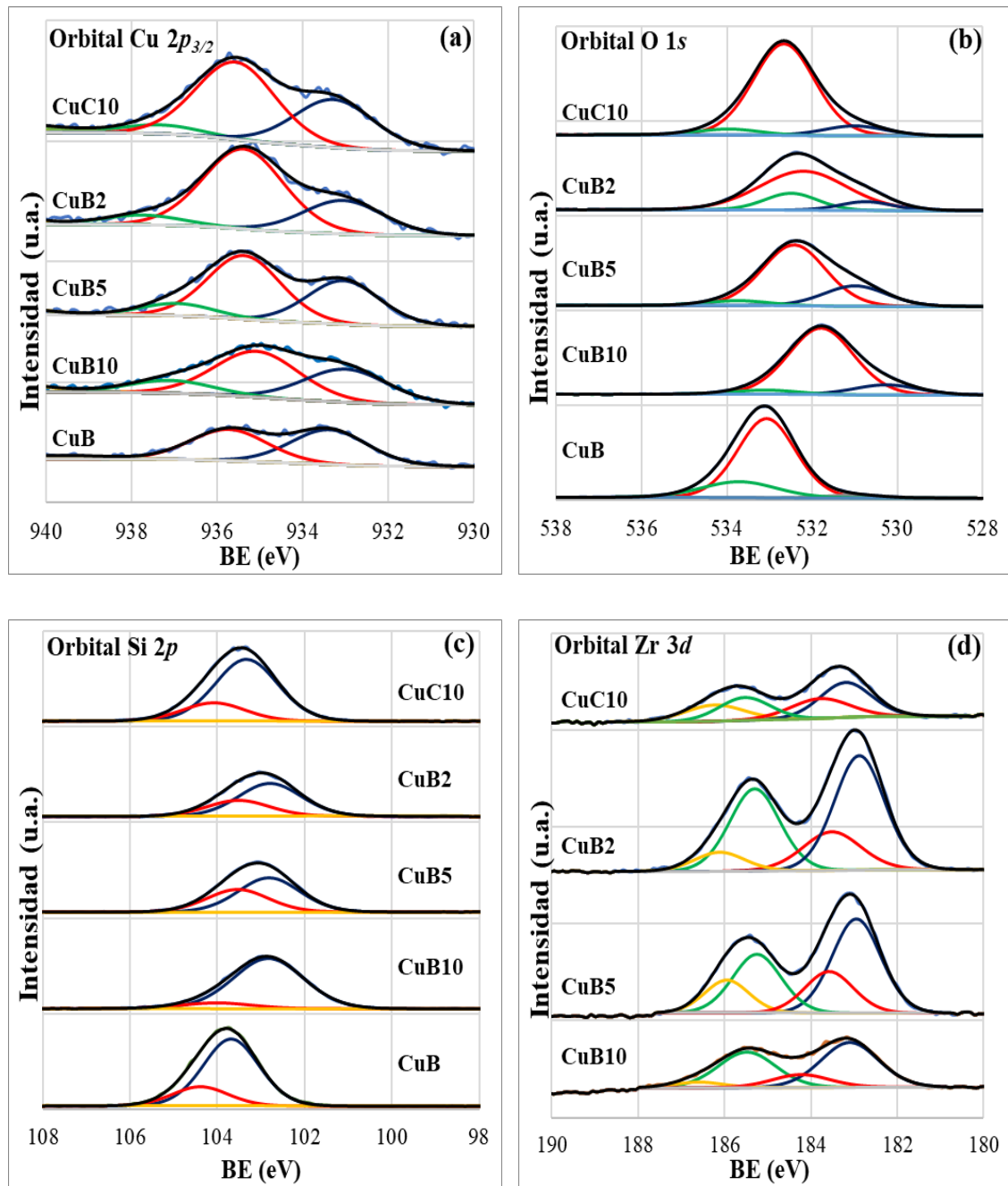


Figura 5.5. Espectros XPS de los catalizadores de cobre para los orbitales: (a) Cu $2p_{3/2}$, (b) O $1s$, (c) Si $2p$ y (d) Zr $3d$.

La Tabla 5.4 también expresa las relaciones atómicas superficiales de Cu/Zr, Cu/Si y Cu/(Si+Zr) en los materiales SBA-15 caracterizados por XPS. En base a los valores de la relación Cu/Zr presentados en la Tabla 5.4, se puede inferir que existe un enriquecimiento superficial de especies de cobre, especialmente para los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10, a juzgar por los valores de 0.803 y 1.262, respectivamente, superiores a los presentados por los catalizadores Cu/B5 y Cu/B2. En el caso de los catalizadores Cu/B5 y Cu/B2 podría estar ocurriendo una cobertura o acumulación de especies de zirconio sobre la superficie de las especies de cobre, tal como se ha reportado en un trabajo anterior [173] debido a la presencia de una alta carga de Zr. Por ende, disminuyen las especies de cobre expuestas en la superficie del catalizador. Además, para un catalizador de cobre impregnado en ZrO₂ y calcinado a 400 °C, se reportó que las partículas de cobre formadas estaban rodeadas por ZrO₂ y las especies de cobre no se distinguían en la superficie del catalizador [174].

Considerando ahora la relación atómica Cu/Si, esta relación es indicativa de que las especies de cobre se estarían distribuyendo homogéneamente a lo largo de la superficie del catalizador, especialmente para las muestras

Cu/B10 y Cu/C10. En el caso de estos catalizadores que tienen un menor contenido en zirconio, la especie de Zr se incorporaría isomórficamente a la estructura SBA-15, dispersándose homogéneamente en la matriz silícea anclándose con las especies de cobre. Este punto de vista podría justificar las menores relaciones atómicas Cu/Si con valores de 0.053 y 0.062, respectivamente, para los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10 entre los materiales que contienen Zr (Tabla 5.4). En el caso del catalizador Cu/B, su relación atómica Cu/Si fue la más baja observada. Esto sería una indicación de que, en ausencia de especies de zirconio, las especies de cobre podrían distribuirse heterogéneamente en el material SBA-15 empobreciendo la superficie del catalizador con las especies de cobre. En la misma línea de razonamiento, las observaciones indicadas para la relación Cu/Si también pueden tenerse en cuenta para las relaciones atómicas superficiales Cu/(Si+Zr).

La Tabla A3 muestra los valores de las energías de enlace observados en el pico no deconvolucionado de los orbitales O 1s, Si 2p y Zr 3d_{5/2}. Con base en los resultados de la Tabla A3, se debe argumentar que el pico no deconvolucionado de energía de enlace de O 1s detectado para el catalizador Cu/B fue 533.0 eV, que es el valor de energía de enlace informado para el

SiO₂ puro (533.0±0.2 eV) [149]. Después de la introducción de la especie de Zr, se observa una disminución en la energía de enlace del orbital O 1s para los catalizadores Cu/B10, Cu/B5, Cu/B2 y Cu/C10 referida al catalizador Cu/B, lo que puede sugerir alguna interacción de especies de O cercanas al Si con especies de Zr. En este punto, es importante mencionar que la energía de enlace a 530.0 eV ha sido asignada al ZrO₂ puro [149].

Teniendo en cuenta las energías de enlace observadas para el pico no deconvolucionado del orbital Si 2p que se muestra en la Tabla A3, el material Cu/B exhibió un valor de energía de enlace de 103.7 eV que se atribuye al óxido de silicio en estructura tetraédrica (estado de oxidación Si⁴⁺) en estrecho acuerdo con los valores informados [149, 151]. Además, la introducción de especies de zirconio en los materiales Cu/B10, Cu/B5, Cu/B2 y Cu/C10 reveló energías de enlace más bajas en comparación con la energía de enlace observada para el catalizador Cu/B. Los materiales SBA-15 que contenían especies de zirconio presentaron valores de energías de enlace entre 102.9 y 103.3 eV, sugiriendo la formación de enlaces Si-O-Zr [152].

Teniendo en cuenta ahora las energías de enlace notadas para el pico no deconvolucionado del orbital Zr 3d_{5/2} que se muestra en la Tabla A3, es

importante resaltar que los materiales que contienen especies de zirconio exhibieron valores de energía de enlace más altos que la energía de enlace reportada para el ZrO_2 (182.0-182.4 eV) [148]. Las energías de enlace más altas (183.1-183.3 eV) se refieren a la energía de enlace informada para ZrO_2 [148]. Esta observación en nuestros materiales que contienen zirconio (catalizadores Cu/B10, Cu/B5, Cu/B2 y Cu/C10) puede atribuirse a la formación de enlaces Si-O-Zr debido a la mayor electronegatividad del átomo de Si en comparación con el átomo de Zr, lo que proporciona alguna indicación de la incorporación de zirconio en el marco estructural del material SBA-15 [80, 136, 148].

Los picos deconvolucionados de los espectros XPS de los orbitales O 1s, Si 2p y Zr 3d_{5/2} se muestran en la Figura 5.5b, c y d, respectivamente, mientras que las energías de enlace de los orbitales deconvolucionados correspondientes, así como la relación atómica Si/Zr en los catalizadores de cobre se expresan en la Tabla 5.5. La relación atómica superficial Si/Zr disminuyó con el aumento del contenido de Zr en las muestras.

Tabla 5.5. Valores de BE de los orbitales deconvolucionados de O 1s, Si 2p y Zr 3d_{5/2} y relación atómica superficial Si/Zr en los catalizadores de cobre.

Catalizador	BE de los picos deconvolucionados (eV)			Si/Zr
	O 1s	Si 2p	Zr 3d _{5/2}	
Cu/B	531.0 (9.8%) 532.6 (84.4%) 533.9 (5.8%)	103.7 (77.8%) 104.4 (22.2%)	- ^a	- ^a
Cu/B10	530.3 (12.6%) 531.8 (82.0%) 533.1 (5.4%)	102.8 (90.5%) 104.2 (9.5%)	183.1 (77.9%) 184.2 (22.1%)	15.0
Cu/B5	531.0 (23.6%) 532.4 (71.2%) 533.7 (5.2%)	102.8 (60.4%) 103.5 (39.6%)	183.0 (69.5%) 183.6 (30.5%)	6.5
Cu/B2	530.7 (10.0%) 532.2 (70.7%) 532.5 (19.3%)	102.8 (67.4%) 103.5 (32.6%)	182.9 (71.9%) 183.5 (28.1%)	4.8
Cu/C10	531.0 (9.8%) 532.7 (84.4%) 533.9 (5.8%)	103.3 (76.5%) 104.1 (23.5%)	183.2 (60.0%) 183.8 (40.0%)	20.4

^a No Aplica.

Todos los catalizadores de cobre presentaron tres picos deconvolucionados para el orbital O 1s (Tabla 5.5 y Figura 5.5b). Los materiales Cu/B, Cu/B10, Cu/B5, Cu/B2 y Cu/C10 presentaron el pico del orbital O 1s deconvolucionado de mayor intensidad porcentual a valores de energía de enlace de 532.6, 531.8, 532.4, 532.2 y 532.7 eV, respectivamente, que podría atribuirse a los grupos silanoles (Si-O-H). Trabajos previos reportaron valores de energía de enlace entre 533.6 y 534.1 eV para los grupos silanoles [80, 136, 148]. Respecto a los materiales que contienen zirconio, también hay que añadir que la menor energía de enlace del pico deconvolucionado del orbital O 1s del catalizador Cu/B gana intensidad porcentual con la presencia de especies de Zr en los catalizadores Cu/B10, Cu/B5, Cu/B2 y Cu/C10. Por otro lado, la mayor energía de enlace de la deconvolución del orbital O 1s del catalizador Cu/B perdió intensidad porcentual con la presencia de especies Zr. Estas características sugieren alguna interacción de las especies de oxígeno entre los diferentes átomos en la superficie del catalizador.

Los picos deconvolucionados XPS del orbital Si 2p revelaron dos picos deconvolucionados (Tabla 5.5 y Figura 5.5c). Debe destacarse que el pico deconvolucionado a una energía de enlace más baja del catalizador Cu/B

cambió a energías de enlace más bajas con la introducción de especies de zirconio, lo que ilustra alguna evidencia de la formación de enlaces Si-O-Zr [152].

Finalmente, los picos deconvolucionados XPS del orbital Zr $3d_{5/2}$ mostraron dos picos deconvolucionados (Tabla 5.5 y Figura 5.5d), indicando la presencia de enlaces Zr-O en todas las muestras. El pico de Zr $3d_{5/2}$ en el componente de baja energía entre 182.9 y 183.1 eV está cerca del valor informado para ZrO₂ (182.0-182.4 eV) [148]. Por otro lado, el componente de mayor energía observado entre 183.5 y 184.2 eV se atribuye a la formación de enlaces Si-O-Zr, lo que proporciona alguna prueba de la incorporación de Zr en la estructura de SBA-15 [80, 136, 148].

5.1.7. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Los espectros de UV-Vis DRS de los catalizadores de cobre se muestran en la Figura 5.6a. Desde un punto de vista general, es posible apreciar la presencia de dos regiones con señal. La primera de ellas se encuentra en la región entre 210 y 230 nm y su máxima intensidad es observable para algunas

muestras como Cu/B (a 222 nm), Cu/B10 (a 217 nm) y Cu/C10 (a 228 nm). La señal a 222 nm en el espectro UV-Vis DRS para el catalizador Cu/B se compara con la forma y la ubicación de máxima intensidad en el espectro del soporte B (SBA-15 sin cobre). El espectro del soporte B se muestra en la Figura 5.6a como referencia. Por lo tanto, se puede suponer que la presencia de cobre no genera una señal adicional y perceptible. Esta banda ancha para el material SBA-15 se ha informado previamente en la literatura [156]. Además, las bandas centradas en 217 y 228 nm para los catalizadores de Cu/B10 y Cu/C10 están asociadas con las transiciones de LMCT de especies de zirconio en entornos tetraédricos unidos a especies de oxígeno [154, 157]. La otra señal es débil, ubicada en la región de 550 y 800 nm, y visible en la ampliación de la Figura 5.6a para las muestras preparadas que contienen Zr (Cu/B10, Cu/B5 y Cu/B2), excepto la muestra Cu/C10. Esta última señal está asociada con transiciones electrónicas d-d en especies de Cu^{2+} con entornos octaédricos distorsionados por oxígeno en partículas de CuO [175-177].

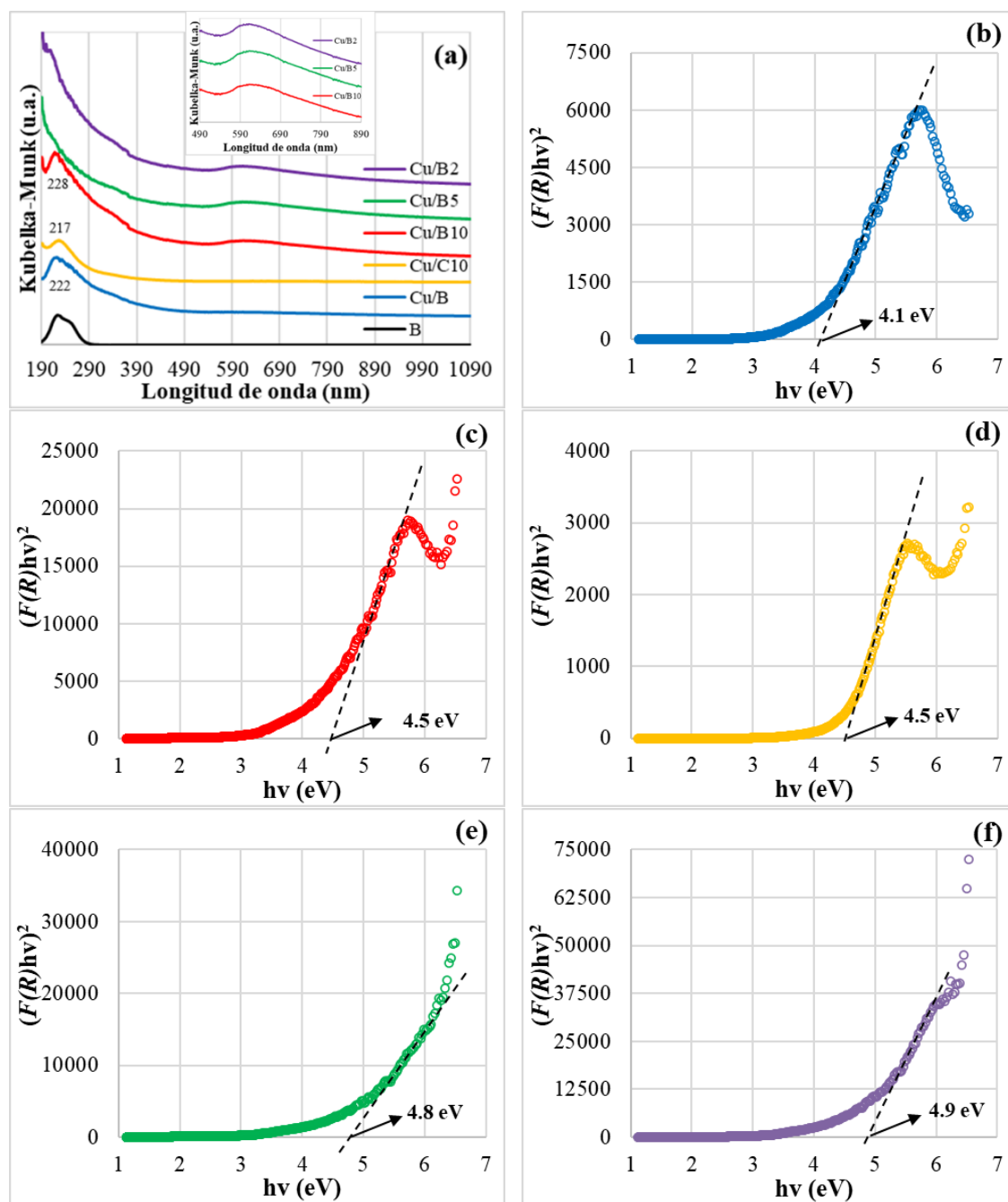


Figura 5.6. (a) Espectros UV-Vis DRS de los catalizadores de cobre y el gráfico de $[F(R)hv]^2$ frente a $h\nu$ de los catalizadores: (b) Cu/B, (c) Cu/B10, (d) Cu /C10, (e) Cu/B5 y (f) Cu/B2.

La Figura 5.6b-f muestra el gráfico de $[F(R)hv]^2$ en función de hv para los catalizadores de cobre donde se indican las energías de borde, que se calcula por la extrapolación tangencial del intervalo lineal de la curva que corta el eje hv . En primer lugar, en la Tabla 5.6 se visualiza una comparación de los valores de energía de borde entre los catalizadores de cobre y sus respectivos soportes. Los valores de la energía de borde de los soportes se pueden observar en la Figura A4 de los Anexos. Se observa una disminución en la energía de borde para cada catalizador resultante después de la impregnación de cobre al soporte, lo que se explica por el acercamiento entre la banda de valencia y la banda de conducción. Reportes anteriores han informado que la incorporación de cobre en un material específico generalmente produce una disminución en la brecha de banda [178-180], lo cual es consistente con nuestros resultados. También se informa que la energía de borde del CuO, cuya presencia se insinúa con los resultados de XPS y UV-Vis DRS, está entre 1.0 y 1.7 eV [180-182]. Por lo tanto, la contribución de la energía de borde de las especies de cobre en los catalizadores podría justificar la disminución del comportamiento observado.

Tabla 5.6. Valores de energía de borde de los catalizadores de cobre y sus respectivos soportes.

Soporte	Energía de borde del soporte, E_g (eV)	Catalizador	Energía de borde del catalizador, E_g (eV)
B	4.6	Cu/B	4.1
B10	6.0	Cu/B10	4.5
B5	5.8	Cu/B5	4.8
B2	5.7	Cu/B2	4.9
C10	6.2	Cu/C10	4.5

Por otro lado, se observa un aumento en la energía de borde conforme el contenido de Zr es mayor en los catalizadores de cobre. Un trabajo anterior con óxido de zirconio dopado con cobre reveló que cuando el contenido de Cu aumenta, se forma un borde de banda de absorción de longitud de onda más significativo y la energía de borde se reduce con el aumento de la concentración de cobre [183]. En este punto y en la misma línea de pensamiento, se debe afirmar que el aumento en el contenido de zirconio en

nuestros catalizadores debe reducir la concentración de cobre, lo que resulta en un aumento en la energía de borde, tal como se muestra en la Tabla 5.6.

5.1.8. Análisis de temperaturas programadas

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica útil para estudiar el comportamiento de reducción de los catalizadores soportados. En este estudio, se realizó H₂-TPR entre 50 y 850 °C para evaluar el comportamiento de reducción de las especies de cobre en los catalizadores de cobre (Cu/SBA-15 y Cu/Zr-SBA-15), tal como se muestra en la Figura 5.7. En general, se observa que el pico principal de reducción se desplaza hacia valores de temperatura más altos a medida que está incorporado un mayor contenido de Zr en los catalizadores de cobre, lo que significa que las partículas de cobre soportadas dificultan su reducción. Más notablemente, otro pico ancho de reducción a alta temperatura alrededor de 275 °C también es observado principalmente en la muestra con el contenido más alto de Zr (el catalizador Cu/B2).

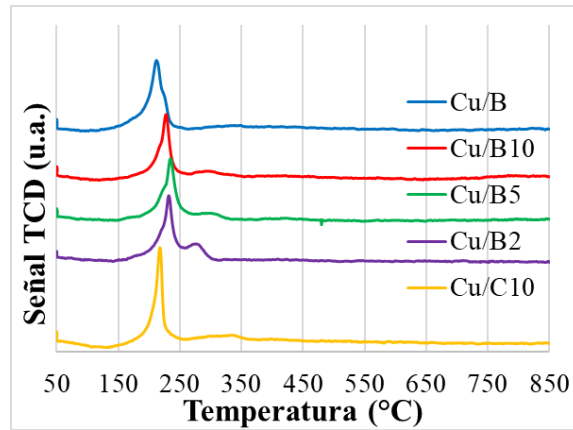


Figura 5.7. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores de cobre.

Todas las muestras de catalizador mostraron picos entre 160 y 350 °C con diferentes comportamientos dependiendo del contenido de Zr. Por lo tanto, y considerando que los picos no están bien resueltos porque parece que se superponen, se procedió a deconvolucionar y expresar los datos entre 80 y 360 °C en la Figura 5.8a. Cuatro contribuciones de los comportamientos de reducción de cobre se indican con las letras α , β , γ y δ en la Figura 5.8a y se enlistan en la Tabla 5.7 para dar más especificaciones. En primer lugar, todos los catalizadores de cobre se caracterizan por la presencia de 3 picos deconvolucionados. Por ejemplo, el catalizador de Cu/B se distingue por los picos α , β y δ , mientras que los catalizadores de cobre con Zr incluyen los picos β , γ y δ .

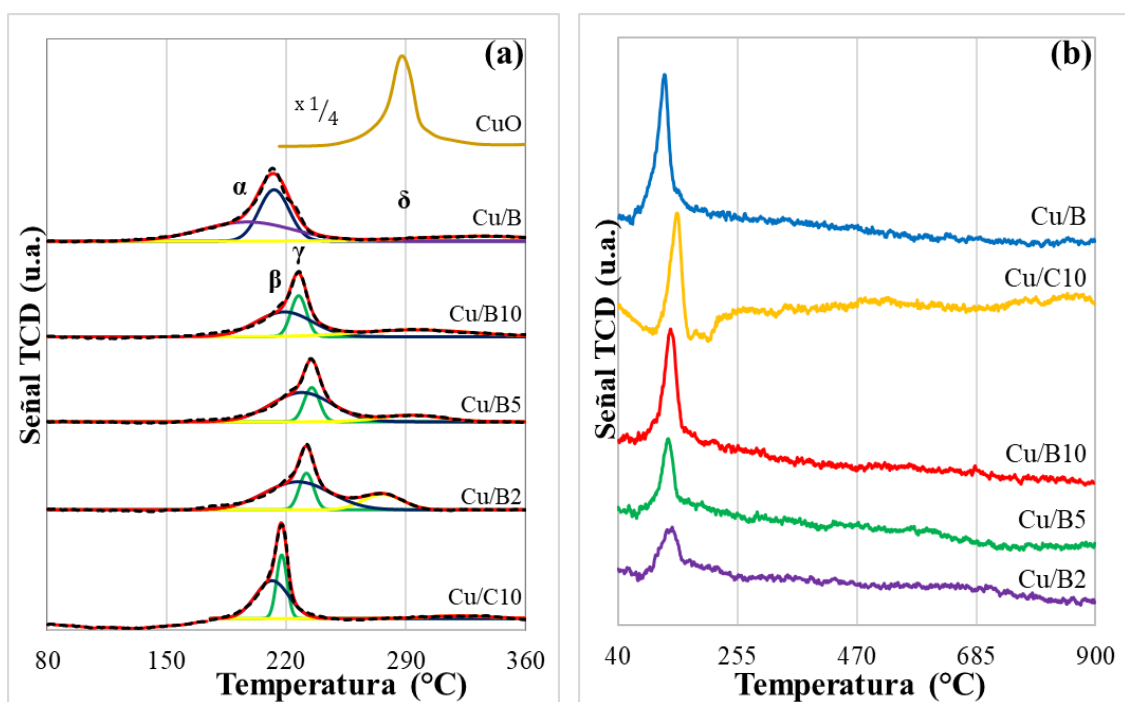


Figura 5.8. Perfiles de (a) H₂-TPR y (b) quimisorción de N₂O de los catalizadores de cobre.

El pico α se ubica a 197 °C y sólo se observa para el catalizador Cu/B (sin Zr) que posee la mayor contribución. Consideramos que el pico α se atribuye a las especies de CuO que interactúan con el SiO₂ del material de SBA-15. Además, se informa en la literatura que el pico β observado a 213 °C para el catalizador Cu/B está relacionado con el proceso de reducción de especies de cobre altamente dispersas en la superficie del material SBA-15 [184-187].

Cuando el Zr está presente en los catalizadores de cobre, el pico α ya no se observa y el desplazamiento de los picos se incrementa a temperaturas más altas, representado por el pico β en cada catalizador, que también corresponde a la mayor contribución. Un pico adicional, el pico γ , aparece en los catalizadores de cobre que contienen Zr. Este último pico se atribuye a la reducción de las especies de CuO que interactúan más fuertemente con las especies de Zr superficial [186]. Finalmente, también podemos observar el pico δ a las temperaturas más altas, que a su vez se desplaza a temperaturas más bajas a medida que aumenta el contenido de Zr en los catalizadores. Es decir, el cambio es de 333 °C en el catalizador Cu/B (sin Zr) a 276 °C en el catalizador Cu/B2 (mayor contenido de Zr), tal como se observa en la Tabla 5.7. El pico δ se asigna a la reducción de especies de grupos de cobre segregadas en forma bulk [184-187]. En la Figura 5.8a también se muestra un análisis de H₂-TPR de referencia registrado para una muestra de CuO que muestra un pico centrado a 289 °C para compararlo con el pico δ de los catalizadores de cobre soportados sobre SBA-15 y Zr-SBA-15.

Tabla 5.7. Resultados obtenidos de los análisis de temperaturas programadas (quimisorción de N₂O y H₂-TPR) de los catalizadores de cobre.

Muestra	Temperatura de reducción, H ₂ -TPR				Cu _{sup} ^b (μmol/g)	D ^c (%)
	Pico α (°C)	Pico β (°C)	Pico γ (°C)	Pico δ (°C)		
Cu/B	197 (44.4%)	213 (39.4%)	- ^a	333 (16.2%)	595.2	45.2
Cu/B10	- ^a	219 (49.5%)	227 (22.8%)	296 (27.7%)	548.2	50.4
Cu/B5	- ^a	229 (65.7%)	235 (19.4%)	293 (14.9%)	310.0	29.4
Cu/B2	- ^a	226 (62.0%)	232 (17.7%)	276 (20.3%)	243.4	21.2
Cu/C10	- ^a	212 (59.9%)	217 (31.9%)	321 (8.2%)	519.8	39.0

^a No Aplica, ^b Determinado por quimisorción de N₂O y ^c dispersión.

Se reconoce que la reducibilidad de las especies de cobre depende de los métodos de preparación de los materiales, la naturaleza de los soportes y los precursores, y las condiciones en los protocolos de reducción [184]. Por tanto, la diferencia en los perfiles de reducción de los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10 podría deberse a las diferentes formas de preparación de su soporte. El catalizador Cu/C10 presenta un comportamiento de reducción más estrecho de los picos β y γ con contribuciones más altas (Tabla 5.7) en comparación con el catalizador Cu/B10. Además, los resultados obtenidos a partir de los perfiles de quimisorción de N_2O (Figura 5.8b) indican una cantidad decreciente de especies de cobre en la superficie de los catalizadores, ya que existe un mayor contenido de zirconio. Las especies de cobre bien dispersas no se reducen fácilmente porque el soporte de ZrO_2 estabiliza fuertemente estas especies en estado oxidado [188]. Las interacciones con el soporte de óxido pueden reducir la tasa de reducción de CuO [189]. Esto está respaldado por la menor cantidad de cobre superficial en los catalizadores con mayor carga de Zr, tal como lo revelan los resultados de la Tabla 5.7. La Tabla 5.7 también indica la dispersión determinada para los catalizadores, donde los catalizadores Cu/B, Cu/B10 y Cu/C10

presentaron los valores más altos de dispersión, lo que sugiere que este parámetro se ve favorecido con un contenido nulo o bajo de Zr.

5.2. Reacción catalítica de deshidratación de glicerol

5.2.1. Ensayos preliminares

En esta sección se realiza una descripción cualitativa sobre el reconocimiento, establecimiento y adecuación del sistema catalítico para la reacción de deshidratación de glicerol. En primer lugar, se procedió con la construcción de un sistema de flujo gaseoso continuo para realizar los procesos de reducción de los catalizadores de cobre, así como de la instalación del reactor Parr y la adquisición de experiencia sobre su manejo, lavado y cuidado. También, se hizo necesario identificar el reactivo y los productos de reacción esperados (y disponibles) en los sistemas de detección (cromatógrafos GC y HPLC), considerando su cuantificación a través de la construcción de curvas de calibrado. Para los ensayos preliminares, se utilizó un material de Cu/ZrO₂ cuya caracterización ha sido reportada en un trabajo previo de nuestro grupo de investigación [125]. Se realizaron un conjunto de ensayos cambiando algunas variables (temperatura, masa de reactivo y masa

de catalizador) que permitieron conocer y adecuar las condiciones para llevar a cabo la reacción catalítica de manera reproducible. En uno de los primeros ensayos de adecuación se utilizó una masa de catalizador de 400 mg de Cu/ZrO₂ y una temperatura de 190 °C. En esta condición, se obtuvieron conversiones inferiores al 5% durante 4 h de reacción. Con esto en mente, se procedió a incrementar la temperatura a 220 °C con la intención de trabajar en un intervalo de conversión que permitiese resultados con minimización de errores asociados con las determinaciones cuantitativas. En esta condición, se alcanzaron conversiones de hasta 20%. También, se varió la masa de la solución acuosa de glicerol, notando que la menor cantidad de masa que aún permitía retirar las alícuotas planificadas del reactor Parr era de 60 g. Cuando se realizó un ensayo con 50 g de solución, no fue posible extraer suficientes alícuotas del reactor. Es importante mencionar que todos los ensayos se han realizado utilizando soluciones acuosas cuya concentración de glicerol es de 80% m/m y con una presión de 20 bar de N₂, la cual es ajustada con N₂ una vez que ha alcanzado la presión autógena (por lo general, 12 bar) al llegar a la temperatura de reacción (220 °C).

5.2.2. Efecto de la variación de la masa de catalizador Cu/ZrO₂

Aunado a la descripción realizada en la Sección 5.2.1, en este punto se tiene previsto mostrar un estudio del efecto de la masa de catalizador para los ensayos de deshidratación de glicerol usando el catalizador de referencia Cu/ZrO₂. La intención de este estudio fue economizar la masa de catalizador y simultáneamente, garantizar la obtención de resultados en régimen cinético. La conversión de glicerol en función de la masa de catalizador fue monitoreada durante 240 minutos de reacción y su perfil es representado en la Figura 5.9a. El ensayo de 50 mg muestra un comportamiento distinto de los otros y una tendencia lineal. Por su parte, los ensayos con masas de catalizador de 200 a 400 mg presentan comportamientos logarítmicos y similares entre sí, observándose un máximo de conversión alrededor de 20% con 250 mg. Para dar más sustento de ello y evaluar sus diferencias, se procedió a utilizar los datos de los primeros minutos de reacción para realizar la determinación de parámetros cinéticos, en una condición de minimización de interacciones de productos y la superficie del catalizador. En el primer caso, se construyó un gráfico de conversión versus tiempo de reacción (Fig. 5.9b), cuyo ajuste lineal proporcionó la pendiente para hallar la velocidad

inicial de la reacción. En el otro caso, se procedió a realizar un ajuste lineal de una cinética de primer orden con respecto al glicerol, donde la pendiente es la constante de velocidad (Fig. 5.9c). Se puede observar que ambos ajustes presentan valores de coeficiente de correlación (R^2) que indican comportamientos lineales (Fig. 5.9b y c). En la Figura 5.9d se representan los valores de velocidad inicial (forma de barra) y de constante de velocidad (forma de marcador triangular), denotando un comportamiento volcán cuyo máximo se encuentra en la condición de 250 mg con los valores respectivos de $3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/min.g}_{\text{cat}}$ y $1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Por otro lado, se aplicaron los criterios de Mears y de Weisz-Prater para evaluar las limitaciones difusionales en cada tiempo de reacción de los ensayos catalíticos. La Figura 5.9e muestra que los valores del criterio de Mears evaluados fueron inferiores a 0.15, lo cual apunta a que las limitaciones difusionales externas son despreciables [129]. Por su parte, la Figura 5.9f muestra un comportamiento potencial decreciente del criterio de Weisz-Prater conforme aumenta el tiempo de reacción. Además, se observa que los valores del criterio de Weisz-Prater disminuyen con el aumento de masa en los ensayos catalíticos, siendo estos inferiores a la unidad. Estos resultados indican que la resistencia a la difusión interna puede despreciarse en todos los ensayos catalíticos [190].

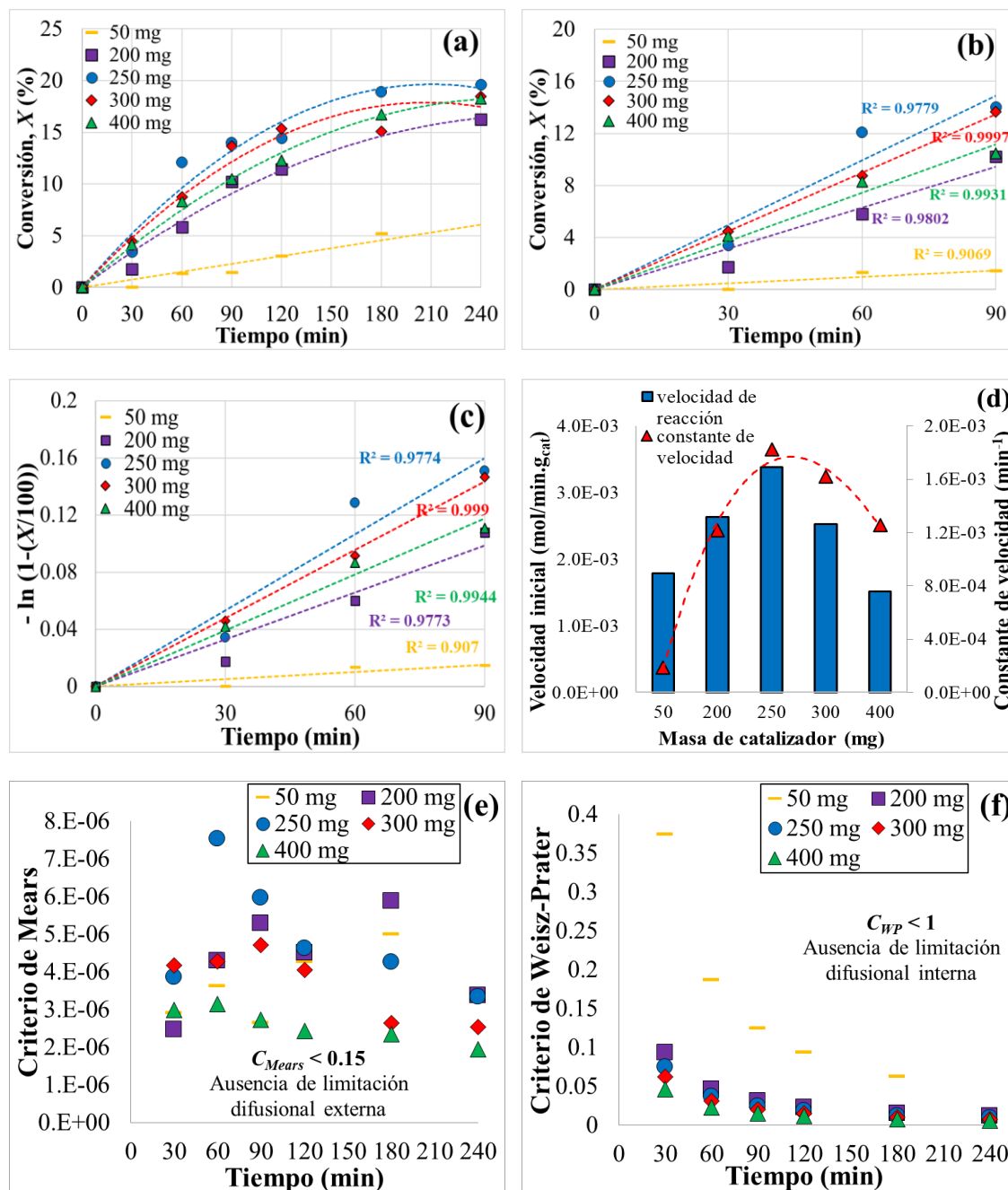


Figura 5.9. Perfil de conversión de glicerol en función del tiempo representado hasta (a) 240 minutos y (b) 90 minutos, (c) ajuste lineal de cinética de primer orden respecto al glicerol hasta 90 min, (d) representación

de valores de velocidad inicial y de constante de velocidad determinados en función de la masa del catalizador Cu/ZrO₂, y la presentación de los valores obtenidos al aplicar los criterios de (e) Mears y de (f) Weisz-Prater en función del tiempo de reacción.

En la Figura 5.10 se presenta la selectividad de los productos obtenidos a 90 minutos de reacción al variar la masa de catalizador. Los principales productos observados en la reacción fueron hidroxiacetona (HA) y el 1,2-propanodiol (1,2-PDO). También se obtuvieron otros compuestos minoritarios (especificados en la Figura 5.10), así como grupos de ácidos (ácido propanoico y ácido acrílico), de alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol) y de productos no identificados (denotados como “otros”), posiblemente producidos por reacciones secundarias entre los compuestos de la mezcla de reacción. En términos generales, se observa una importante selectividad hacia hidroxiacetona logrando porcentajes entre 72 y 77%, los cuales no varían considerablemente en función de la masa de catalizador. A su vez, se detectó la formación de 1,2-PDO con una selectividad entre 6 y 8%. La selectividad hacia piruvaldehído más importante se da con el uso de

50 mg de catalizador (4.4%) y disminuye con el aumento de la masa del catalizador. Un efecto contrario se observa para el grupo de los compuestos ácidos, los cuales aumentan proporcional a la masa usada en los ensayos, a pesar de su mínima contribución.

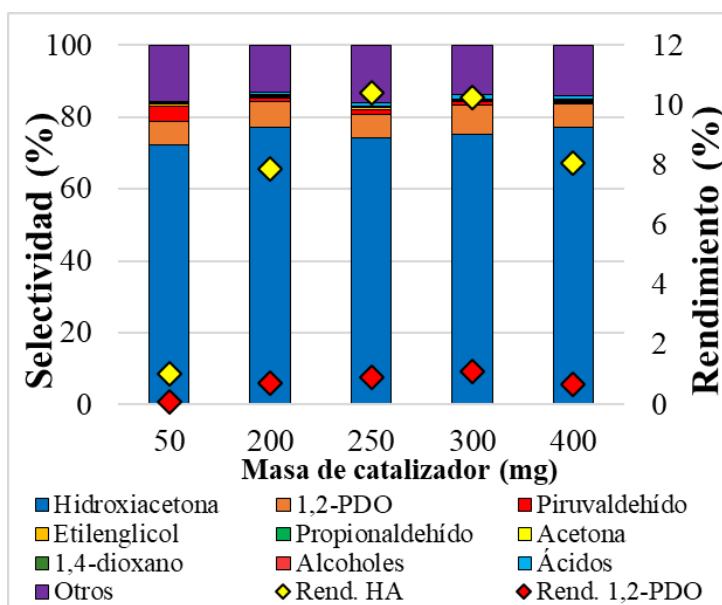


Figura 5.10. Selectividad de los productos y rendimiento de hidroxiaetona y 1,2-propanodiol a 90 minutos de reacción con diferentes masas del catalizador Cu/ZrO₂.

La alta selectividad hacia la hidroxiacetona se atribuye a la presencia de sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador que promueven la formación de un intermediario (2,3-enol) que rápidamente se inter-convierte [125]. Por su parte, la literatura reporta que la generación de 1,2-PDO puede ser originada por la hidrogenación de la hidroxiacetona a partir de especies de hidrógeno formadas en etapas de deshidrogenación del glicerol [191], tal como se esquematiza en la ruta de la Figura 1.6. La Figura 5.10 también muestra el rendimiento de los productos principales de la reacción a 90 minutos. Se observa que el rendimiento de hidroxiacetona y de 1,2-PDO aumenta proporcionalmente con la masa de catalizador con máximos a 250 y 300 mg, respectivamente. Los valores máximos de estos rendimientos son aproximadamente 10.5 y 1% para la hidroxiacetona y el 1,2-propanodiol, respectivamente. Todo esto sustenta los resultados cinéticos previos (valores de velocidad inicial y de constante de velocidad) para considerar 250 mg como una cantidad que asegura un proceso de deshidratación del glicerol en régimen cinético y con el mejor compromiso en cantidad de catalizador y desempeño catalítico.

5.2.3. Efecto de la relación Si/Zr en los catalizadores de Cu/SBA-15 y Cu/Zr-SBA-15

5.2.3.1. Perfiles de conversión

La Figura 5.11a muestra la conversión de glicerol en función del tiempo de reacción para los catalizadores de cobre, lo que indica un aumento lineal inicial hasta alcanzar un *plateau* alrededor de 180 a 240 min. Antes de evaluar cualquier parámetro cinético que pudiera obtenerse a partir de estos datos, se verificó la ausencia de limitaciones difusionales externas e internas aplicando los criterios de Mears y Weisz-Prater, respectivamente (Figura 5.11b y c). La aparente similitud entre los perfiles de conversión (Figura 5.11a) parece sugerir que no hay diferencia en la conversión de glicerol entre los diferentes catalizadores. Por lo tanto, para investigar más a fondo, se determinó la velocidad de reacción inicial específica a partir de la gráfica de conversión (X) en función del tiempo de reacción (Figura 5.11d), mientras que la constante de velocidad de reacción se determinó siguiendo un ajuste de cinética de primer orden a partir de la gráfica de $-\ln(1-(X/100\%))$ frente al tiempo de reacción (Figura 5.11e). Ambos gráficos se trazaron hasta 120 min, donde se logró el mejor ajuste del comportamiento lineal (Tabla A4) [192].

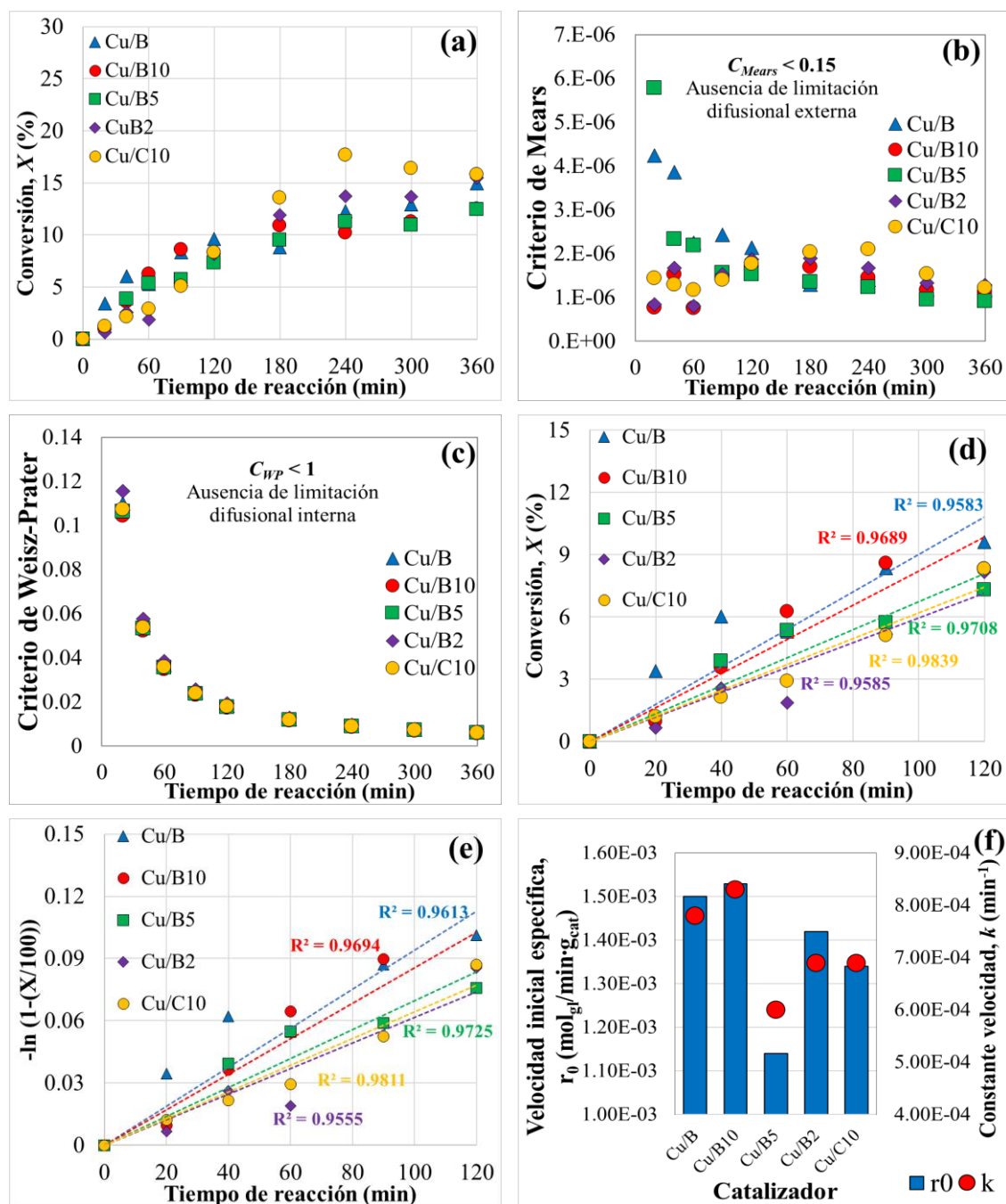


Figura 5.11. (a) Perfil de conversión de glicerol en función del tiempo, criterios de (b) Mears y (c) Weisz-Prater, y ajuste lineal de (d) conversión de glicerol y (e) cinética de primer orden con respecto a glicerol hasta 120 min

de reacción, y (f) representación gráfica de la velocidad de reacción inicial (gráfico de barras azul) y constante de velocidad (gráfico de puntos rojos) de los catalizadores de cobre. Condiciones de reacción: masa de catalizador (250 mg), 80 % m/m de solución acuosa de glicerol (60 g), atmósfera de N₂ (P = 20 bar), 220 °C y 800 rpm durante 6 h.

Los parámetros cinéticos resultantes se enumeran en la Tabla 5.8 y se representan en el gráfico que se muestra en la Figura 5.11f. Se observa que los catalizadores Cu/B y Cu/B10 presentan los valores más altos de velocidad de reacción inicial específica y constante de velocidad, lo que indica que una carga de zirconio nula o baja en los catalizadores mejora el rendimiento catalítico. Además, el valor más bajo de estos parámetros cinéticos se atribuyó al catalizador Cu/B5, que es el de menor acidez de Lewis de todos los catalizadores (Tabla 5.3).

Tabla 5.8. Valores de velocidad de reacción inicial específica, constante de velocidad y velocidades de formación inicial de hidroxiacetona (HA) y de 1,2-propanodiol (1,2-PDO) en los catalizadores de cobre.

Muestra	Velocidad específica inicial, r_0 $(\frac{\text{mol}_{\text{gl}}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}})$	Constante de velocidad, k (min^{-1})	Velocidad de formación inicial de HA $(\frac{\text{mol}_{\text{HA}}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}})$	Velocidad de formación inicial de 1,2-PDO $(\frac{\text{mol}_{1,2\text{-PDO}}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}})$
Cu/B	1.50×10^{-3}	7.79×10^{-4}	1.85×10^{-4}	4.59×10^{-6}
Cu/B10	1.53×10^{-3}	8.27×10^{-4}	3.29×10^{-4}	2.13×10^{-5}
Cu/B5	1.14×10^{-3}	5.98×10^{-4}	1.99×10^{-4}	1.32×10^{-5}
Cu/B2	1.42×10^{-3}	6.90×10^{-4}	2.24×10^{-4}	1.29×10^{-5}
Cu/C10	1.34×10^{-3}	6.92×10^{-4}	2.34×10^{-4}	1.30×10^{-5}

5.2.3.2. Selectividad y rendimiento de productos de reacción

La Figura 5.12a-e muestra los perfiles de selectividad de los productos y el rendimiento de hidroxiacetona (HA) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO) en función

del tiempo de reacción sobre los catalizadores de cobre. En general, se observa que el principal producto formado en la deshidratación del glicerol es la hidroxiacetona con valores de selectividad superiores al 90% para los primeros minutos de reacción. A medida que avanza la reacción, la selectividad de HA tiende a disminuir alcanzando valores entre 55 y 60% a los 360 minutos. El otro producto importante es el 1,2-propanodiol, cuyas selectividades pueden alcanzar hasta el 9% al final de la reacción. También se observaron otros productos menores como piruvaldehído, etilenglicol, propionaldehído, acetona, 1,4-dioxano y grupos de alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol) y de ácidos carboxílicos (ácidos propanoico y acrílico). La selectividad de cada uno de estos últimos es inferior al 1% durante todo el tiempo de reacción evaluado, excepto para la acetona, que supera dicho valor a los 240 minutos de reacción en la mayoría de los ensayos. Se observó otro conjunto de compuestos no identificados denominados "otros" que representan una selectividad del 3 al 35%, aumentando proporcionalmente con el tiempo de reacción. Además, los rendimientos de HA y 1,2-PDO también se pueden observar en la Figura 5.12a-e con las formas romboédricas amarillas y rojas, respectivamente, a medida que avanza el tiempo de reacción. En cuanto al rendimiento de HA

en las últimas 3 horas de la reacción, es posible indicar los rendimientos promedios de 7% para los catalizadores Cu/B10 y Cu/B5, de 8% para los catalizadores Cu/B y Cu/B2 y de 10% para el catalizador Cu/C10. Observando ahora el rendimiento de 1,2-PDO, se obtienen valores inferiores al 1% para el catalizador Cu/B, mientras que los catalizadores de cobre que contienen Zr alcanzan valores superiores al 1% en tiempos finales de reacción.

Al igual que con los parámetros cinéticos calculados previamente, parece que no existe una diferencia apreciable entre los valores de selectividad y de rendimiento hacia productos como la hidroxiacetona y el 1,2-propanodiol entre los catalizadores de cobre utilizados. Por lo tanto, se determinó la velocidad inicial de formación (r_f) de HA y de 1,2-PDO para cada catalizador, utilizando los datos de los primeros 120 minutos de la reacción. Los valores de la velocidad inicial de formación se enumeran en la Tabla 5.8 y se trazan en el gráfico de barras que se muestra en la Figura 5.12f. Es importante resaltar que se destacan un par de rutas principales para la transformación del glicerol a hidroxiacetona: (1) la deshidratación directa y (2) la deshidrogenación seguida de deshidratación [54]. Ambas vías promueven la

formación in situ de especies atómicas de hidrógeno que hidrogenan la hidroxiacetona a 1,2-PDO. Asimismo, los subproductos menores observados, como el etanol, el 2-propanol y el 1-propanol (especies próticas), pueden contribuir a la formación de especies atómicas activas para la hidrogenación de HA a 1,2-PDO, como se ha señalado en un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación [126]. La velocidad de formación inicial de los principales productos (HA y 1,2-PDO) presentó un máximo con el catalizador Cu/B10 y un mínimo con el catalizador Cu/B (Figura 5.12f), respectivamente. Además, hay un aumento en la velocidad de formación de HA (barra azul) y de 1,2-PDO (barra roja) en los catalizadores de cobre que contienen Zr en comparación con el catalizador de Cu/B, donde se obtuvieron las velocidades de formación más bajas de HA y de 1,2-PDO.

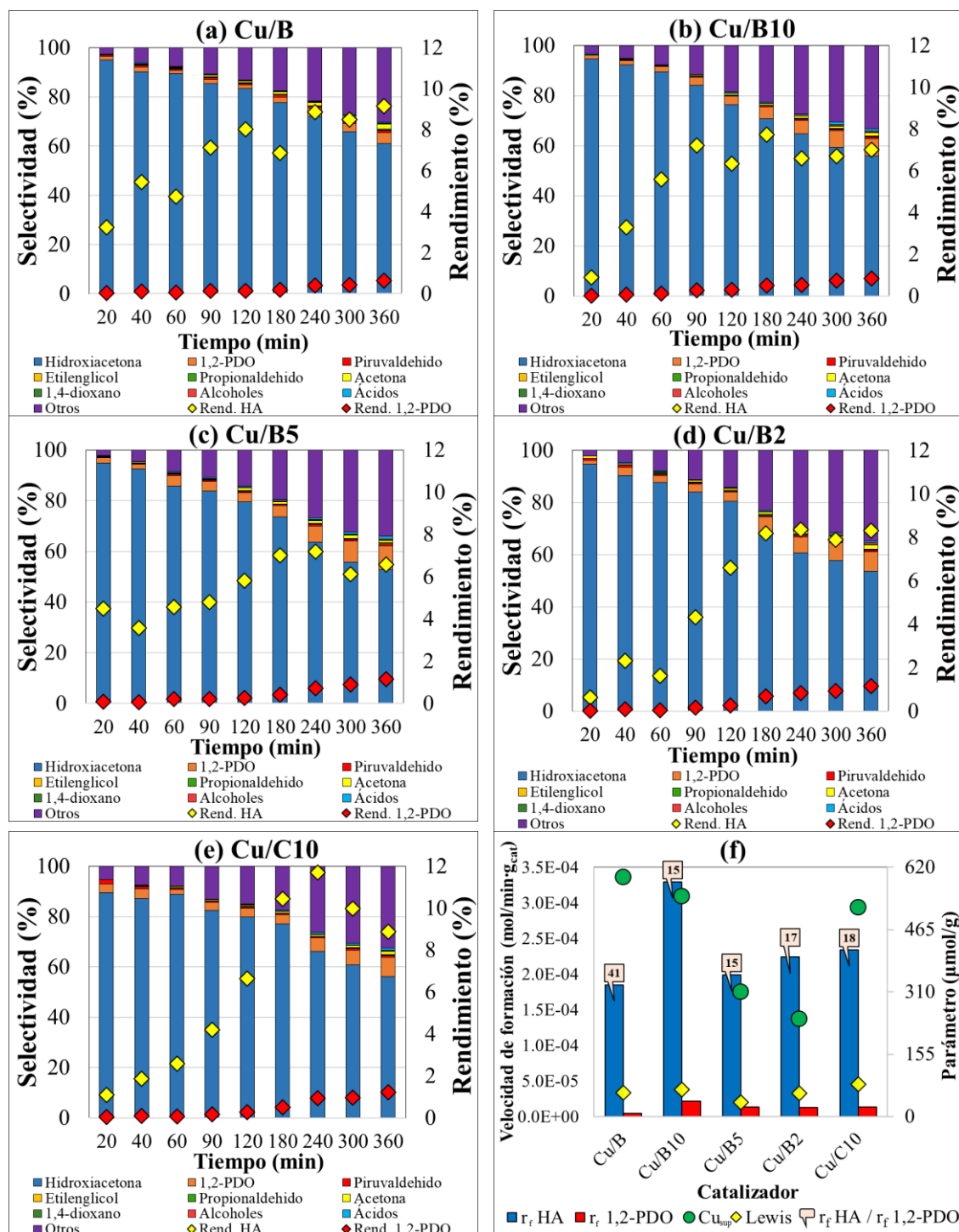


Figura 5.12. Selectividad de los productos y rendimiento hacia hidroxiaetona (HA) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO) en función del tiempo de

reacción para los catalizadores de cobre: **(a)** Cu/B, **(b)** Cu/B10, **(c)** Cu/B5, **(d)** Cu/B2 y **(e)** Cu/C10. **(f)** Representación gráfica de la velocidad de formación de HA y 1,2-PDO y su relación, así como la cantidad de Cu superficial y la acidez de Lewis en los catalizadores de cobre.

Cuando se presta atención a los valores de la relación de las velocidades de formación de HA y de 1,2-PDO, se encuentra una mayor preferencia por formar HA sobre el catalizador Cu/B (relación = 41). Estos resultados parecen confirmar que la presencia de especies de zirconio en los catalizadores de cobre promueve la velocidad de formación inicial de HA y principalmente la de 1,2-PDO. La activación de especies de hidrógeno que interactúan con especies de zirconio superficial podría explicar una vía de hidrogenación de HA en 1,2-PDO [193]. Por un lado, la deshidrogenación en la conversión del glicerol provocaría la formación de especies atómicas de hidrógeno [194]. Por otro lado, el medio de reacción acuoso generaría la hidroxilación superficial del catalizador, dando lugar a especies de hidrógeno. Se ha reportado que los grupos hidroxilo y el agua adsorbida

tienen un papel como agentes de hidrogenación en la superficie de Cu(111) para compuestos carbonílicos por transferencia de protones [[195](#)].

5.2.3.3. Caracterización post-reacción de los catalizadores de cobre

Para investigar la presencia de lixiviación de cobre en los catalizadores posterior a la reacción, se realizó una caracterización por ICP. Los resultados de ICP se muestran en la Tabla 5.9, donde los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10 revelaron los valores más altos de lixiviación de cobre. Debe subrayarse que la presencia de una mayor carga de zirconio puede inducir estabilidad y una fuerte interacción con las especies de cobre, lo que minimiza la lixiviación de cobre. Esto es particularmente notable para los catalizadores Cu/B5 y Cu/B2 que presentaron valores respectivos de 27.1 y 27.7% de lixiviación de cobre. Este aspecto se puede atribuir a cierta acumulación de zirconio en la interfase y/o sobre las especies de cobre [[173](#)].

Tabla 5.9. Contenido de cobre y contenido de fases identificado por DRX de los catalizadores de cobre post-reacción.

Catalizador post-reacción	Cu_{fresco} (%)^a	Cu_{post-reacción} (%)^a	Lixiviación de Cu (%)^b	Fase de Cu⁰ (%)^c	Fase de Cu₂O (%)^c
Cu/B	4.7	3.3	29.8	24.1	75.9
Cu/B10	4.9	3.2	34.7	58.4	41.6
Cu/B5	4.8	3.5	27.1	100	-
Cu/B2	4.7	3.4	27.7	100	-
Cu/C10	4.3	2.8	34.9	39.7	60.3

^a Contenido de cobre en catalizador determinado por ICP, ^b Expresión para lixiviación= $(Cu_{fresco} - Cu_{post-reacción}) \times 100\% / (Cu_{fresco})$ y ^c Estimado por DRX.

La Figura 5.13a muestra los patrones de DRX a ángulos bajos de los catalizadores de cobre posterior a la reacción. La preservación de la estructura mesoporosa después de la reacción catalítica es sugerida por la presencia de picos bien definidos en los catalizadores Cu/B y Cu/C10, así como para los catalizadores Cu/B10, Cu/B5 y Cu/B2 debido a la anchura

máxima observada. Por otro lado, además de la presencia de lixiviación de cobre en los catalizadores posterior a la reacción, el análisis de difracción de rayos X a ángulos convencionales también reveló la presencia de sinterización de cobre debido a la aparición de picos de difracción característicos de las especies de cobre (Figura 5.13b). Entre estas especies de cobre se puede destacar la presencia de cobre metálico (Cu^0) por los picos a $2\theta = 43.3, 50.4$ y 74.0° (JCPDS 04-0836), y además óxido de cobre(I) (Cu_2O) debido a los picos ubicados en $2\theta = 36.4, 42.3, 61.3$ y 73.5° (JCPDS 05-0667) con su respectiva proporción que se encuentra en la Tabla 5.9. Las Figuras A12-A16 muestran la coincidencia de los patrones de las fases de Cu^0 y de Cu_2O reportada en la base de datos PDF con cada uno de los catalizadores de cobre estudiados. La Tabla A5 también enumera la posición 2θ de los picos característicos de las fases de Cu^0 y de Cu_2O . Por otro lado, no se detectó la presencia de óxido de cobre (II) (CuO) en los catalizadores de cobre posterior a la reacción por la técnica de DRX.

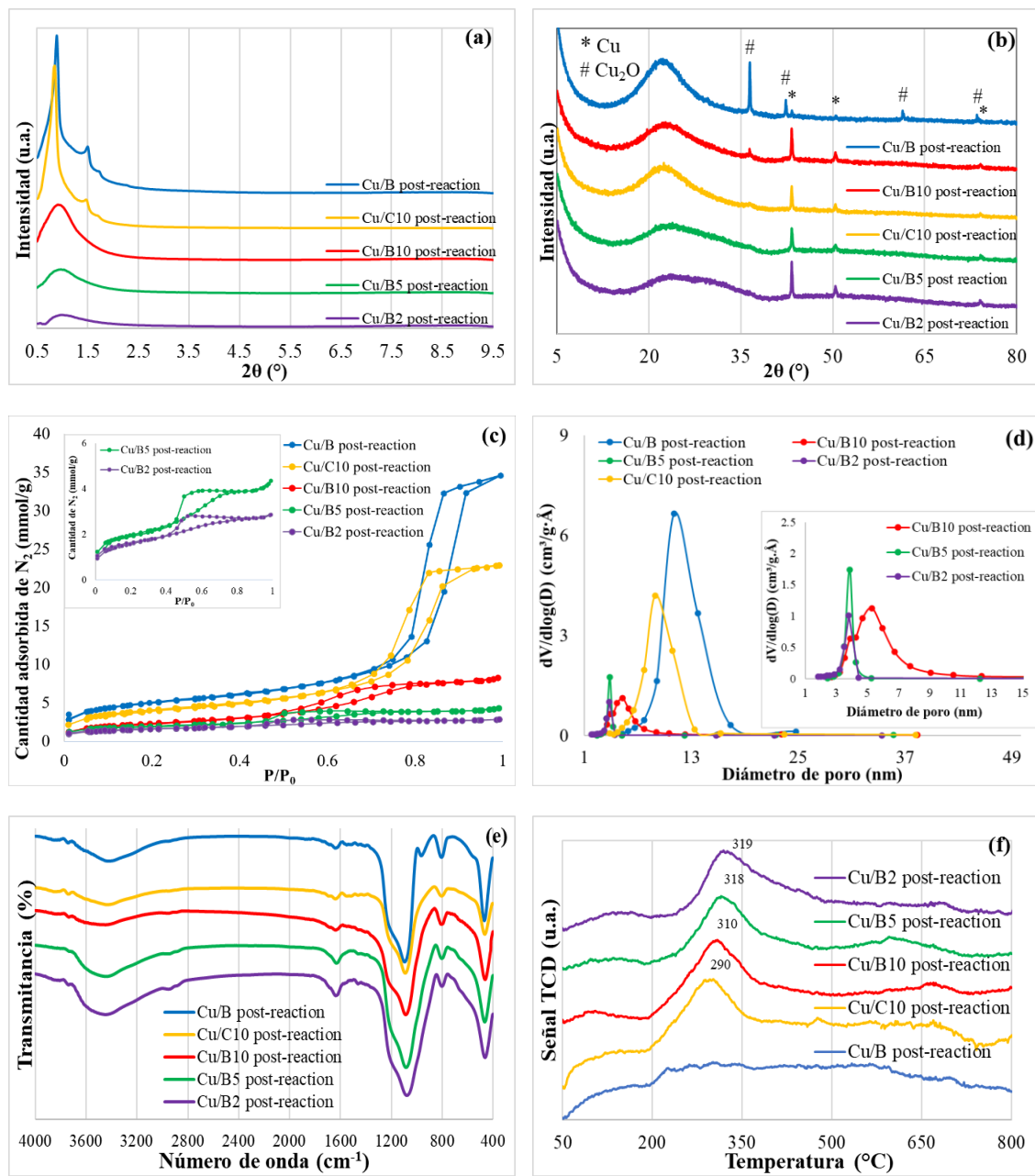


Figura 5.13. Patrones de DRX registrados a (a) ángulos bajos y (b) ángulos convencionales, (c) isothermas de fisisorción de N₂, (d) distribución del

tamaño de poro, (e) espectros FT-IR y (f) análisis de TPO de los catalizadores de cobre posterior a la reacción.

Cabe señalar que la presencia de zirconio reflejó conservación de especies metálicas de cobre en los catalizadores posteriores a la reacción (Tabla 5.9 y Figura 5.13b). Esto es especialmente evidente para las muestras Cu/B5 y Cu/B2 que contienen una alta carga de zirconio. También hay que destacar que la presencia de zirconio parece estabilizar las especies de cobre en estado metálico. En otro reporte se informa que las especies de cobre altamente dispersas están protegidas por la presencia de vacancias de oxígeno presentes en el ZrO_2 [172].

Las isothermas de fisisorción de N_2 y la distribución del tamaño de poro de los catalizadores de cobre posteriores a la reacción se muestran en las Figura 5.13c y d. La Figura 5.13c muestra que las isothermas mantuvieron el comportamiento típico de los materiales mesoporosos (isothermas tipo IV) después de la reacción catalítica. Sin embargo, los parámetros texturales de los catalizadores post-reacción presentados en la Tabla 5.10 son generalmente más bajos que los catalizadores frescos de cobre (comparación

con la Tabla 5.2). La disminución en los valores de área de superficie BET, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores de cobre posteriores a la reacción podría inferirse por la obstrucción porosa de especies orgánicas formadas en los ensayos catalíticos. Esta disminución de los parámetros texturales es más pronunciada para los catalizadores Cu/B10, Cu/B5 y Cu/B2 alcanzando una pérdida de alrededor del 50% en el área superficial BET, en lugar de los catalizadores Cu/B y Cu/C10, donde el valor de pérdida promedio es de alrededor del 25%. Una explicación para esta última observación se basa en el tipo de ciclo de histéresis (es decir, el tipo de sistema poroso), donde el ciclo de histéresis H1 proporciona un tamaño de poro más grande y un orden superior que contribuye a inhibir la presencia de moléculas orgánicas voluminosas dentro de la cavidad porosa.

Tabla 5.10. Parámetros texturales y cantidad de CO₂ desorbido por análisis TPO de los catalizadores de cobre post-reacción.

Catalizador post-reacción	Área superficial BET (m²/g)^a	Volumen de poro (cm³/g)^b	Tamaño de poro promedio (nm)^c	Cantidad de CO₂ desorbido (μmol/g)^d
Cu/B	400	1.17	11.1	311
Cu/B10	189	0.27	5.3	1014
Cu/B5	153	0.14	3.8	844
Cu/B2	124	0.09	3.8	834
Cu/C10	326	0.79	9.0	942

^a Valor determinado por la aplicación del método de Rouquerol [[160-162](#)], ^b Volumen de poro total obtenido a $P/P_0 = 0.95$, ^c Tamaño de poro promedio obtenido aplicando el método BJH y ^d Determinado por análisis de TPO.

La Figura 5.13e muestra los espectros FT-IR de los catalizadores de cobre posterior a la reacción. Los espectros muestran señales de baja intensidad entre 2900 y 3000 cm^{-1} relacionadas con los modos de vibración de la tensión C-H. También se observan señales asociadas a los modos de vibración C-H en un rango entre 1400 y 1500 cm^{-1} . Este par de señales se atribuye a la presencia de especies orgánicas adsorbidas durante la reacción catalítica. Una descripción detallada de las bandas adicionales no están descritas en este trabajo pero se puede encontrar en un trabajo previamente reportado [162].

La deposición de carbono se caracterizó por la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores de cobre posterior a la reacción (Figura 5.13f). La cantidad desorbida de CO_2 expresada en la Tabla 5.10 está directamente relacionada con la cantidad de carbono depositado. La mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis (Tabla 5.3) notada para las muestras Cu/B10 y Cu/C10 con valores de 67 y 80 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente, se reflejó en la mayor cantidad observada de CO_2 desorbido para estas muestras con los valores de 1014 y 942 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente (Tabla 5.10). Cabe señalar que la cantidad de CO_2 desorbida por la muestra Cu/C10 fue menos pronunciada que la cantidad de CO_2 desorbida por la muestra de Cu/B10

probablemente debido a la presencia de un mayor volumen de poro en las muestras post-reacción (Cu/C10, 0.79 cm³/g y Cu/B10, 0.27 cm³/g, Tabla 5.10). Es ampliamente reportado que los sitios ácidos son responsables de la formación de coque debido a la polimerización y aromatización que conducen a la deposición carbonosa [19]. Se reporta que los grupos hidroxilo del glicerol son adsorbidos y activados por sitios ácidos de Lewis [196]. Una gran cantidad de sitios ácidos puede iniciar vías de reacción para la formación de productos secundarios [197]. Junto a esta característica, también hay que destacar que los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10 también presentaron la mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted con los valores de 5 y 7 μmol/g respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 5.3. Los sitios ácidos con alta fortaleza pueden acelerar la deposición de coque [198]. Por último, la muestra Cu/B es el catalizador Cu/SBA-15 sin zirconio. En este caso, cabe destacar que se notó la menor cantidad de CO₂ desorbido con un valor de 311 μmol/g. Esto demuestra que la presencia de especies de zirconio en la estructura del material SBA-15 produjo acidez. Además, también se debe señalar que la presencia de una mayor cantidad de especies de zirconio (catalizadores Cu/B5 y Cu/B2) indujo un cambio en la ubicación de la

temperatura máxima a temperaturas más altas, lo que sugiere una mayor interacción de las especies carbonáceas depositadas con el ZrO_2 .

5.2.3.4. Reciclado del catalizador Cu/C10

Se procedió a realizar el reciclo del catalizador Cu/C10. Después de la prueba catalítica, el catalizador Cu/C10 usado se recuperó, se lavó con agua y se secó. Antes de la prueba de reciclo catalítico, el material se calcinó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h y finalmente se redujo en flujo de H_2 durante 4 h. En la Figura 5.14a se muestra una comparación entre los perfiles de conversión observados para el catalizador Cu/C10 fresco y reciclado. Se puede observar una marcada disminución de los valores de conversión en función del tiempo de reacción para el ensayo reciclado en comparación con el rendimiento del catalizador fresco. Para corroborar esta observación, la velocidad de reacción inicial específica y la constante de velocidad fueron determinadas a partir del ajuste lineal de los datos en los primeros 120 minutos de la reacción. Estos ajustes lineales se ilustran en las Figuras 5.14b y c.

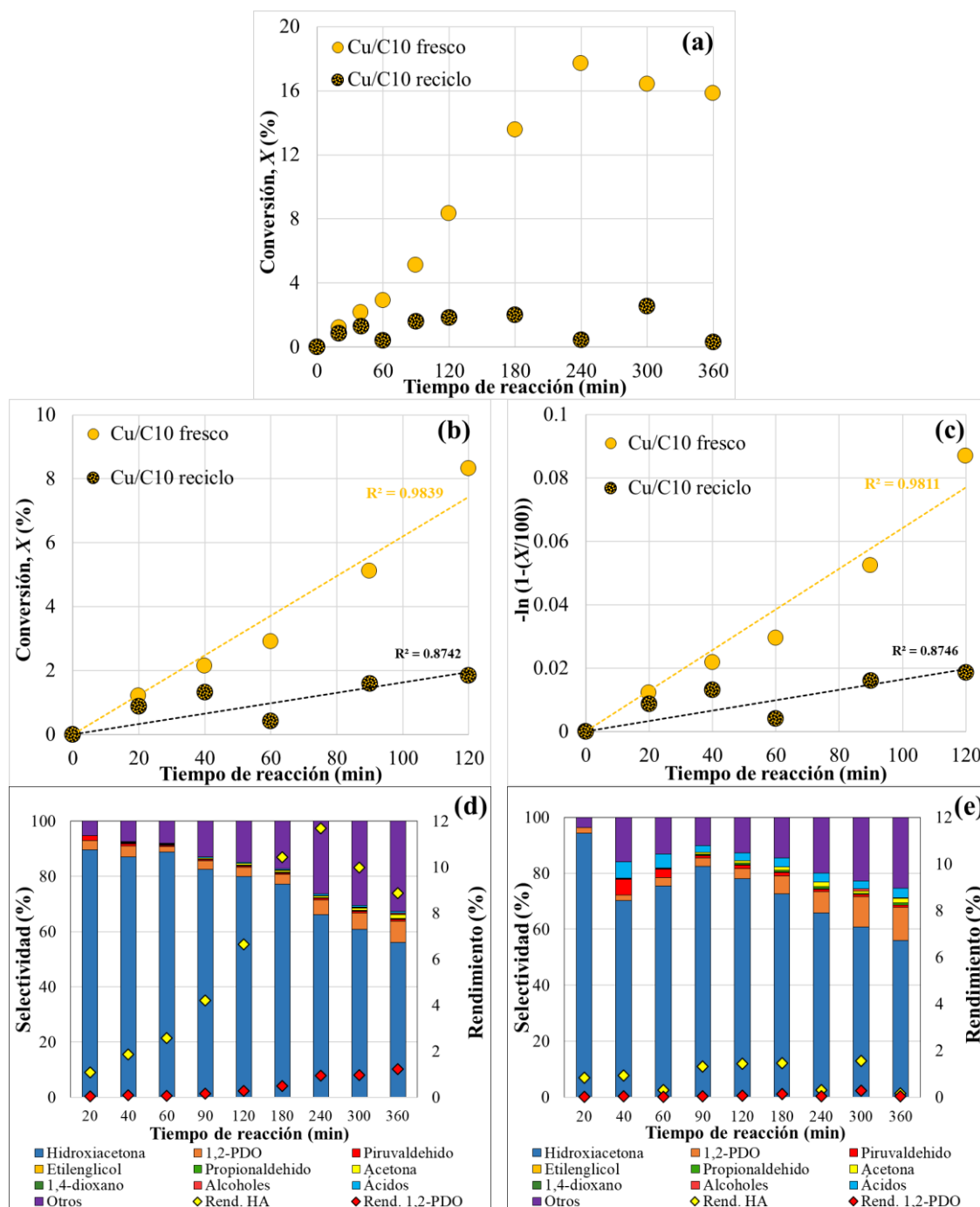


Figura 5.14. (a) Perfiles de conversión de glicerol en función del tiempo, ajustes lineales hasta 120 minutos de reacción de (b) la conversión de glicerol

y (c) la cinética de primer orden para glicerol, así como selectividad de productos y rendimientos de HA y 1,2-PDO para las pruebas catalíticas utilizando el (d) catalizador Cu/C10 fresco y el (e) catalizador Cu/C10 reciclado.

Los resultados de estos ajustes indican una marcada disminución en la actividad catalítica del catalizador Cu/C10 reciclado. La velocidad de reacción específica inicial del catalizador Cu/C10 reciclado fue aproximadamente un orden de magnitud menor que la observada en el fresco (Tabla 5.11). En cuanto a la constante de velocidad, se observó un valor de $1.29 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para el material reciclado mientras que para el material fresco se observó un valor de $6.92 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (Tabla 5.11). Asimismo, el reciclo generó un menor rendimiento para la producción de hidroxiacetona, tal como se puede observar en el contraste de las Figuras 5.14d y e. De igual manera, se observaron valores de velocidad de formación inicial más bajos tanto para la hidroxiacetona como para el 1,2-propanodiol con el catalizador Cu/C10 reciclado (Tabla 5.11).

Tabla 5.11. Valores de velocidad de reacción inicial específica, constante de velocidad y velocidades de formación inicial de hidroxiacetona (HA) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO) en el catalizador Cu/C10 fresco y reciclado.

Muestra	Velocidad específica inicial, r_0 $\left(\frac{\text{mol}_{\text{gl}}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right)$	Constante de velocidad, k (min^{-1})	Velocidad de formación inicial de HA $\left(\frac{\text{mol}_{\text{HA}}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right)$	Velocidad de formación inicial de 1,2-PDO $\left(\frac{\text{mol}_{1,2\text{-PDO}}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right)$
Cu/C10 fresco	1.34×10^{-3}	6.92×10^{-4}	2.34×10^{-4}	1.30×10^{-5}
Cu/C10 reciclado	2.70×10^{-4}	1.29×10^{-4}	6.33×10^{-5}	2.45×10^{-6}

La disminución de la actividad catalítica del catalizador Cu/C10 reciclado puede explicarse por la presencia de lixiviación de las especies de Cu, corroborándose por el menor porcentaje másico y atómico de Cu junto con el Si observado para el catalizador reciclado en relación con el catalizador fresco (análisis SEM-EDS, Tabla 5.12 y Figura 5.15a-c).

Tabla 5.12. Composición elemental semicuantitativa del catalizador Cu/C10 fresco, post-reacción y reciclado por SEM-EDS.

Catalizador	Cu (% m/m)	Cu (% at.)	O (% at.)	Si (% at.)	Zr (% at.)	Relación Si/Zr
Cu/C10 fresco	5.7	1.9	70.6	26.3	1.2	21.4
Cu/C10 post- reacción	4.6	1.5	75.9	20.5	2.1	9.8
Cu/C10 reciclado	3.2	1.1	73.3	23.3	2.3	10.1

Otro factor responsable de la disminución de la actividad catalítica sería la presencia de sinterización de cobre dado por la presencia de picos de difracción característicos del óxido de cobre (I) (Figura 5.15d) junto con, posiblemente, especies carbonosas atribuidas al grafito. Esto último debido a la presencia de un pico de difracción intenso en la posición $2\theta = 26.5^\circ$ [199]. La deposición carbonosa también fue reforzada por espectroscopia FT-IR debido a la presencia de señales con muy baja intensidad entre aproximadamente 2900 y 3000 cm^{-1} atribuidas a los modos de vibración de

estiramiento C-H y a los modos de vibración de flexión C-H entre 1400 y 1500 cm^{-1} (Figura 5.15e). La deposición de especies de carbono junto con la sinterización de especies de cobre estaría corroborada por la disminución de la actividad catalítica.

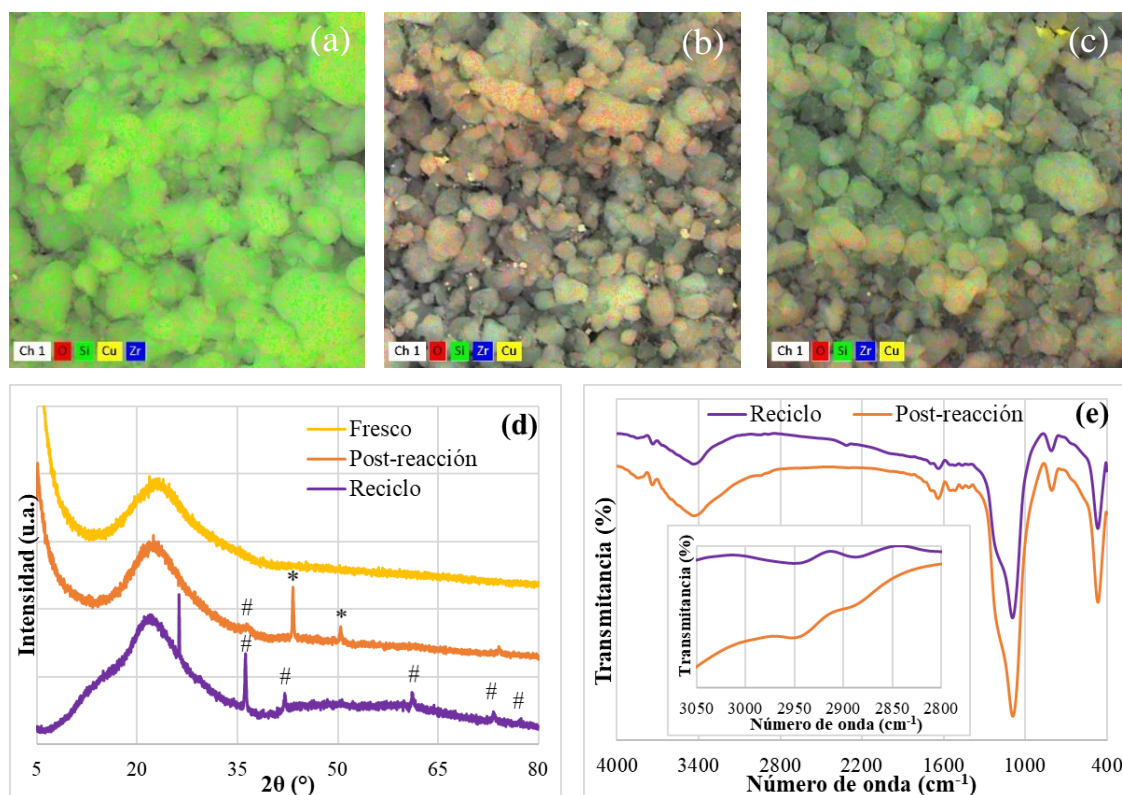


Figura 5.15. Mapeo SEM-EDS del catalizador Cu/C10: (a) fresco, (b) post-reacción y (c) reciclado, así como (d) los patrones de DRX a ángulos convencionales del catalizador Cu/C10 fresco, post-reacción y reciclado y (e) espectro FT-IR del catalizador Cu/C10 post-reacción y reciclado.

5.2.3.5. Discusión de resultados

En este estudio se investigaron catalizadores de cobre soportados en materiales tipo SBA-15 que contienen zirconio en la conversión de glicerol a compuestos de mayor valor agregado en ausencia de hidrógeno. Se exploraron diferentes relaciones Si/Zr (∞ , 10, 5 y 2) y una carga fija de cobre (5%) para evaluar su efecto sobre el rendimiento catalítico. A partir de ello, fueron considerados varios descriptores para corroborar la comprensión de la actividad catalítica. Entre estos descriptores, se incluyen propiedades de composición, textura, estructura y acidez, especies de cobre expuestas, y la estabilidad frente a la lixiviación y sinterización del cobre, así como de la deposición de carbono.

La presencia de sitios ácidos de Lewis fue crítica para que ocurriera la deshidratación del glicerol. En este punto, el principal producto formado en la deshidratación del glicerol fue la hidroxiacetona (HA) con valores de selectividad superiores al 90% para los primeros minutos de reacción con los catalizadores de cobre investigados (Figura 5.12a-e). Cabe destacar que entre los productos también se observó el 1,2-propanodiol (1,2-PDO) incluso en ausencia de hidrógeno externo. La formación de 1,2-PDO mejoró por la

presencia de zirconio en los catalizadores. Junto a estos aspectos señalados en la selectividad, es necesario resaltar que los catalizadores Cu/B y Cu/B10 presentaron los mayores valores de velocidad inicial de reacción específica y de constante de velocidad (Tabla 5.8), lo que significa que una carga de zirconio nula o baja en los catalizadores mejoró el rendimiento catalítico. Los valores de las velocidades de reacción iniciales para los catalizadores Cu/B y Cu/B10 fueron $1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{gl}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ y $1.53 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{gl}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$, respectivamente, mientras que sus constantes de velocidad fueron $7.79 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y $8.27 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Además, el valor más bajo de estos parámetros cinéticos se observó para el catalizador Cu/B5 ($1.14 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{gl}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ y $5.98 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), que fue el que presentó la menor cantidad de sitios ácidos de Lewis de todos los catalizadores (Tabla 5.3). Finalmente, para complementar la visión global de los resultados catalíticos, cabe mencionar que la presencia de especies de zirconio en los catalizadores de cobre promovió la velocidad inicial de formación de la HA, especialmente para los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10, presentando respectivamente los valores de $3.29 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{HA}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ y $2.34 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{HA}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$, así como de la velocidad de formación inicial hacia 1,2-PDO, especialmente sobre el catalizador Cu/B10 con un valor de $2.13 \times 10^{-5} \text{ mol}_{1,2\text{-PDO}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ (Tabla 5.8).

Ahora es necesario resaltar el efecto de los descriptores mencionados anteriormente para una mejor comprensión del desempeño catalítico observado en los catalizadores de cobre. En cuanto a las propiedades texturales, es importante señalar que la presencia de una alta carga de zirconio indujo una disminución importante en el diámetro de poro de las muestras Cu/B5 y Cu/B2 (Tabla 5.2). Además, el orden de largo alcance de estos materiales quedó casi totalmente comprometido considerando que el análisis estructural realizado por difracción de rayos X en ángulos bajos indicó la ausencia de los picos bien resueltos del material mesoporoso SBA-15 (Figura 5.2a). Junto a estas características en los catalizadores con alta carga de zirconio (catalizadores Cu/B2 y Cu/B5), el análisis por HRTEM indicó que se formaron partículas de Cu más grandes en las muestras con mayor contenido de zirconio (Figura 5.3). Esto indicó que las especies de zirconio anclaron las especies de cobre con una interacción más fuerte que el SiO₂. La alta carga de Zr debe eventualmente intensificar el anclaje del cobre en un punto en el que inevitablemente debe ocurrir la cobertura o acumulación de especies de Zr sobre el cobre, alcanzando un nivel que también suprime el papel del cobre expuesto, lo que justifica los valores atómicos superficiales de Cu/Zr más bajos de 0.474 y 0.460 observados para las muestras Cu/B5 y

Cu/B2 respectivamente por XPS (Tabla 5.4). Esta característica también fue reforzada por los resultados de quimisorción de N_2O que indicaron una disminución en la dispersión de cobre en los catalizadores con un mayor contenido de zirconio (Tabla 5.7). Aunque estos materiales (los catalizadores Cu/B5 y Cu/B2) lograron una mayor estabilidad frente a la lixiviación de cobre (Tabla 5.9), esto no fue suficiente para superar los aspectos de textura, estructura y accesibilidad del cobre ya presentes en estos materiales frescos. Además, para estos catalizadores (muestras Cu/B5 y Cu/B2), la presencia de sinterización de cobre y deposición de carbono fue apreciable, lo cual debilitó aún más el papel de los sitios activos aún disponibles ayudando a explicar los valores más bajos observados para los parámetros cinéticos (Tabla 5.8), como la velocidad de reacción inicial específica y la constante de velocidad.

Se debe indicar otro punto de vista para los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10. En este caso, la presencia de una menor carga de Zr indujo una mejor conservación tanto de las propiedades de textura (Figura 5.1 y Tabla 5.2) como del orden de largo alcance del soporte SBA-15 (Figura 5.3d-f). La baja carga de especies de Zr también fue beneficiosa para cierta incorporación de Zr en la estructura de SBA-15, a juzgar por el aumento observado en la

energía de enlace del componente de mayor energía por XPS de los picos deconvolucionados del orbital Zr $3d_{5/2}$ (Tabla 5.5). Esto proporcionó alguna indicación de la formación de enlaces Si-O-Zr y la incorporación de Zr en la estructura de SBA-15. De hecho, esta característica también se observó en las muestras de Zr de alta carga (catalizadores Cu/B5 y Cu/B2), sin embargo, en el caso de los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10, la presencia de una baja carga de zirconio pudo minimizar la cobertura y acumulación de Zr sobre las partículas de cobre y, además, estas especies de zirconio incorporadas a la estructura SBA-15 terminaron anclando las especies de cobre, distribuyéndolas de manera homogénea. En este aspecto, el análisis XPS reveló proporciones atómicas más altas de Cu/Zr en las muestras Cu/B10 y Cu/C10 (Tabla 5.4), lo que sugiere un enriquecimiento de cobre en la superficie de estos catalizadores. La característica de los átomos de cobre expuestos también se vio reforzada por los resultados de quimisorción de N_2O que indicaron que los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10 presentaron una mayor dispersión de cobre en comparación con las muestras de Cu/B5 y Cu/B2 (Tabla 5.7). También hay que añadir que en el caso de los catalizadores Cu/B10 y Cu/C10, la presencia de especies de zirconio incorporadas no proporcionó suficiente estabilidad para minimizar la

lixiviación y la sinterización del cobre (Tabla 5.9). Las propiedades mejoradas de Cu/B10 y Cu/C10 se reflejaron en los valores más altos de las velocidades de formación de HA entre los catalizadores, y puntualmente el catalizador Cu/B10 que mostró la mayor velocidad de formación de 1,2-PDO (Tabla 5.8). Sin embargo, el método de preparación del soporte cambiando el orden de adición de los precursores de Si y Zr afectó la cantidad de Zr introducida en el material Cu/C10. Los resultados por SEM-EDS y XPS revelaron que el material Cu/C10 presentó el porcentaje más bajo de Zr introducido, lo que resultó en parámetros cinéticos más bajos (velocidad de reacción inicial específica y constante de velocidad) en comparación con el catalizador Cu/B10 (Tabla 5.8).

Por otro lado, el catalizador Cu/B10 terminó siendo el más activo de todos los materiales incluso cuando se compara con el material sin especies de zirconio (catalizador Cu/B). La ausencia de Zr en el catalizador Cu/B no proporcionó la introducción de la acidez de Lewis derivada de las especies de Zr, factor esencial para la deshidratación, así como la ausencia de Zr no contribuyó al anclaje de las especies de cobre y a la estabilidad de la estructura de SBA-15 terminando en un catalizador muy expuesto a las

susceptibilidades de la lixiviación y sinterización del cobre. Finalmente, se debe prestar atención a la presencia de especies de Cu^+ , especialmente en el catalizador Cu/B10 post-reacción. Teniendo en cuenta la formación de 1,2-PDO, se debe argumentar que su formación podría promoverse a partir de especies de hidrógeno producidas a partir de rutas de deshidrogenación de glicerol junto con algún efecto sinérgico de Cu^0 y Cu^+ para la hidrogenación de hidroxiacetona. Algunos reportes han informado que las especies activas que participan en la deshidratación del glicerol son especies de cobre metálico [200, 201]. Por lo general, se acepta que la desoxigenación del glicerol puede ocurrir mediante deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación [200, 201]. La función principal del Cu metálico es proporcionar sitios activos para la activación del glicerol; mientras que las especies de cobre oxidado, que tienen la función de aportar sitios ácidos de Lewis, pueden favorecer la polarización de la molécula de glicerol [202].

En una visión global de los resultados catalíticos del presente trabajo, vale la pena enfatizar que la presencia de las especies de zirconio introdujo sitios ácidos de Lewis (piridina FT-IR), mejoró las propiedades de conductividad (UV-Vis DRS) y de estabilidad en los catalizadores. También, las

propiedades estructurales y texturales, así como la accesibilidad al cobre se vieron comprometidas, conforme la carga de Zr aumentaba. Compilando los valores de las constantes de velocidad cinética obtenidos de las pruebas catalíticas (Tabla 5.8) y los valores de energía de borde encontrados para los catalizadores de cobre mediante UV-Vis DRS (Tabla 5.6), estos fueron expresados en función del área superficial del catalizador de cobre (Tabla 5.2) en el gráfico que se muestra en la Figura 5.16. Se observa que cuanto menor es el área superficial BET, mayor es el valor encontrado de la energía de borde (E_g). Se puede inferir que una superficie mayor proporcionaría sitios más activos y rutas de transferencia para reactivos y productos. Tanto la energía de borde como la constante de velocidad están correlacionadas entre sí y conducen al rendimiento catalítico observado. Una correlación del vínculo entre la energía de borde y la magnitud de la constante de velocidad debe tratarse de dos perspectivas.

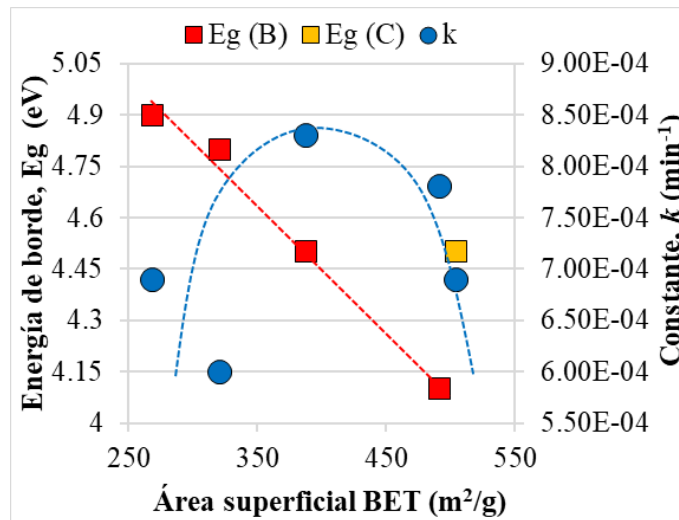


Figura 5.16. Energías de borde por UV-Vis y constantes de velocidad cinética en función del área de superficie BET de los catalizadores de cobre.

Por un lado, se puede resaltar que una menor superficie correspondería a la presencia de un menor grado de orden de largo alcance del material mesoporoso, proporcionando dominios con baja accesibilidad a las partículas de cobre y menor densidad superficial de especies de cobre, lo que daría como resultado un valor de energía de borde más alto, tal como se ilustra en la Figura 5.16. Es importante resaltar que los catalizadores de cobre cuyos soportes fueron preparados por el método B siguen una tendencia lineal (cuadros rojos) de los valores de energía de borde con respecto al área superficial del catalizador. Para racionalizar este comportamiento, es

importante mencionar que en trabajos previos se ha demostrado que la posición de la energía del borde se ha utilizado para caracterizar el tamaño promedio de partícula de aislantes y semiconductores nanocristalinos [203]. Estos autores, al analizar los valores de la energía del borde en función de la densidad superficial del WO_x , observaron que la energía del borde disminuía con el aumento de la densidad superficial del WO_x [203]. Se debe prestar una atención diferenciada del catalizador Cu/C10 debido al protocolo de síntesis de su soporte (método C). El catalizador Cu/C10 exhibe un valor de energía de borde (cuadro amarillo) fuera de la tendencia lineal de la energía de borde observada para los otros catalizadores; sin embargo, todavía es válida la relación inversa entre el área de superficie del catalizador y el valor de energía de borde.

La otra visión debe centrarse ahora en la relación entre la magnitud de la constante de velocidad (k) y el área superficial del catalizador. En este aspecto, se observa un compromiso entre la superficie del catalizador y la presencia de especies de zirconio con el rendimiento catalítico. Como se observa en la Figura 5.16, la constante de velocidad cinética alcanza un máximo con el catalizador Cu/B10 con un valor igual a $8.27 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

(Tabla 5.8). Por un lado, los materiales con valores de área superficial más bajos (catalizadores Cu/B5 y Cu/B2) mostraron valores de constante de velocidad más bajos, lo que se puede inferir de la menor accesibilidad de los sitios activos. Sin embargo, por el otro lado, la ausencia de especies de zirconio en el catalizador Cu/B proporcionó un orden de largo alcance en el catalizador generando un área superficial mayor ($491 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con los catalizadores que contienen zirconio. La ausencia de especies de zirconio terminó por no proporcionar una fuente de acidez de Lewis en el soporte SBA-15, disminuyendo el rendimiento catalítico del catalizador Cu/B en comparación con el catalizador Cu/B10. Por lo tanto, un comportamiento similar al de un volcán (tendencia de puntos azules) muestra el impacto destacado que demuestra que la presencia de una baja carga de Zr potencia la actividad catalítica en las condiciones estudiadas.

Finalmente, es importante resaltar que el catalizador Cu/C10 fue estudiado en una prueba de reciclo catalítico. El catalizador acabó desactivándose notablemente. Los posibles factores de desactivación fueron evidenciados por la presencia mutua de lixiviación y sinterización de especies de cobre y la deposición de especies de carbono.

CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN DE LA TRANSFORMACIÓN OXIDATIVA DE HIDROXIACETONA SOBRE CATALIZADORES DE COBRE

En este Capítulo 6 se mostrarán los resultados asociados con el **Objetivo Específico 3 (OE 3)** de esta tesis doctoral. En la **Sección 6.1** se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los soportes Zr-SBA-15 con relación Si/Zr igual a 10 (soporte C10) y un par de análogos con presencia de Sn, con contenido de 0.25% m/m, incorporados por los métodos de co-condensación (soporte D10) y de impregnación incipiente (soporte E10). Simultáneamente en la **Sección 6.1** también serán presentados los resultados de caracterización de los catalizadores de cobre soportados en los soportes C10, D10 y E10, es decir, la caracterización de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10. Por otra parte, la **Sección 6.2** considera los resultados de las pruebas catalíticas en la transformación oxidativa de la hidroxiacetona. Los resultados del acondicionamiento del sistema catalítico utilizando un catalizador de referencia Cu/ZrO₂, previamente caracterizado en un trabajo de nuestro grupo de investigación [[125](#)], son mostrados en la **Sección 6.2.1**.

Se estudiaron diversos efectos como la temperatura de reacción, la concentración de la hidroxiacetona y la relación reactivo/catalizador, los cuales son presentados en las Secciones **6.2.1.1**, **6.2.1.2**, **6.2.1.3**, respectivamente. La **Sección 6.2.1.4** presentará un resumen describiendo las condiciones de adecuación del sistema catalítico que favorecieron el rendimiento hacia el ácido láctico sobre el catalizador de referencia. Los parámetros de reacción acondicionados fueron establecidos y empleados para efectuar los ensayos catalíticos sobre los catalizadores de cobre soportados sobre los soportes tipo Zr-SBA-15 sin y con Sn en la **Sección 6.2.2**. Dicha Sección se subdividirá mostrando los resultados de los perfiles de conversión de la hidroxiacetona (**Sección 6.2.2.1**), la selectividad de los productos formados y el rendimiento hacia el ácido láctico (**Sección 6.2.2.2**), la caracterización post-reacción (**Sección 6.2.2.3**) y la discusión de los resultados basado en la correlación de los resultados de caracterización con el desempeño catalítico (**Sección 6.2.2.4**).

6.1. Síntesis y caracterización de los soportes Zr-SBA-15 sin y con Sn y sus catalizadores de cobre

6.1.1. Análisis elemental

La Tabla 6.1 muestra la composición elemental másica de Cu y Sn determinada por la técnica de ICP de las muestras Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10. Respecto al contenido de Cu, es posible encontrar una buena correlación, aunque un tanto inferior, respecto de lo esperado (5%). De igual forma, los catalizadores Cu/D10 y Cu/E10 presentan contenidos de Sn de 0.31 y 0.19%, cuyos valores son próximos a lo esperado (0.25%). Por su parte, la técnica SEM-EDS muestra también concordancia del porcentaje de cobre en los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, y así mismo se confirma la presencia de los elementos O, Si, Zr y Sn mostrada por la composición atómica (Tabla 6.1). El mapeo SEM y el espectro EDS de los soportes C10, D10 y E10, así como de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 se encuentran en los anexos (Figuras A17-A22).

Tabla 6.1. Composición atómica y másica de los soportes y catalizadores de cobre.

Muestra	Comp. másica ^b		Comp. másica ^c		Composición atómica ^c					
	Cu (%)	Sn (%)	Cu (%)	Sn (%)	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Cu (%)	Sn (%)	Si/Zr
C10	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	77.6	21.4	1.0	- ^a	- ^a	21.4
D10	- ^a	0.29	- ^a	0.11	77.5	21.1	1.3	- ^a	0.02	16.2
E10	- ^a	0.20	- ^a	0.32	75.4	22.5	2.1	- ^a	0.06	10.7
Cu/C10	4.3	- ^a	5.6	- ^a	70.6	26.3	1.2	1.9	- ^a	21.9
Cu/D10	4.3	0.31	5.1	0.10	70.6	26.1	1.6	1.7	0.02	16.3
Cu/E10	4.4	0.19	5.2	0.21	67.6	29.0	1.6	1.8	0.04	18.1

^a No aplica, ^b Composición determinada por ICP, ^c Composición determinada por SEM-EDS.

6.1.2. Fisisorción de N₂

Las isothermas de fisisorción de los soportes y de los catalizadores de cobre se presentan en la Figura 6.1a y b, respectivamente. Se puede observar que las isothermas de ambas series de materiales presentan un comportamiento tipo IV con ciclos de histéresis H2(b), típico de materiales mesoporosos. Este comportamiento es atribuido al efecto de bloqueo poroso que parece ser más evidente en la serie de catalizadores (Figura 6.1b). Esto es sugerido debido a la ligera inclinación de las ramas de adsorción y desorción con menor cantidad adsorbida de N₂ en la serie de catalizadores, explicado por la presencia de cobre además del Zr y Sn. Los valores de área superficial BET y volumen de poro avalan esto (Tabla 6.2). En primer lugar, se tiene a la serie de soportes donde la muestra C10 (donde el Zr fue introducido por co-condensación) posee valores mayores de área superficial y de volumen de poro respecto a la muestra D10 (donde tanto el Zr como el Sn fueron introducidos por co-condensación). La tendencia parece modificarse en la muestra E10 (donde el Zr fue introducido por co-condensación y el Sn fue introducido por impregnación incipiente) debido a que ambos parámetros texturales son ligeramente mayores que en el material de partida (C10).

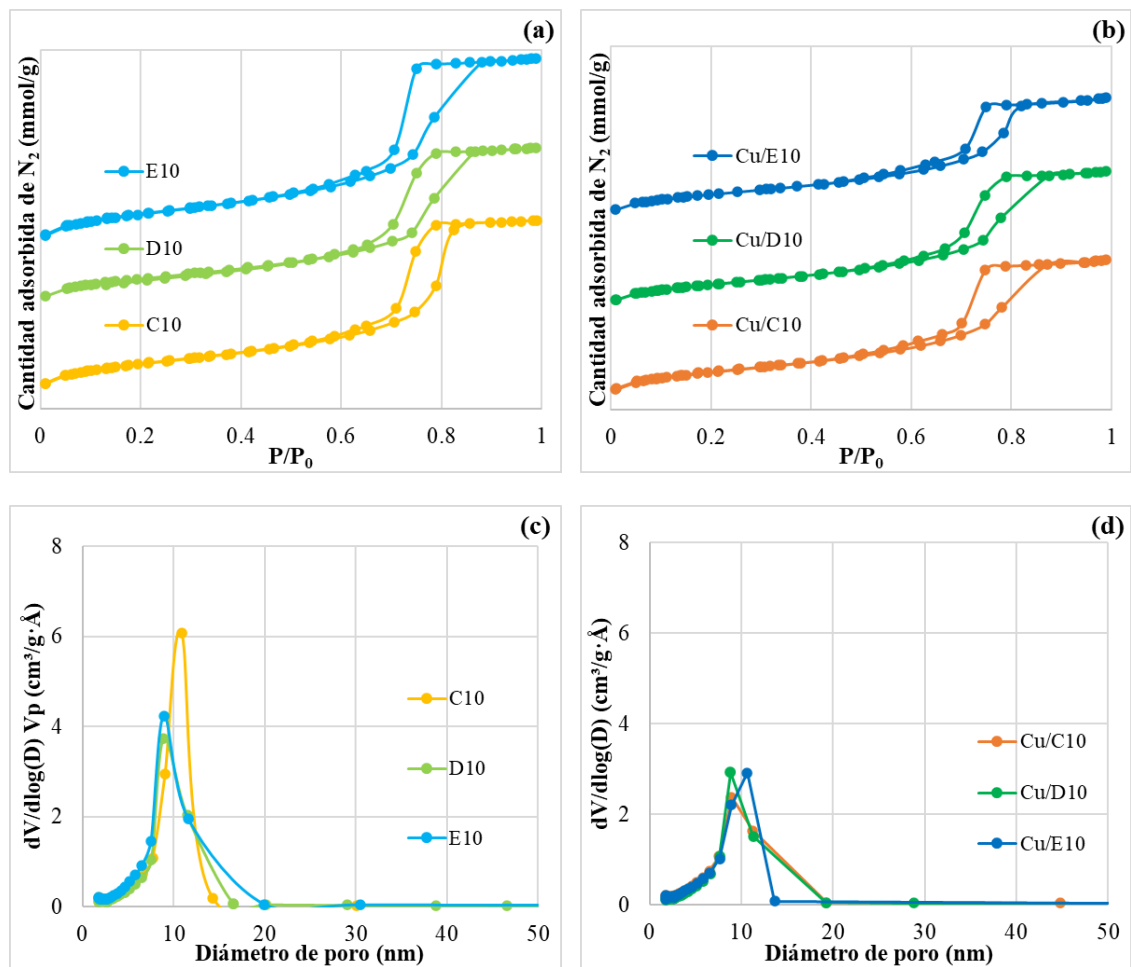


Figura 6.1. Isothermas de fisisorción de (a) los soportes y (b) los catalizadores de cobre, así como la distribución del tamaño de poros de (c) los soportes y (d) los catalizadores de cobre.

Tabla 6.2. Parámetros texturales y estructurales de los soportes C10, D10 y E10, y de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.

Muestra	Área superficial BET, S_{BET} (m^2/g)^a	Volumen de poro, V_p (cm^3/g)^b	Tamaño de poro promedio, d_p (nm)^c
C10	600	1.08	10.8
D10	542	0.99	8.9
E10	614	1.16	8.9
Cu/C10	504	0.85	8.9
Cu/D10	460	0.84	8.9
Cu/E10	451	0.73	10.6

^aDeterminado por el método de Rouquerol, ^bVolumen determinado a una presión relativa ($P/P_0=0.95$) y ^cDeterminado por el método BJH.

Esto podría explicarse debido al hecho de que en la impregnación de la muestra C10 (para obtener la muestra E10) se puso en contacto con una solución de Sn disuelto en ácido nítrico, lo que ocasionaría una limpieza de la superficie. Por lo tanto, este medio ácido favorecería el ligero incremento

del área superficial BET y volumen de poro de la muestra E10 respecto a C10.

Las distribuciones del tamaño de poro de la serie de los soportes (Figura 6.1c) y de los catalizadores de cobre (Figura 6.1d) también confirman la mesoporosidad de estas muestras. En el caso de la serie de soportes (Figura 6.1c), se aprecia una disminución del tamaño promedio del poro en las muestras que contienen Sn (los soportes D10 y E10) respecto a la muestra C10 (Tabla 6.2).

6.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) a ángulos bajos de los soportes y de los catalizadores de cobre son mostrados en la Figura 6.2a y b, respectivamente. Es posible notar la presencia de los tres picos de difracción asociados a los planos (100), (110) y (200), que son característicos del material SBA-15, tanto en los soportes como en los catalizadores. Sin embargo, se debe resaltar que la resolución de dichos picos es menor en los catalizadores de cobre respecto a los soportes.

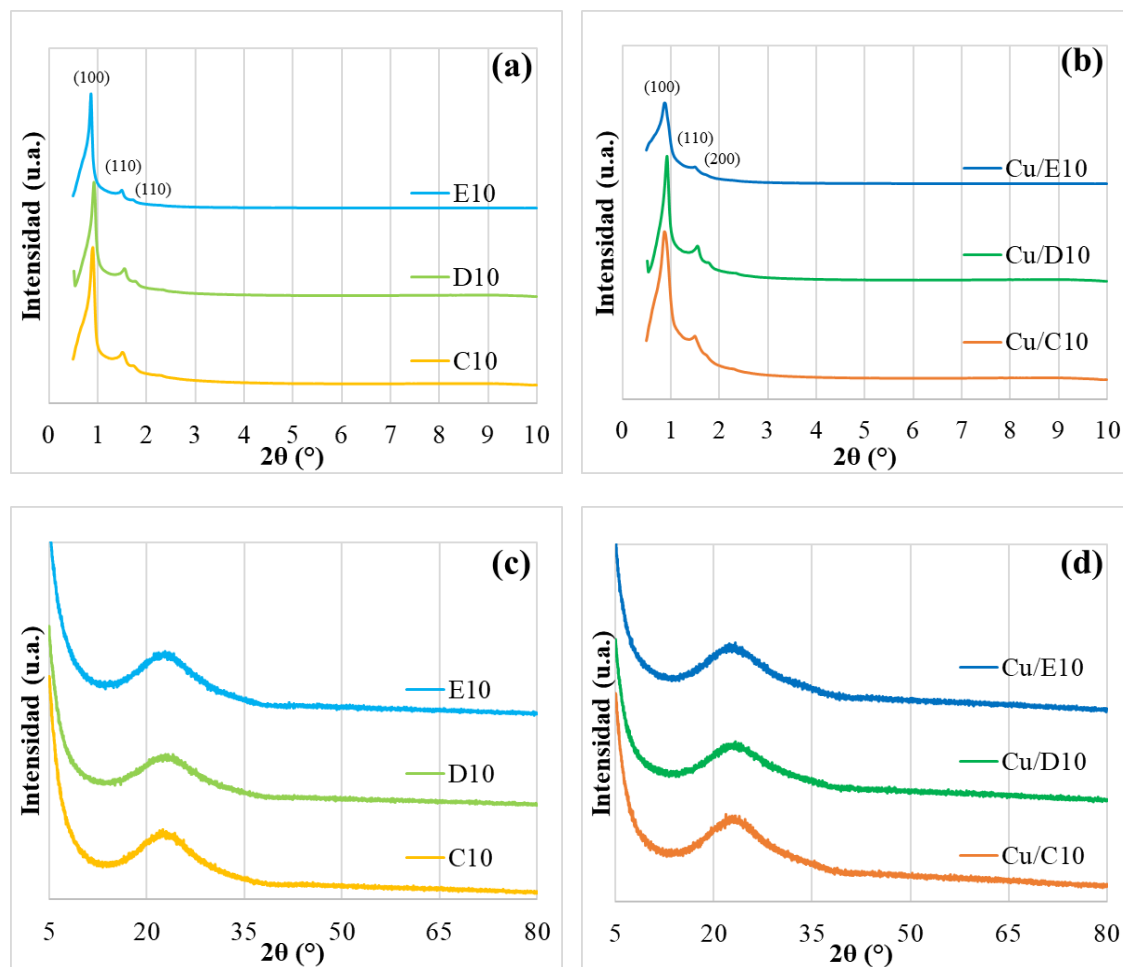


Figura 6.2. Patrones de difracción a ángulos bajos (a) de los soportes y (b) de los catalizadores de cobre, y a ángulos convencionales (c) de los soportes y (d) de los catalizadores de cobre.

También es posible observar ligeros desplazamientos en el ángulo 2θ para todas estas muestras. Un análisis del pico de mayor intensidad aplicando la

ley de Bragg permite obtener el distanciamiento interplanar (d_{100}) del plano (100), y consecuentemente por medio de una relación, la longitud de la celda unidad (a_0). Estos valores de d_{100} y a_0 se encuentran en la Tabla 6.3. En primera instancia, el soporte C10 (Zr-SBA-15 sin Sn) presenta un a_0 igual a 11.3 nm; mientras que los soportes D10 y E10 (soportes tipo Zr-SBA-15 con Sn) presentan valores de a_0 iguales a 11.0 y 11.7 nm, respectivamente, lo cual implica ligeras desviaciones de la longitud de la celda unidad en comparación con el soporte C10 (Sin Sn). Estas diferencias de comportamientos podrían explicarse basado en la forma de introducción del Sn en la preparación de los soportes D10 y E10. En primer lugar, se puede mencionar las diferencias entre los radios atómicos del Si (0.210 nm), Zr (0.216 nm) y Sn (0.172 nm) [204], lo cual podría racionalizar la variabilidad de los tamaños de las celdas unitarias en los soportes dependiendo de la presencia de estas especies dentro de la estructura mesoporosa. Por otro lado, y en particular para la preparación del soporte E10, se debe resaltar el contacto del soporte C10 con la solución acuosa de Sn en ácido nítrico donde este medio ácido también podría influir en el orden del arreglo mesoporoso del material resultante y, por ende, en el parámetro de red.

Tabla 6.3. Parámetros estructurales de los soportes C10, D10 y E10, y de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.

Muestra	Distancia interplanar del plano (100), d_{100} (nm)^a	Longitud de celda unidad, a_0 (nm)^b	Espesor de la pared del poro, e_p (nm)^c
C10	9.8	11.3	0.5
D10	9.5	11.0	2.1
E10	10.2	11.7	2.8
Cu/C10	10.0	11.6	2.7
Cu/D10	9.6	11.1	2.2
Cu/E10	10.1	11.6	1.0

^aDeterminado aplicando la ley de Bragg: $d_{100} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$, con $n=1$ y $\lambda=0.15406$

nm, ^bDeterminada a partir de la expresión: $a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$ y ^cDeterminada a partir

de la ecuación: $e_p = a_0 - d_p$, donde d_p es el tamaño de poro promedio

reportado en la Tabla 6.2.

Otro enfoque debe ser aplicado para la serie de los catalizadores de cobre. Después de la incorporación de cobre en los soportes, el parámetro de red (a_0) aumenta en los catalizadores Cu/C10 y Cu/D10 y disminuye ligeramente para el catalizador Cu/E10. El aumento en a_0 indica cierta incorporación de especies de cobre en la matriz de SBA-15 debido a que la longitud del enlace Cu-O es mayor que para el enlace Si-O [205]. Otro reporte de la literatura confirma que el aumento en el parámetro de red en el material SBA-15 sintetizado en presencia de cobre está asociado con la sustitución de átomos de Cu en la estructura mesoporosa de SBA-15 [206]. En el caso del catalizador Cu/E10, se observa que presenta un mayor ensanchamiento del pico (100) y a su vez una disminución de su intensidad, lo cual podría atribuirse a una pérdida de orden estructural luego de realizar la impregnación del cobre al soporte E10.

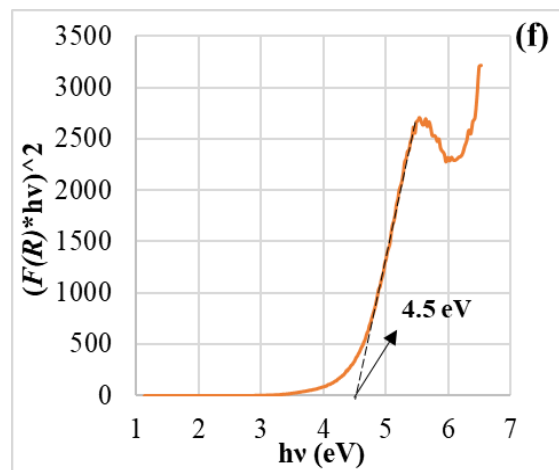
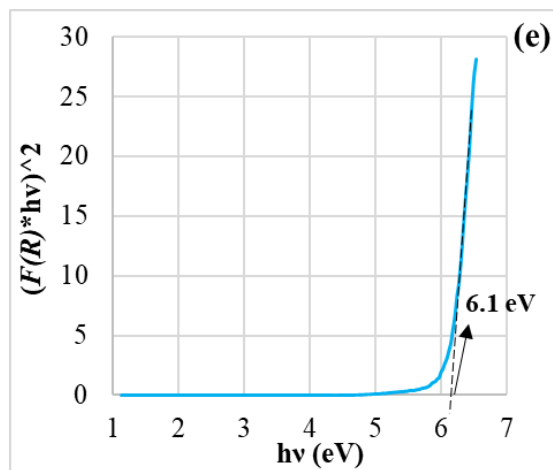
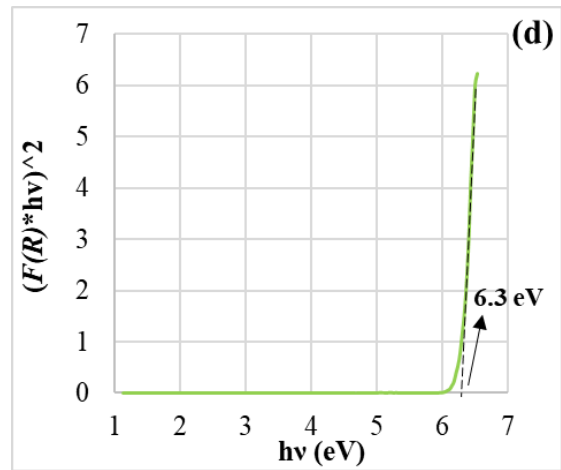
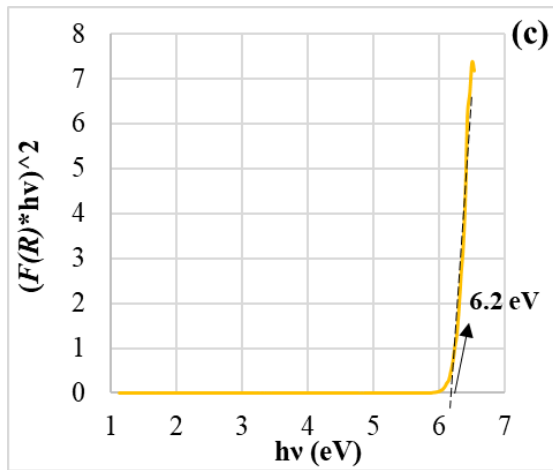
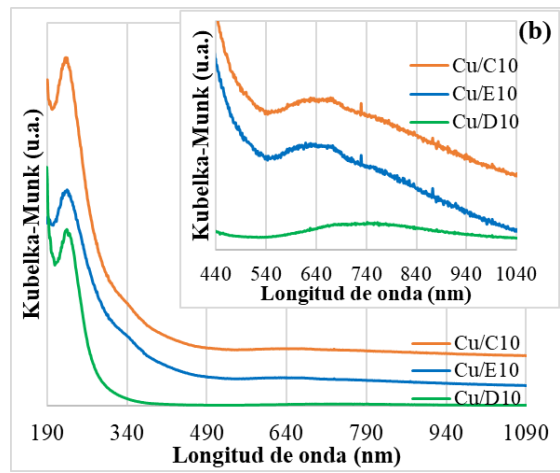
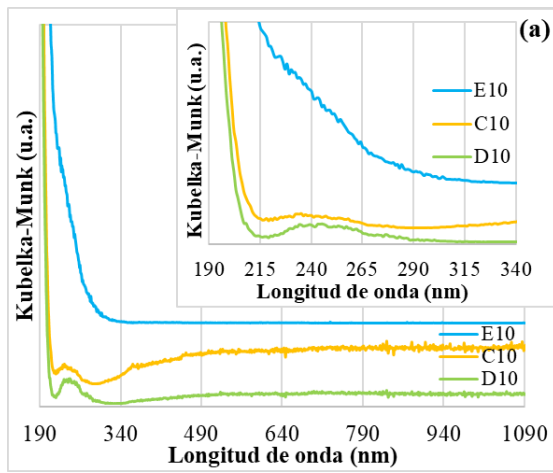
Por otro lado, los patrones de DRX a ángulos convencionales de los soportes y de los catalizadores de cobre se muestran en la Figura 6.2c y d, respectivamente. En todas las muestras se percibe un pico ensanchado alrededor de $2\theta=23.5^\circ$ que está asociado con las paredes amorfas del SiO_2 presente en materiales de tipo SBA-15. Además, en estos patrones no se

evidenciaron picos adicionales, lo cual sugiere que no hubo formación de fases cristalinas relacionadas con las especies de Zr y de Sn en los soportes, ni con las especies de Zr, Sn y Cu en los catalizadores. Estas observaciones indican que las especies heteroatómicas se encuentran dispersas de manera apropiada tanto en los soportes como en los catalizadores de cobre.

6.1.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Los espectros UV-Vis DRS de los soportes C10, D10 y E10, así como de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 se muestran en la Figura 6.3a y b, respectivamente. En primer lugar, los espectros de los soportes C10 y D10 muestran una señal alrededor de 240 nm, mientras que en la muestra E10 parece observarse un hombro (Figura 6.3a). Esta señal podría estar relacionada con las transiciones de LMCT de especies de zirconio en entornos tetraédricos unidos a especies de oxígeno [154, 157] o a una señal intrínseca del material SBA-15 que se ha reportado en la literatura [156, 207]. Se debe destacar que a pesar de que son bien conocidas las señales de las especies de estaño por espectroscopia UV-Vis DRS, la cantidad presente de

En las muestras no permitió apreciar su identificación. Adicionalmente, los espectros UV-Vis de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 mostrados en la Figura 6.3b presentan una señal de mayor intensidad, respecto a los soportes, que está centrada alrededor de 230 nm. Esta banda pudiera estar indicando una transferencia electrónica de ligando a la especie metálica, que en este caso es el cobre. En la literatura se encuentra que la banda mencionada se puede relacionar con la donación de electrones del O presente en grupos hidroxilos a especies de Cu^{2+} en coordinación octaédrica [208]. Para dar un mayor sustento, también es posible observar otra señal en el intervalo aproximado de 550 a 950 nm en los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, que está relacionada con las transiciones electrónicas d-d de especies de Cu^{2+} en entornos octaédricos distorsionados por oxígeno en partículas de CuO [175-177].



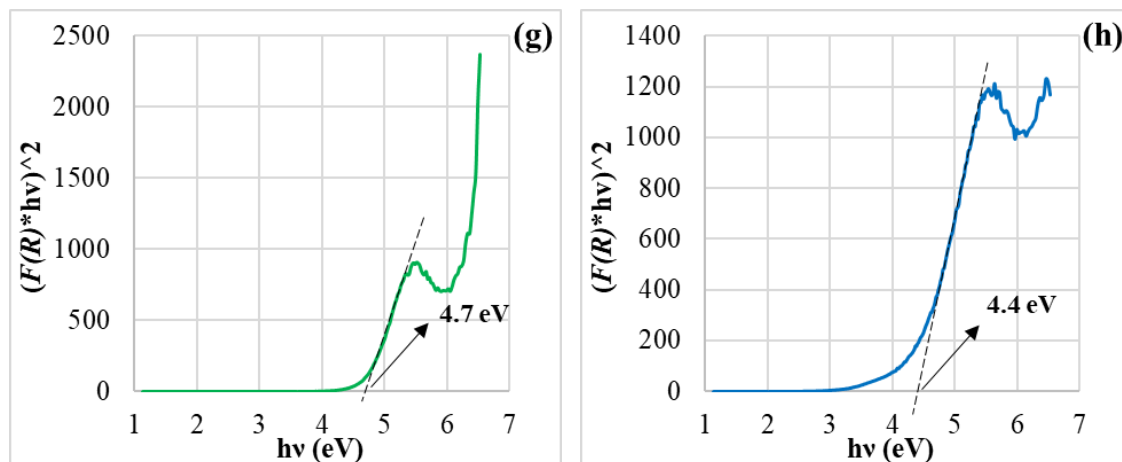


Figura 6.3. Espectros UV-Vis DRS de (a) los soportes C10, D10 y E10, y de (b) los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, así como de los gráficos de Tauc para los materiales: (c) C10, (d) D10, (e) E10, (f) Cu/C10, (g) Cu/D10 y (h) Cu/E10.

Además, los valores de la energía de borde de los soportes y de los catalizadores de cobre se muestran en los gráficos de Tauc presentes en la Figura 6.3c-h. Se puede notar que los soportes presentaron una energía de borde de (6.2 ± 0.1) eV y que no hay un cambio considerable con la adición del Sn; mientras que en los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 se observó una disminución importante de la energía de borde, referido al soporte respectivo, con un valor promedio de (4.5 ± 0.2) eV. Esta disminución

de energía de borde por la incorporación de cobre, que mejora las propiedades conductoras de los materiales por disminución de la brecha entre las bandas de valencia y de conducción, ha sido ampliamente reportada en la literatura [\[178-180\]](#).

6.1.5. Espectroscopia FT-IR con sonda de piridina

La Figura 6.4a-f muestra los espectros FT-IR con sonda de piridina a diferentes temperaturas de desorción investigadas sobre los soportes C10, D10 y E10 y los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10. En los espectros es posible apreciar las bandas a aproximadamente 1545 y 1450 cm^{-1} relacionadas con los modos de deformación del anillo ν_{19b} de la piridina que interactúa con los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis [\[168\]](#), respectivamente. La banda relacionada con los sitios ácidos de Lewis en los soportes se encuentra ubicada a 1447 cm^{-1} , mientras que en los catalizadores está a 1450 cm^{-1} . Este desplazamiento indica un cambio como resultado de la interacción de la piridina con los sitios activos que son afectados por la presencia de cobre, sugiriendo una mayor contribución y fortaleza de los sitios ácidos de Lewis presentes en los catalizadores de cobre.

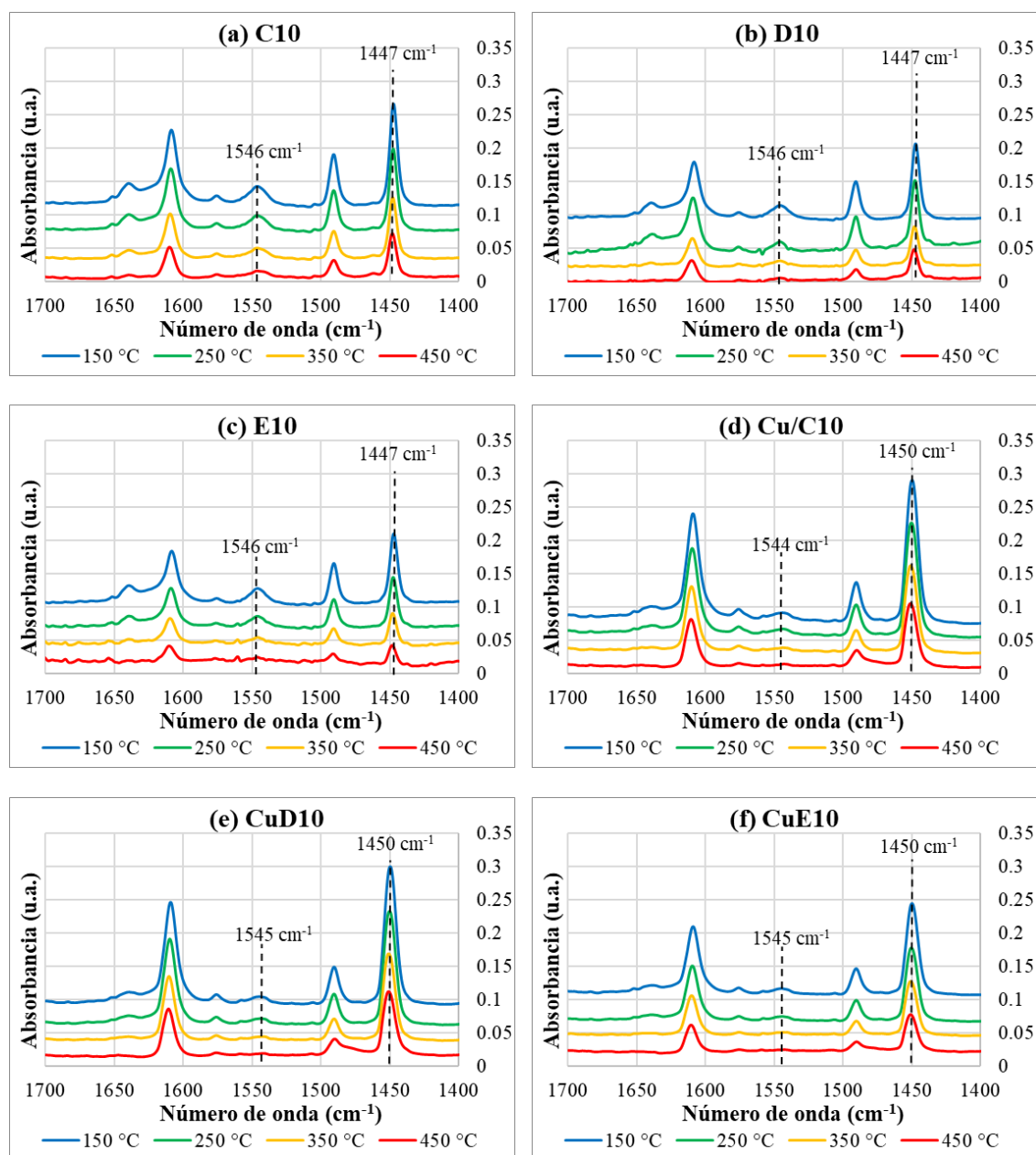


Figura 6.4. Espectros FT-IR con sonda de piridina a las diferentes temperaturas de desorción de 150, 250, 350 y 450 °C de las muestras **(a)** C10, **(b)** D10, **(c)** E10, **(d)** Cu/C10, **(e)** Cu/D10 y **(f)** Cu/E10.

Por otra parte, se observa que la banda ubicada a 1546 cm^{-1} y asignada a los sitios ácidos de Brønsted en los soportes presenta una menor intensidad respecto a la de Lewis y que, en los catalizadores de cobre, esta señal prácticamente desaparece con un ligero desplazamiento hacia menor número de onda ($1544\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$). Estas observaciones permiten sugerir que la presencia de cobre en los soportes suprime los sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores resultantes. Sin embargo, para profundizar más en este asunto es necesario considerar la cuantificación efectuada de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted para los soportes y catalizadores.

Los valores determinados de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted tanto de los soportes como de los catalizadores de cobre se encuentran representados en función de la temperatura de desorción en la Figura 6.5a y b. En general, es posible observar tendencias que muestran una disminución de los sitios ácidos en los soportes (tendencias con marcadores triangulares) y en los catalizadores (tendencias con marcadores circulares) con el aumento de la temperatura, tal como también se infiere por la disminución de intensidad de las bandas en los espectros FT-IR (Figura 6.4a-f).

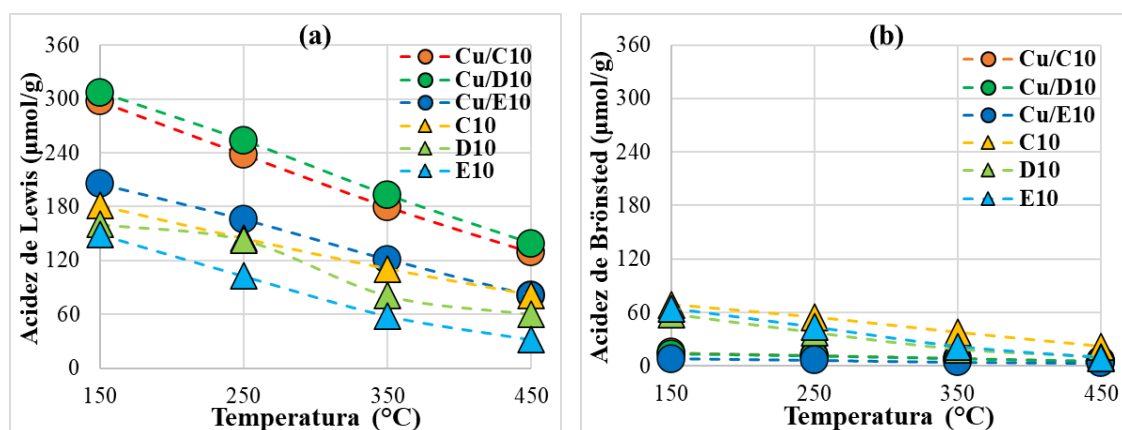


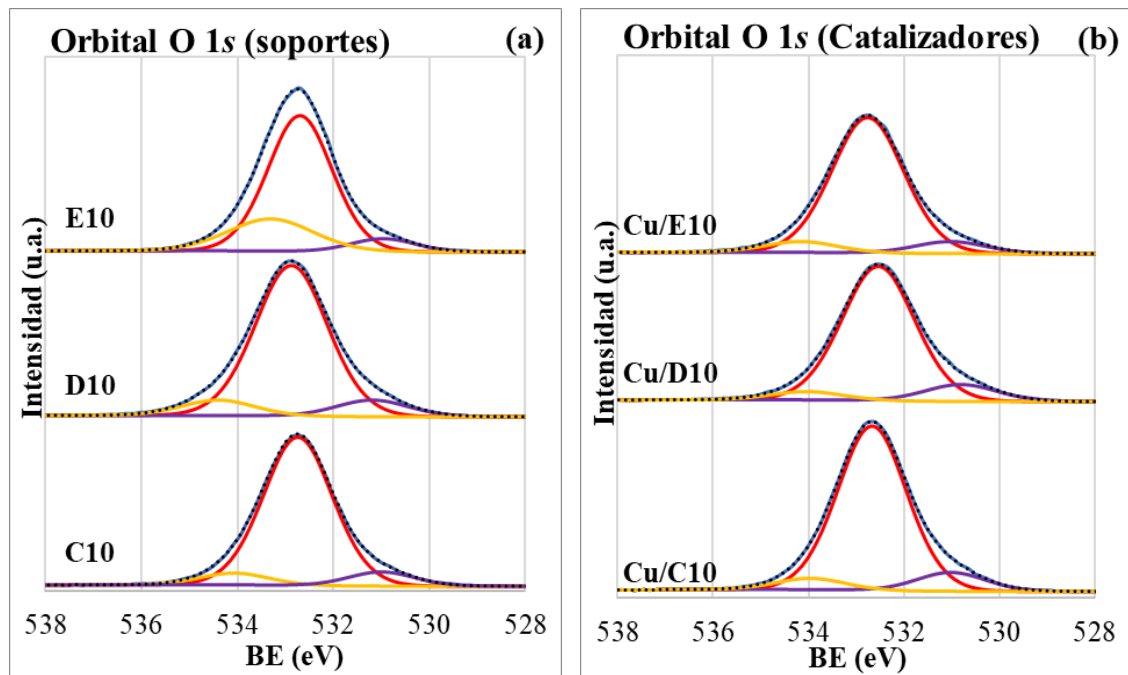
Figura 6.5. Sitios ácidos de (a) Lewis y (b) Brønsted de los soportes y catalizadores de cobre en función de la temperatura de desorción.

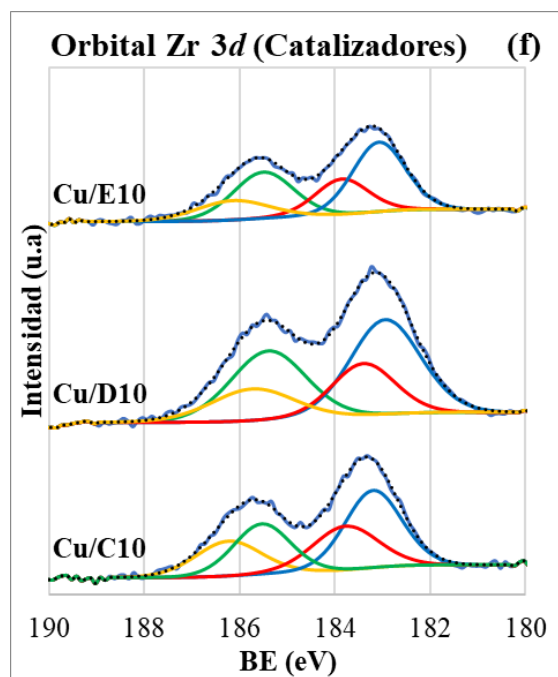
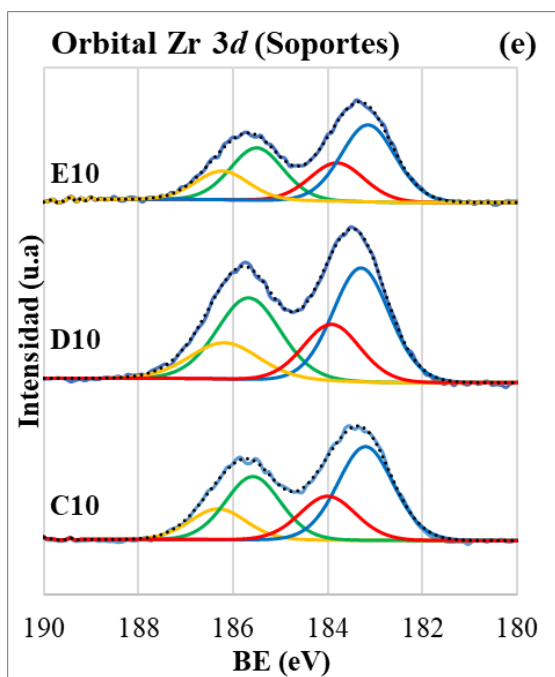
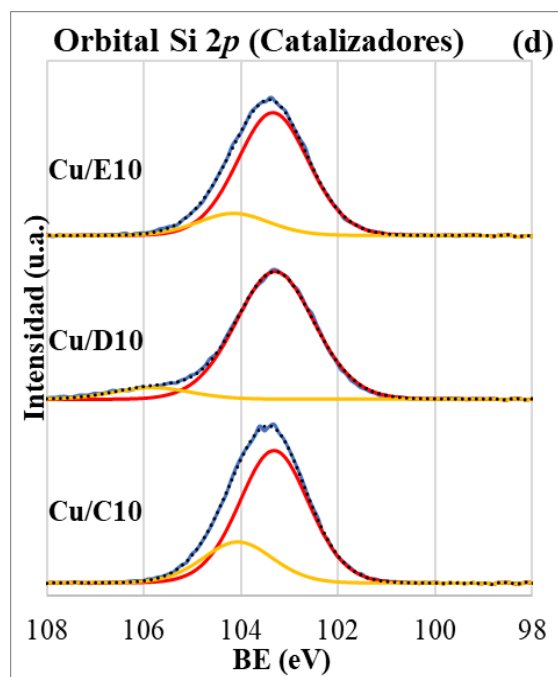
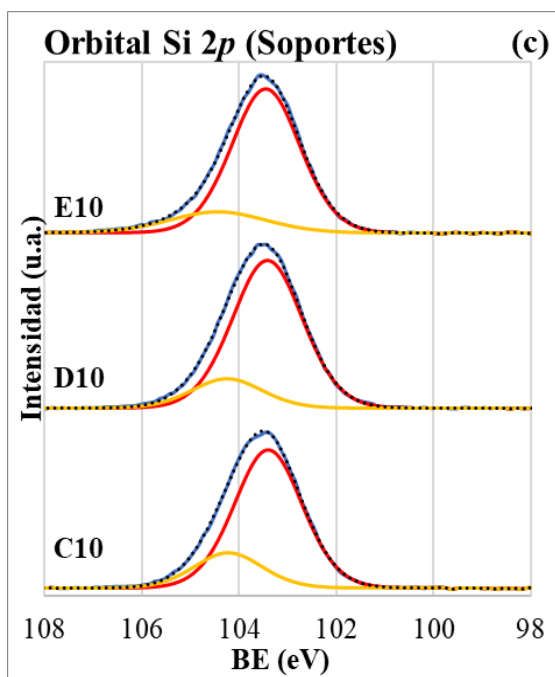
Para comenzar se menciona que los catalizadores de cobre presentaron mayores valores de sitios ácidos de Lewis que cada uno de sus soportes respectivos de partida (Figura 6.5a), mientras que los sitios ácidos de Brønsted disminuyen más marcadamente (Figura 6.5b). Por ende, la presencia de cobre presenta un rol importante para la modulación de ambos tipos de sitios ácidos en los catalizadores. Por un lado, el cobre proporciona acidez de Lewis y por el otro, suprime acidez de Brønsted. Los catalizadores Cu/C10 y Cu/D10 presentaron la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis (Figura 6.5a), viéndose un ligero efecto en el aumento de acidez por la incorporación de las especies de estaño por co-condensación para el

catalizador Cu/D10 respecto al Cu/C10 (sin Sn). El catalizador Cu/E10, cuyo soporte fue preparado por procesos sucesivos de impregnación de Sn y de Cu, presentó el valor más bajo de acidez de Lewis de los catalizadores, pero, aun así, es superior a los soportes (Figura 6.5a). Esta observación indica que el modo de incorporación de las especies de Sn en los materiales afecta la acidez resultante de los materiales e incluso llega a tener un impacto más negativo sobre la acidez que en el catalizador sin Sn (es decir, el catalizador Cu/C10). El soporte E10 también presentó el menor valor de acidez de Lewis, lo cual sustenta lo mencionado anteriormente. En el caso de los sitios ácidos de Brönsted (Figura 6.5b), se puede notar que los soportes presentan mayores valores respecto de los catalizadores. Se puede observar un efecto negativo de la presencia del Sn en los soportes sobre los sitios ácidos de Brönsted si se comparan los soportes D10 y E10 (presencia de Sn) con el soporte C10 (sin Sn). La presencia de Cu también influye notoriamente reduciendo los sitios ácidos de Brönsted en los catalizadores resultantes.

6.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La Figura 6.6 presenta los espectros de los orbitales O 1s, Si 2p, Zr 3d, Sn 3d y Cu 2p de los soportes y de los catalizadores de cobre. Por su parte, la Tabla 6.4 muestra los valores de energía de enlace (BE, por sus siglas en inglés) observados para los picos no deconvolucionados de los orbitales O 1s, Si 2p, Zr 3d_{5/2}, Sn 3d_{5/2} y Cu 2p_{3/2} de los soportes y catalizadores.





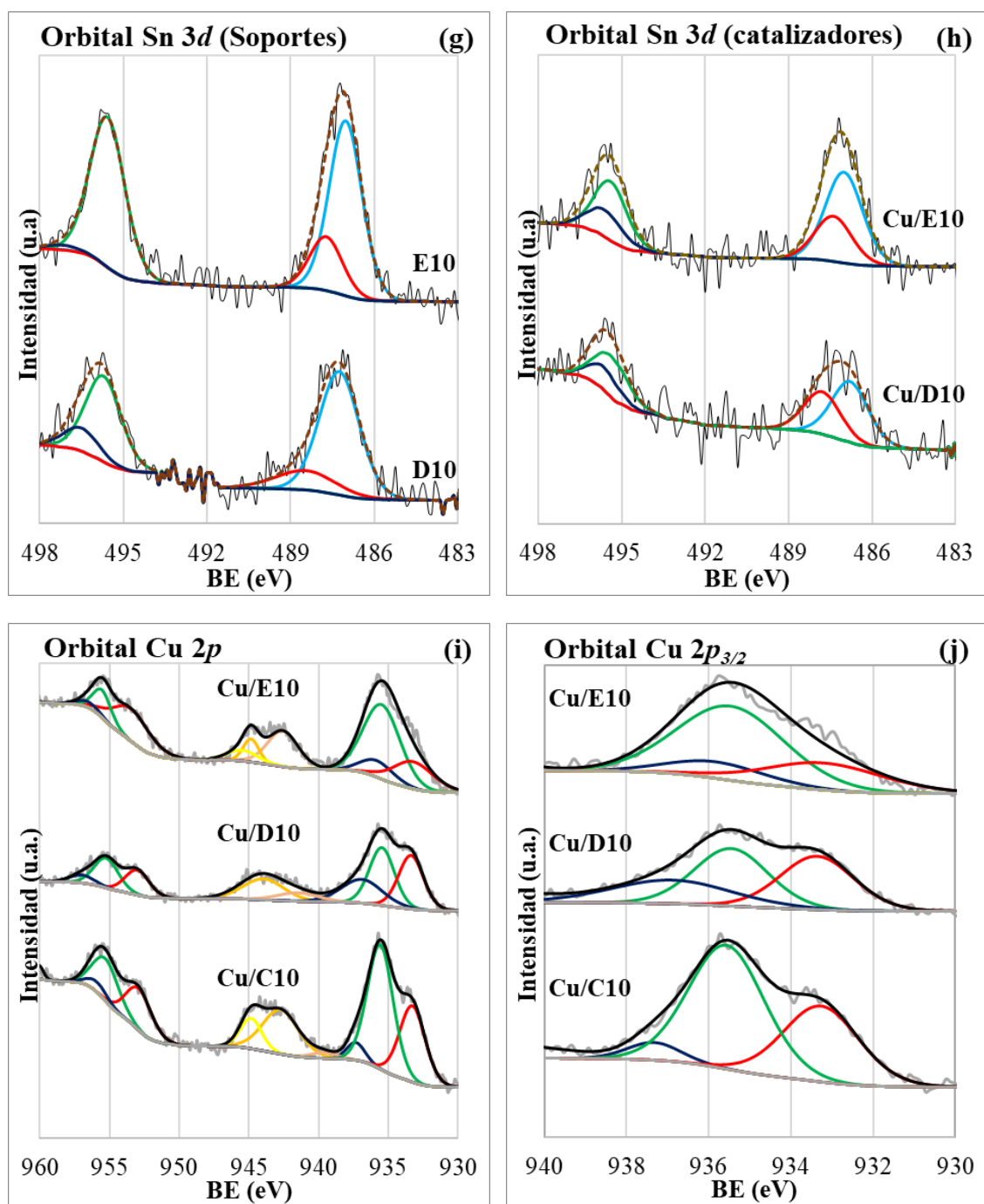


Figura 6.6. Espectros XPS de los orbitales O 1s, Si 2p, Zr 3d, Sn 3d y Cu 2p de los soportes y de los catalizadores de cobre.

Tabla 6.4. Valores de energía de enlace (BE) del pico no deconvolucionado del orbital O 1s, Si 2p, Zr 3d, Sn 3d y Cu 2p de los soportes y de los catalizadores de cobre.

Muestra	Valor de BE del pico no deconvolucionado (eV)				
	O 1s	Si 2p	Zr 3d _{5/2}	Sn 3d _{5/2}	Cu 2p _{3/2}
C10	532.7	103.4	183.5	- ^a	- ^a
D10	532.9	103.4	183.5	487.1	- ^a
E10	532.7	103.5	183.4	487.2	- ^a
Cu/C10	532.6	103.3	183.3	- ^a	935.7
Cu/D10	532.5	103.3	183.2	487.6	935.7
Cu/E10	532.8	103.4	183.3	487.2	935.7

^a No aplica.

En la literatura se reporta una energía de enlace de (533.0±0.2) eV para el pico del orbital O 1s adscrito al SiO₂. El soporte C10 exhibió una energía de 532.7 eV (Tabla 6.4), que es inferior a 533.0 eV [149]. Hasta este punto, se debe inferir que la presencia de especies de Zr en la muestra C10 induce una

interacción con las especies de oxígeno en el dominio del SiO_2 . Se debe tratar la misma línea de pensamiento para los valores de energía de enlace de 532.9 y 532.7 eV observados para los soportes D10 y E10, respectivamente (Tabla 6.4). En este caso, tanto la presencia de Sn como de Zr proporcionan cierta interacción con las especies de oxígeno, lo que justifica los valores de energía de enlace más bajos que 533.0 eV. La energía de enlace a 530.0 eV se ha asignado al ZrO_2 puro [149]. Considerando aún el pico del oxígeno no deconvolucionado, pero ahora en relación con los catalizadores correspondientes (muestras Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10) también se observan valores de energía de enlace más bajos que 533.0 eV, lo que también sugiere interacción de especies de cobre con especies de oxígeno en la matriz del soporte SBA-15.

Las energías de enlace observadas para el pico no deconvolucionado del orbital Si $2p$ tanto para soportes como para catalizadores de cobre presentaron valores inferiores a 103.7 eV (Tabla 6.4). Se atribuye una energía de enlace de 103.7 eV a las especies de óxido de silicio en estructura tetraédrica (estado de oxidación Si^{4+}) [151]. En presencia de especies de Zr, en los soportes C10, D10 y E10 se observan energías de enlace entre 103.4 y

103.5 eV (Tabla 6.4), lo que sugiere la formación de enlaces Si-O-Zr [152]. Además, la presencia de especies de Sn en los soportes D10 y E10 también puede interactuar con especies de Si del material SBA-15. Por su parte, los catalizadores de cobre exhibieron energías de enlace del orbital Si $2p$ entre 103.2 y 103.3 eV, que son valores ligeramente inferiores a los valores observados para los soportes correspondientes.

Por otra parte, el pico no deconvolucionado del orbital Zr $3d_{5/2}$ de los soportes reveló valores de energía de enlace de aproximadamente 183.5 eV y para los catalizadores de aproximadamente 183.3 eV (Tabla 6.4), que son mayores que el informado para el ZrO_2 (182.0–182.4 eV) [148]. Los valores más altos de energía de enlace sugieren la incorporación de especies de Zr en la matriz de SBA-15. La introducción de especies de cobre indujo una ligera disminución en la energía de enlace del orbital Zr $3d_{5/2}$ en los catalizadores resultantes. Con base en los valores de energía de enlace de Zr $3d_{5/2}$ y Zr $3d_{3/2}$, se sugiere que el óxido de zirconio está presente en un solo tipo de óxido con un estado de oxidación de +4 [169]. La diferencia entre las energías de enlace de Zr $3d_{5/2}$ y Zr $3d_{3/2}$ fueron del entorno de 2.4 eV y la relación de las intensidades integrales de sus componentes fue de 2:3, respectivamente.

Adicionalmente, el pico del orbital del Sn $3d_{5/2}$ no deconvolucionado de los soportes D10 y E10 exhibió valores de energía de enlace de 487.1 y 487.2 eV, respectivamente (Tabla 6.4). Ambos valores son más altos que los reportados para el dióxido de estaño bulk (486.3 eV) [209]. Esto puede sugerir que especies de Sn^{+4} interactúan con los dominios de Zr y de Si [210]. La introducción de especies de cobre indujo un ligero aumento de la energía de enlace particularmente para el catalizador Cu/D10 (Tabla 6.4). Finalmente, en el pico no desconvolucionado del orbital Cu $2p_{3/2}$ se observó un valor de energía de enlace de 935.7 eV en todos los catalizadores.

Los picos de los orbitales O $1s$, Si $2p$, Zr $3d_{5/2}$, Sn $3d_{5/2}$, Cu $2p_{3/2}$ se deconvolucionaron para explicar mejor la contribución de las especies y estas se presentan en la Figura 6.6.

La Figura 6.6a y b y la Tabla 6.5 muestran los resultados de XPS del orbital O $1s$ de los soportes y de los catalizadores, donde se observan 3 picos deconvolucionados. El componente de mayor energía, aproximadamente a 534.0 eV, se puede asignar a los grupos superficiales de hidroxilos. El componente a aproximadamente 532.9 eV se puede atribuir al oxígeno unido

a la estructura del SiO₂. Mientras que el componente de menor energía puede asociarse con el oxígeno de la red que interactúa con otros heteroátomos.

El pico deconvolucionado del orbital Si 2*p* se muestra en la Figura 6.6c y d y la Tabla 6.5. Las muestras exhibieron dos picos deconvolucionados. Aquel que tiene un valor de energía de enlace más bajo a aproximadamente 103.4 eV es atribuido al óxido de silicio en la estructura tetraédrica (estado de oxidación Si⁴⁺), en estrecha concordancia con los valores reportados [149, 151]. Además, los valores más altos de energías de enlace entre 104.2 y 104.4 eV sugieren cierta interacción de las especies de Si con los heteroátomos en la matriz SBA-15 [152]. El catalizador Cu/D10 presentó un mayor desplazamiento en la energía de enlace a 105.8 eV, que se evidenció con la introducción de cobre. Este cambio indicaría que las especies de Si interactúan en mayor medida con los heteroátomos presentes en las paredes amorfas de SBA-15 y pertenecerían a las especies de Si⁴⁺ [211].

Tabla 6.5. Valores de energía de enlace (BE) del pico deconvolucionado de los orbitales O 1s, Si 2p, Zr 3d_{5/2} y Sn 3d_{5/2} de los soportes y los catalizadores.

Muestra	BE de contribuciones deconvolucionadas (eV)			
	O 1s	Si 2p	Zr 3d _{5/2}	Sn 3d _{5/2}
C10	531.0 (7.6%) 532.7 (85.7%) 534.1 (6.7%)	103.4 (79.5%) 104.2 (20.5%)	183.2 (68.2%) 184.0 (31.8%)	_a
D10	531.2 (9.5%) 532.9 (81.8%) 534.4 (8.7%)	103.4 (83.4%) 104.3 (16.6%)	183.3 (66.7%) 183.9 (33.3%)	487.3 (80.8%) 488.5 (19.2%)
E10	530.9 (6.7%) 532.7 (70.9%) 533.3 (22.4%)	103.5 (82.9%) 104.4 (17.1%)	183.2 (66.7%) 183.8 (33.3%)	487.0 (76.2%) 487.7 (23.8%)
Cu/C10	531.0 (9.8%) 532.7 (84.4%) 533.9 (5.8%)	103.3 (76.5%) 104.1 (23.4%)	183.2 (60.2%) 183.7 (39.8%)	_a
Cu/D10	530.8 (10.5%) 532.5 (84.0%) 534.0 (5.5%)	103.3 (91.4%) 105.8 (8.6%)	182.9 (66.3%) 183.4 (33.7%)	486.8 (58.8%) 487.8 (41.2%)

Cu/E10	531.0 (7.9%)	103.3 (84.3%)	183.1 (66.7%)	487.0 (66.7%)
	532.8 (85.6%)			
	534.2 (6.5%)	104.2 (15.7%)	183.8 (33.3%)	487.4 (33.3%)

^a No aplica.

Los espectros del orbital Zr 3d se muestran en la Figura 6.6e y f. Todos los espectros están bien descritos con un doblete. La menor energía de enlace del orbital Zr 3d_{5/2} que está entre 182.9 y 183.2 eV, de acuerdo con la Tabla 6.5, se atribuye a especies relacionadas a ZrO₂ [148]. Por otra parte, el componente de mayor energía se encuentra entre 183.4-184.0 eV (Tabla 6.5). Esta última contribución está vinculada con especies de tipo enlace Si-O-Zr proveyendo evidencia de la incorporación de especies de Zr en el marco del material SBA-15 [80, 136, 148].

El pico deconvolucionado del orbital Sn 3d_{5/2} de los soportes y catalizadores se presenta en la Figura 6.6g y h y en la Tabla 6.5. La deconvolución muestra dos componentes, donde éstos valores son mayores que el reporte del pico del Sn metálico del orbital Sn 3d_{5/2} (484.6 eV) [212]. Esto significa que los átomos de Sn se encuentran en el estado oxidado. El componente de menor

energía, ubicado en el rango 486.8-487.3 eV (Tabla 6.5), se podría relacionar con SnO tal como se ha reportado con especies de Sn en materiales mesoporosos [213]. El componente de mayor energía que considera el intervalo de 487.4 a 488.5 eV corresponde con SnO₂ que involucraría la presencia de especies de Sn⁴⁺ incorporadas en la estructura de SBA-15 en ambientes tetraédricos [214, 215]. Además, la energía de enlace de los componentes deconvolucionados del Sn 3d_{5/2} es respectivamente 0.3 y 0.8 eV mayor en la muestra D10 en comparación con la muestra E10. Esto puede explicarse por el efecto de transferencia de carga entre las especies de heteroátomos en la muestra D10 [216]. Para la muestra D10, el pico deconvolucionado del orbital Sn 3d_{5/2} revela un componente con mayor energía de enlace asociado con Sn fuertemente incrustado en la matriz de SBA-15. Hay que agregar que la presencia de Cu en las muestras Cu/D10 y Cu/E10 disminuyen las energías de enlace de los picos deconvolucionados del orbital Sn 3d_{5/2} debido a una transferencia de carga entre especies de cobre a estaño, ya que este último es ligeramente más electronegativo que el cobre. La Tabla 6.6 expresa las relaciones atómicas superficiales de Sn/Si, Sn/Zr y Sn/(Zr+Si) en los soportes D10 y E10. Se observan valores de relaciones más bajos en el soporte D10. Esto podría atribuirse a la incrustación de Sn en la

matriz SBA-15, que termina siendo más homogéneamente distribuida en la matriz SBA-15 en comparación con el soporte E10.

Tabla 6.6. Relaciones atómicas de las especies de Sn en los soportes determinadas por XPS.

Muestra	Relación atómica superficial		
	Sn/Si	Sn/Zr	Sn/(Si+Zr)
C10	_ ^a	_ ^a	_ ^a
D10	0.092	0.116	0.052
E10	0.12	0.24	0.081

^a No aplica.

La Figura 6.6i y j y la Tabla 6.7 presentan la información del orbital del cobre 2p de los catalizadores. Es importante señalar que todos los espectros XPS de los catalizadores mostraron la presencia de un satélite a aproximadamente 943.5 eV (Figura 6.6i), característico de la presencia de especies de especies Cu²⁺ [169]. Por otra parte, el orbital Cu 2p_{3/2} se deconvoluciona en tres

componentes en los 3 catalizadores (Figura 6.6j y Tabla 6.7). El componente de menor energía, aproximadamente a 933.3 eV, es indicativo de la aparición de especies de Cu^{2+} y de la interacción del cobre con especies de oxígeno. El pico deconvolucionado en aproximadamente 935.5 eV es atribuido a especies de cobre que interactúan con grupos hidroxilo del material SBA-15 [169]. Además, los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 presentaron también un tercer pico deconvolucionado referido al orbital $\text{Cu } 2p_{3/2}$ con mayor energía de enlace, que puede relacionarse con especies de cobre electrodeficientes atribuidas a aquellas que se encuentran incrustadas en las paredes del material SBA-15 que contiene heteroátomos [170-172], que en nuestro caso podrían provenir de especies de Sn y Zr. Adicionalmente, la introducción de especies de estaño indujo un aumento de esta contribución a mayor energía hasta 25.6% en el catalizador Cu/D10 (936.9 eV).

La Tabla 6.7 también presenta las relaciones atómicas Cu/Si, Cu/Sn, Cu/Zr y Cu/(Si+Sn+Zr) en los catalizadores de cobre. El catalizador Cu/D10 exhibió los valores más bajos de las relaciones atómicas, lo que sugiere que las especies de cobre estarían ancladas por las especies de Zr y Sn e igualmente embebidas en la matriz de la SBA-15.

Tabla 6.7. Contribuciones deconvolucionadas del orbital Cu $2p_{3/2}$ y relaciones atómicas de las especies de Cu en los catalizadores de cobre determinadas por XPS.

Muestra	Pico de-convolucionado del orbital Cu $2p_{3/2}$	Relación atómica superficial			
		Cu/Si	Cu/Sn	Cu/Zr	Cu/(Si+Sn+Zr)
Cu/C10	933.3 (36.8%) 935.6 (56.8%) 937.4 (6.4%)	1.0	- ^a	2.58	0.72
Cu/D10	933.4 (36.0%) 935.5 (38.4%) 936.9 (25.6%)	0.65	15.95	1.07	0.396
Cu/E10	933.2 (25.0%) 935.5 (62.4%) 935.8 (12.6%)	0.88	17	2.56	0.63

^a No aplica.

La presencia de especies de Sn puede corroborar una distribución más homogénea del cobre. En cambio, el catalizador Cu/C10 presenta los valores más elevados de las relaciones atómicas (Tabla 6.7). Esto puede indicar algún papel del Sn en la dispersión de cobre. En este sentido, hay que añadir que la solubilidad del Sn en Cu es de aproximadamente de 10% en masa a temperatura ambiente [217], lo que a su vez puede introducir una interacción entre las especies de cobre y estaño produciendo dispersión del Cu. La mayor dispersión de cobre se vio reforzada por los resultados de quimisorción de N₂O (Tabla 6.8, Sección 6.1.7).

6.1.7. Análisis de temperaturas programadas

Los perfiles de los análisis de TPR-H₂ y de quimisorción de N₂O de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 son exhibidos en la Figura 6.7a-c.

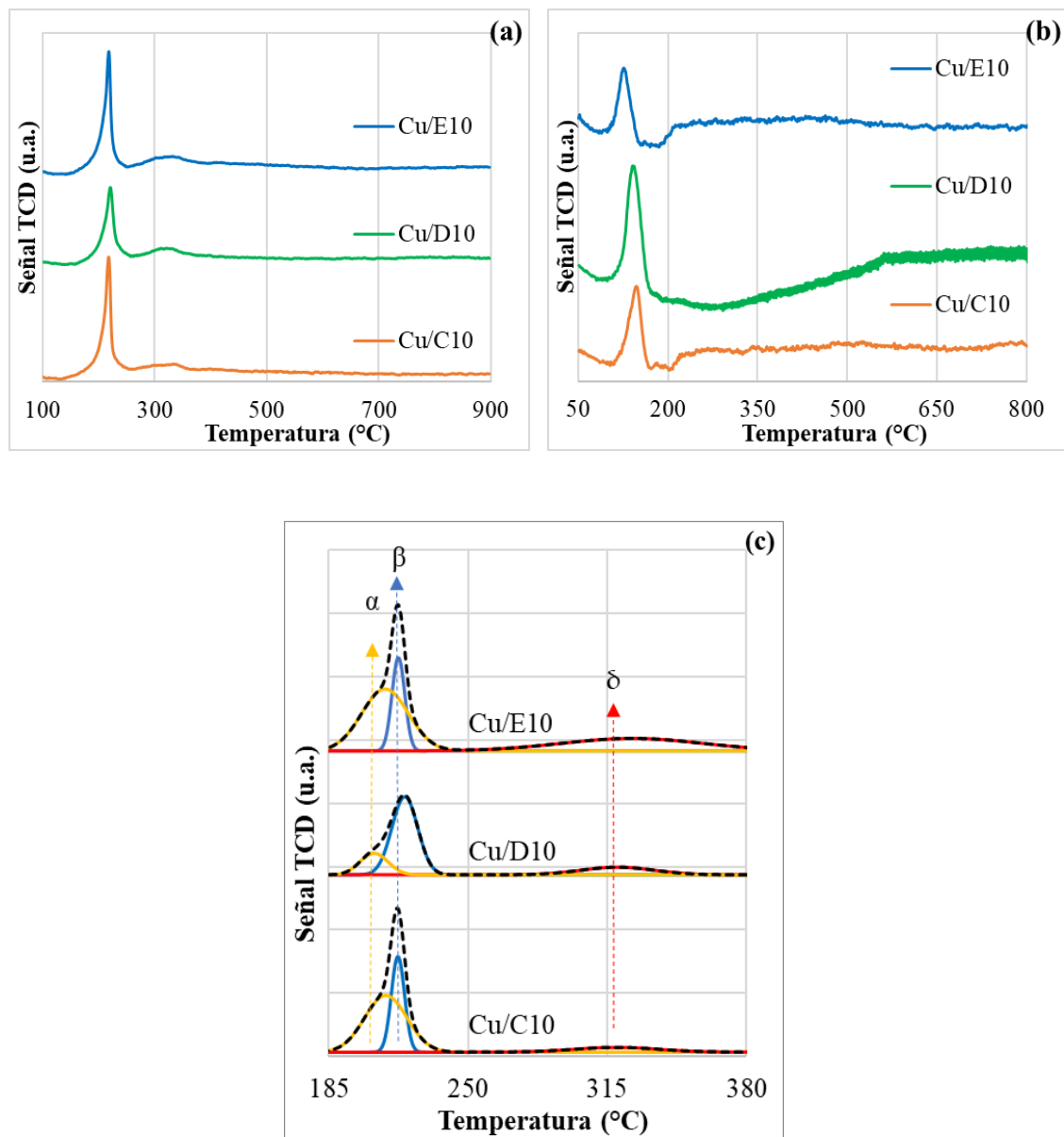


Figura 6.7. Perfiles de (a) H₂-TPR y (b) quimisorción de N₂O de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, así como de (c) la deconvolución de los perfiles de H₂-TPR de los catalizadores.

De estos análisis fue posible la determinación de la dispersión del cobre en los catalizadores (Tabla 6.8). Los análisis de TPR-H₂ muestran que los catalizadores presentan un par de regiones con picos alrededor de 215 y 320 °C, siendo el primero de éstos de mayor contribución, donde aparentemente los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10 son más fácilmente reducibles (Figura 6.7a). No obstante, para especificar con mayor detalle estas contribuciones se hizo necesario realizar la deconvolución en el rango de 185 a 380 °C utilizando un modelo Gaussiano y que se muestra en la Figura 6.7c. Los resultados indican tres (3) contribuciones que fueron denotadas con las letras α , β y δ , donde los valores respectivos de temperatura y de porcentaje se encuentran tabulados en la Tabla 6.8. Es posible observar similares comportamientos entre los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10, donde el pico de reducción α es el de mayor contribución. La presencia del pico α es posiblemente atribuida al proceso de reducción de especies de CuO presentes en el material SBA-15. El anterior pico descrito (α) también es observado en el catalizador Cu/D10, pero su contribución es menor comparada con la del pico β . El pico β puede estar relacionado con la reducción de CuO unido por medio de interacciones con especies superficiales de Zr [186] dando especies de cobre finamente dispersas en la estructura de SBA-15. La última

observación puede dar sustento junto con los resultados de dispersión dados en la Tabla 6.8, debido a que la contribución del pico β es mayor (63.3%), y simultáneamente, presenta el mayor valor de dispersión determinado (68.5%). Adicionalmente, en este punto no se puede descartar que la presencia del Sn interactuando directa o indirectamente con las especies de cobre favorecería la dispersión del catalizador Cu/D10. El catalizador Cu/C10 no presenta Sn y, por ende, no se observaría este fenómeno. Por otro lado, el catalizador Cu/E10 si tiene Sn, pero el método usado para su incorporación no proporcionaría especies de Sn que contribuyan tan eficientemente a la dispersión del cobre en el material. Por último, el pico δ está relacionado con el proceso de reducción de especies de cobre que se encuentran segregadas en los catalizadores [184-187]. El menor valor de dispersión obtenido para el catalizador Cu/E10 (31.0%) junto con la mayor contribución del pico de reducción δ (30.5%) son observaciones que se encuentran en concordancia que podrían explicar estos fenómenos.

Tabla 6.8. Resultados obtenidos de los análisis de temperaturas programadas de quimisorción de N₂O y H₂-TPR sobre los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.

Muestra	Cu _{sup} ^a (μmol/g)	D ^b (%)	H ₂ -TPR		
			T ^c , pico α (°C)	T ^c , pico β (°C)	T ^c , pico δ (°C)
Cu/C10	545.0	40.9	211 (59.1%)	217 (31.0%)	319 (9.9%)
Cu/D10	828.6	68.5	206 (19.0%)	220 (63.3%)	320 (17.7%)
Cu/E10	407.2	31.0	211 (49.1%)	217 (20.3%)	327 (30.5%)

^a Determinado por quimisorción de N₂O, ^b Dispersión y ^c Temperatura.

6.2. Reacción catalítica de oxidación de hidroxiacetona

6.2.1. Acondicionamiento de la oxidación de hidroxiacetona usando el catalizador Cu/ZrO₂

En el acondicionamiento del sistema de reacción se utilizó un catalizador Cu/ZrO₂, como referencia, para evaluar algunas variables en la oxidación de la hidroxiacetona con el objetivo de mejorar el rendimiento hacia ácido láctico. Las variables evaluadas fueron temperatura, concentración de la solución de hidroxiacetona y la relación de reactivo/catalizador, las cuales son presentadas en las siguientes subsecciones.

El proceso de evaluación para la selección de las condiciones de reacción en el sistema catalítico consideró diversos parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas de conversión y de selectividad, y principalmente, del rendimiento hacia el ácido láctico. Los valores de velocidad inicial específica y de constante de velocidad fueron obtenidos a partir de los análisis lineales de los perfiles de conversión en función del tiempo y de los ajustes de la cinética de primer orden graficando $-\ln(1-(X/100))$ en función del tiempo, respectivamente. El intervalo de tiempo escogido para evaluar la linealidad fue hasta 120 minutos.

6.2.1.1. Efecto de la temperatura de reacción

En primer lugar, se estudió el efecto de la temperatura de reacción en el sistema de oxidación de hidroxiacetona a 90, 105, 120 y 150 °C. La Figura 6.8a muestra los perfiles de conversión en función de la temperatura de reacción, donde se observa que los perfiles muestran diferencias considerables incrementando la conversión de hidroxiacetona con el aumento de la temperatura. A un tiempo de reacción de 360 minutos (Figura 6.8a) se alcanzó una conversión de HA de 60% a 150 °C, en torno de 45% a 120 y 105 °C y de 30% a 90 °C. Un ajuste lineal de los datos experimentales en los primeros 120 minutos de reacción reveló mayores valores de velocidad inicial para los ensayos a 120 y 150°C (Figura 6.8b y Tabla 6.9). Igualmente, los datos experimentales de los primeros 120 minutos fueron ajustados a una cinética de primer orden indicando los mayores valores de constantes cinéticas para los ensayos realizados a 150 y 120 °C (Figura 6.8c y Tabla 6.9). Sin embargo, los parámetros cinéticos no evidenciaron apreciables diferencias entre las temperaturas de 120 y 150 °C.

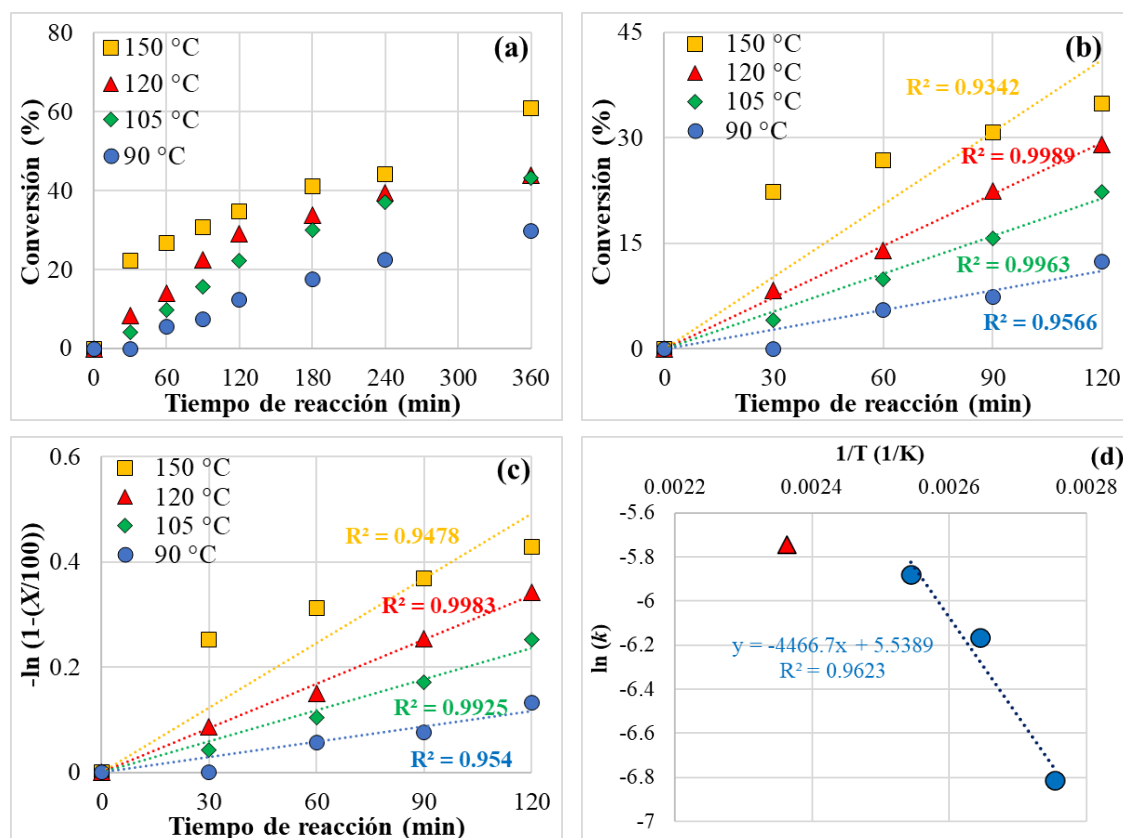


Figura 6.8. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta **(a)** 360 y **(b)** 120 min, **(c)** curva de $-\ln(1-(X/100))$ en función del tiempo de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO₂ a diferentes temperaturas de reacción, así como la **(d)** curva gráfica de Arrhenius. Condiciones de reacción: 250 mg de catalizador, 60 g de solución acuosa de HA 10% m/m, relación de mol_{HA}/mol_{Cu}=419, temperatura variable, 20 bar de 5% O₂/N₂ y 650 rpm.

Tabla 6.9. Valores de velocidad inicial específica y constante de velocidad para el sistema de oxidación de hidroxiacetona sobre el catalizador Cu/ZrO₂ a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	r₀ (mol_{HA}/g_{cat}·min)	k (min⁻¹)
90	3.5x10 ⁻⁴	1.1x10 ⁻³
105	6.2x10 ⁻⁴	2.1x10 ⁻³
120	7.8x10 ⁻⁴	2.8x10 ⁻³
150	8.2x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻³

Para complementar el efecto de la temperatura de reacción, se calculó la energía de activación a partir del modelo gráfico de la ecuación de Arrhenius para el presente sistema de reacción tal como es exhibido en la Figura 6.8d, dando un valor de 37.1 kJ/mol. Se estimó un comportamiento lineal que consideró el rango de temperaturas de 90 a 120 °C (tendencia azul); mientras que a 150 °C (punto rojo) se encontró fuera de la tendencia lineal. El cambio de la tendencia lineal a más alta temperatura puede estar asignada a diferentes factores como, por ejemplo, (i) limitaciones difusionales, (ii) predominio de

rutas específicas de reacción y/o (iii) desactivación del catalizador a través de la deposición de especies carbonosas derivadas de la reacción conllevando a efectos difusionales que puede corroborarse con cambios en la selectividad de los productos. Es importante inferir el aspecto de la endotermicidad en la oxidación de hidroxiacetona para corroborar el entendimiento del incremento de la conversión de la HA con el aumento de la temperatura de la reacción. Un estudio teórico de la literatura relacionado con el mecanismo de oxidación del propilenglicol (1,2-PDO) en fase gaseosa a hidroxiacetona (HA) sobre catalizadores de Ag concluyó que las rutas de este proceso comprenden la oxidación parcial de dicho diol a aldehídos (lactaldehído, acetaldehído, etc.), así como la oxidación total del diol. Las etapas acompañadas por la liberación de especies de hidrógeno atómico adsorbidas se consideraron endotérmicas, mientras que las etapas relacionadas con la adsorción y la desorción de subproductos resultaron exotérmicas [218].

La Figura 6.9a-d muestra la selectividad de los productos de las reacciones llevadas a cabo a las distintas temperaturas. Es posible observar que desde 90 a 120 °C (Fig. 6.9a-c), los compuestos pirruvaldehído y ácido acético son formados con selectividades que van disminuyendo a medida que progresa la

reacción. La mayor temperatura de reacción (150 °C) ha favorecido principalmente la formación de acético y ácido propanoico (Figura 6.9d). Parece ser que la selectividad de estos últimos compuestos también tiende a disminuir con el aumento del tiempo de reacción. Aquí es importante enfatizar que en las condiciones evaluadas se encuentra un grupo que incluye a compuestos desconocidos, denotado como “otros”, el cual representa un 75% de selectividad, exceptuando en los primeros minutos de las reacciones a 105 y 120 °C (Fig. 6.9b y c). Considerando esta premisa, se hizo necesario buscar otros parámetros de reacción con la intención de dirigir la reacción más selectivamente hacia la formación de ácido láctico o al menos, reducir la formación de compuestos desconocidos. Adicionalmente, se menciona que el ácido láctico y el ácido fórmico también son formados principalmente en las condiciones de reacción con temperaturas a partir de 105 °C (Fig. 6.9b-d).

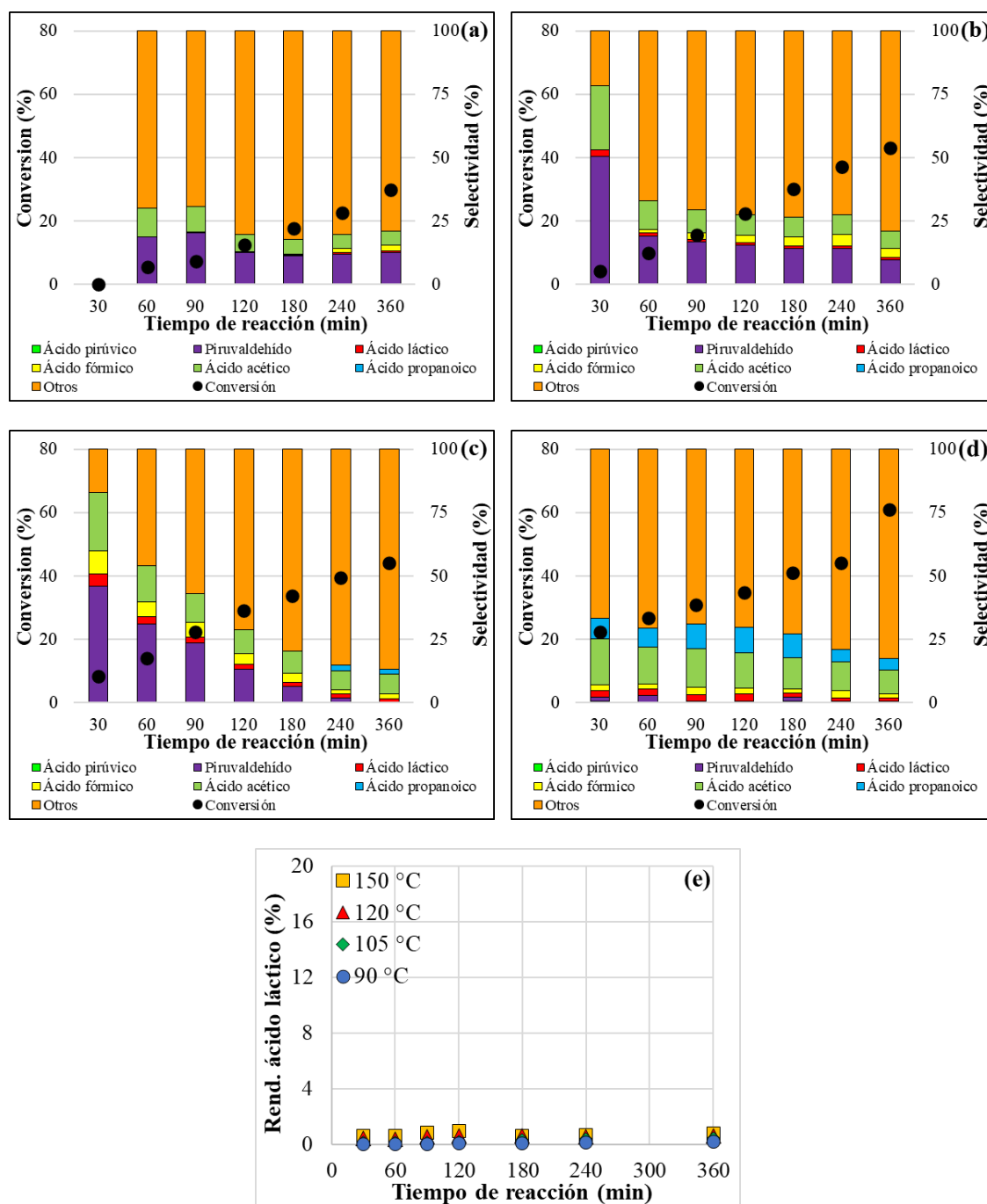


Figura 6.9. Curvas de selectividad de los productos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO₂ a diferentes temperaturas de reacción: (a) 90 °C, (b) 105

°C, (c) 120 °C y (d) 150 °C, y (e) el rendimiento de ácido láctico en función del tiempo a diferentes temperaturas de reacción. Condiciones de reacción: 250 mg de catalizador, 60 g de solución acuosa de HA 10% m/m, temperatura variable, 20 bar de mezcla 5% O₂/N₂ y 650 rpm.

La Figura 6.9e muestra el rendimiento hacia ácido láctico en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas. Es posible apreciar la ausencia de un efecto evidente en la variación de la temperatura de reacción sobre el rendimiento del ácido láctico. Esto está relacionado con la baja selectividad obtenida hacia el ácido láctico en los experimentos al variar la temperatura de reacción (Fig. 6.9a-d). Considerando que a 105 y 120 °C fueron obtenidos las mejores selectividades hacia piruvaldehído (Fig. 6.9b y c), el cual se ha reportado como el principal intermediario para la formación de ácido láctico [94-96] y que a 120 °C se obtuvieron un mayor valor de velocidad inicial específica y de constante cinética en comparación con el ensayo a 105 °C (Tabla 6.9), se escogió la condición de 120 °C de temperatura para continuar realizando los experimentos de acondicionamiento.

6.2.1.2. Efecto de la concentración de hidroxiacetona

En segundo lugar, se estudió el efecto de la concentración de la hidroxiacetona (C_{HA}) fijando una temperatura de 120 °C, de acuerdo con los resultados previos (Sección 6.2.2.1). La Figura 6.10a muestra los perfiles de conversión variando la concentración de HA, donde no parecen distinguirse considerablemente, exceptuando el caso con concentración inicial de HA de 0.5% m/m (Fig. 6.10a). Sin embargo, los valores de velocidad inicial específica y de constante de velocidad, reportados en la Tabla 6.10, determinados a partir de las curvas lineales resultantes de conversión (X) y de $-\ln(1-(X/100))$ en función del tiempo hasta 120 minutos, respectivamente (Fig. 6.10b y c), muestran las diferencias. Por un lado, los valores de velocidad inicial específica muestran un comportamiento creciente con el aumento de la concentración de HA (Tabla 6.10). Por el otro lado, el ensayo con mayor constante de velocidad se asignó a aquel de menor concentración de HA (0.5% m/m, Tabla 6.10).

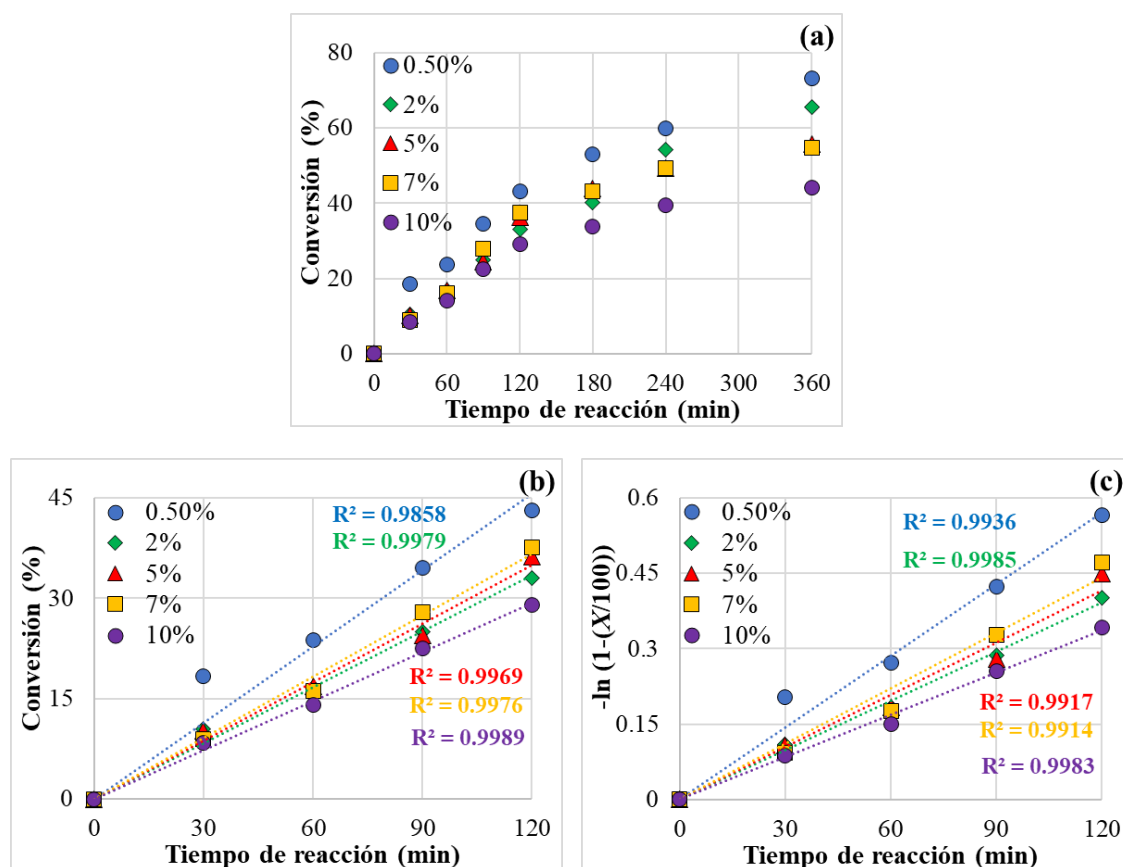


Figura 6.10. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta (a) 360 y (b) 120 min y (c) curva de $-\ln(1-(X/100))$ en función del tiempo de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO₂ con diferentes concentraciones iniciales de hidroxiacetona. Condiciones de reacción: 250 mg de catalizador, 60 g de solución acuosa de HA de concentración variable, 120 °C, 20 bar de mezcla 5% O₂/N₂ y 650 rpm.

Tabla 6.10. Valores de velocidad inicial específica (r_0) y constante de velocidad (k) para los ensayos de reacción con diferentes concentraciones iniciales de HA.

Concentración de HA (% m/m)	Relación molar HA/Cu	r_0 (mol_{HA}/g_{cat}·min)	k (min⁻¹)
0.5	21	4.8×10^{-5}	4.5×10^{-3}
2	84	1.6×10^{-4}	3.3×10^{-3}
5	209	4.6×10^{-4}	3.6×10^{-3}
7	293	7.1×10^{-4}	3.9×10^{-3}
10	419	7.8×10^{-4}	2.8×10^{-3}

Los perfiles de selectividad obtenidos para los ensayos al variar la concentración inicial de HA sobre el catalizador Cu/ZrO₂ se muestran en la Figura 6.11a-e. De forma general, es posible observar un cambio de la selectividad con las diferentes concentraciones iniciales de hidroxiacetona fijadas en los experimentos. En primer lugar, se debe mencionar la formación de compuestos tales como piruvaldehído, ácido láctico, ácido fórmico, ácido

acético, ácido propanoico y de compuestos desconocidos agrupados como “otros”. La selectividad hacia piruvaldehído va decreciendo con el transcurrir del tiempo de reacción y parte desde valores cada vez más bajos, conforme se disminuye la concentración inicial de HA. Esta última observación puede estar vinculada con el aumento de selectividad hacia ácido láctico de manera inversamente proporcional a la concentración de la HA. Se debe recordar que se ha reportado que el piruvaldehído es un intermediario para la formación de ácido láctico [94-96]. Este efecto se corrobora al observar el rendimiento hacia ácido láctico en función del tiempo de reacción (Figura 6.11f), donde éste es visiblemente favorecido con la menor concentración de HA, dando a entender la condición de adecuación óptima. La selectividad hacia ácido acético y ácido propanoico también parece favorecerse con la disminución de la concentración de HA, mientras que la selectividad de ácido fórmico se desfavorece. Por último, se debe mencionar que disminuyendo la concentración inicial de HA también es disminuida la selectividad de los compuestos desconocidos en la reacción.

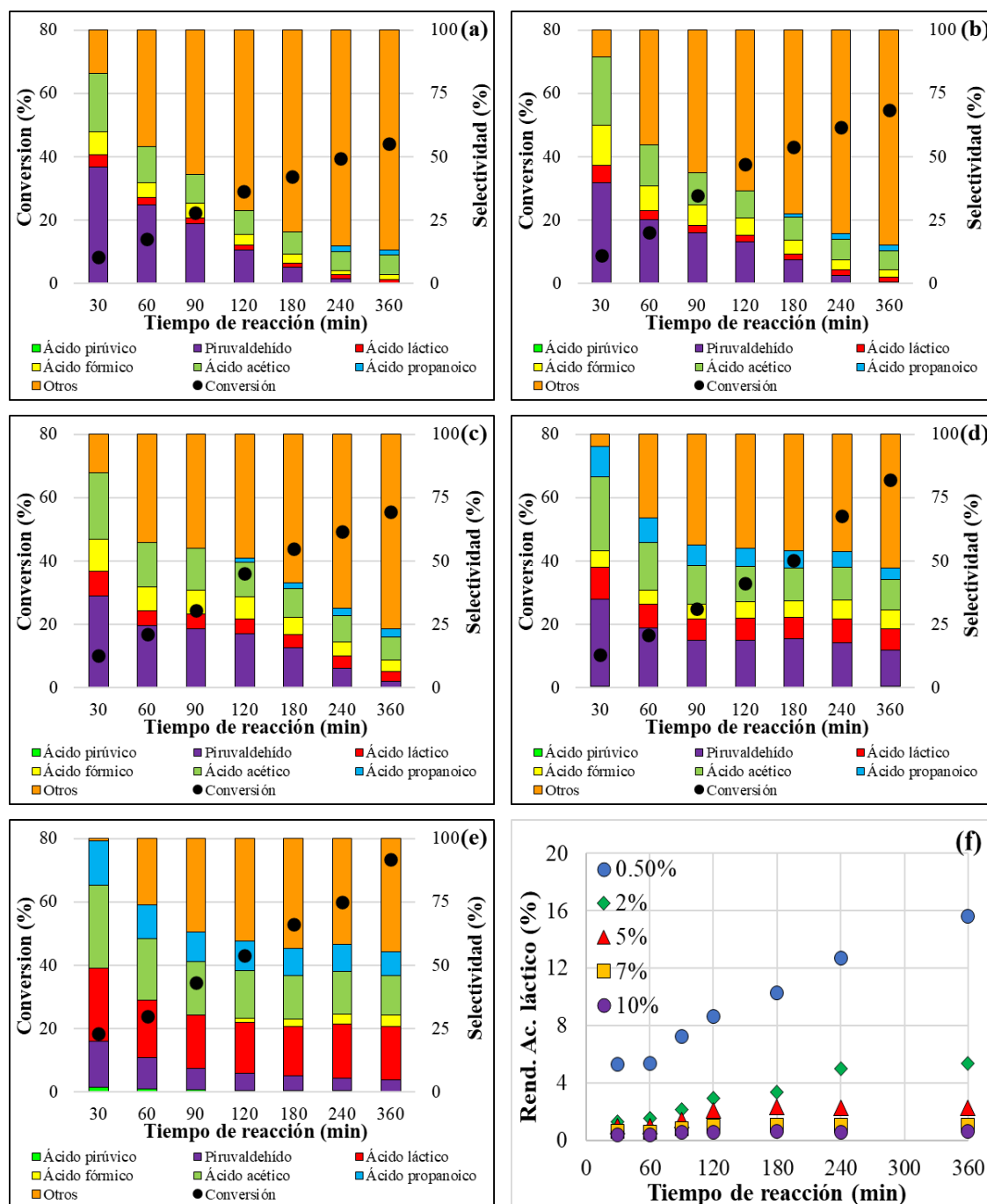


Figura 6.11. Curvas de selectividad de los productos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO_2 a diferentes concentraciones iniciales de hidroxiaetona:

(a) 10% m/m, (b) 7% m/m, (c) 5% m/m, (d) 2% m/m y (e) 0.5% m/m, y (f) el rendimiento de ácido láctico en función del tiempo de reacción con diferentes concentraciones de hidroxiacetona. Condiciones de reacción: 250 mg de catalizador, 60 g de solución acuosa de HA de concentración variable, 120 °C, 20 bar 5% O₂/N₂ y 650 rpm.

6.2.1.3. Efecto de la relación reactivo/catalizador

En la última etapa del acondicionamiento, se duplicó la masa de la solución de hidroxiacetona con concentración de 0.5% m/m a 120 g de solución y con ello se duplicó la relación de reactivo/catalizador, la cual se estableció entre los moles de la hidroxiacetona (reactivo) y los moles del cobre (en el catalizador). Las relaciones evaluadas fueron 21 y 42 mol_{HA}/mol_{Cu}. Los perfiles de conversión, así como de la relación entre las conversiones a las diferentes relaciones de reactivo/catalizador en función del tiempo de reacción se muestran en la Figura 6.12a. Se nota la diferencia entre los perfiles de conversión disminuyendo la conversión con el aumento de la relación reactivo/catalizador. La notación X₂₁/X₄₂ en la Figura 6.12a representa la relación de los valores de conversión en los ensayos realizados

con las diferentes relaciones de reactivo/catalizador (21 y 42 mol_{HA}/mol_{Cu}). Los valores de relación entre las conversiones de ambos ensayos muestran un comportamiento que toma valores de 1.6 a 2.0, lo cual muestra un efecto de duplicación coherente. Este mismo fenómeno también se evidencia por los resultados de los parámetros cinéticos encontrados en la Tabla 6.11, los cuales fueron obtenidos a partir de los ajustes lineales mostrados en la Figura 6.12b y c. La conversión de la HA es proporcional a la cantidad de catalizador, de ese modo la difusión externa no es un factor limitante indicando ausencia de resistencia difusional externa.

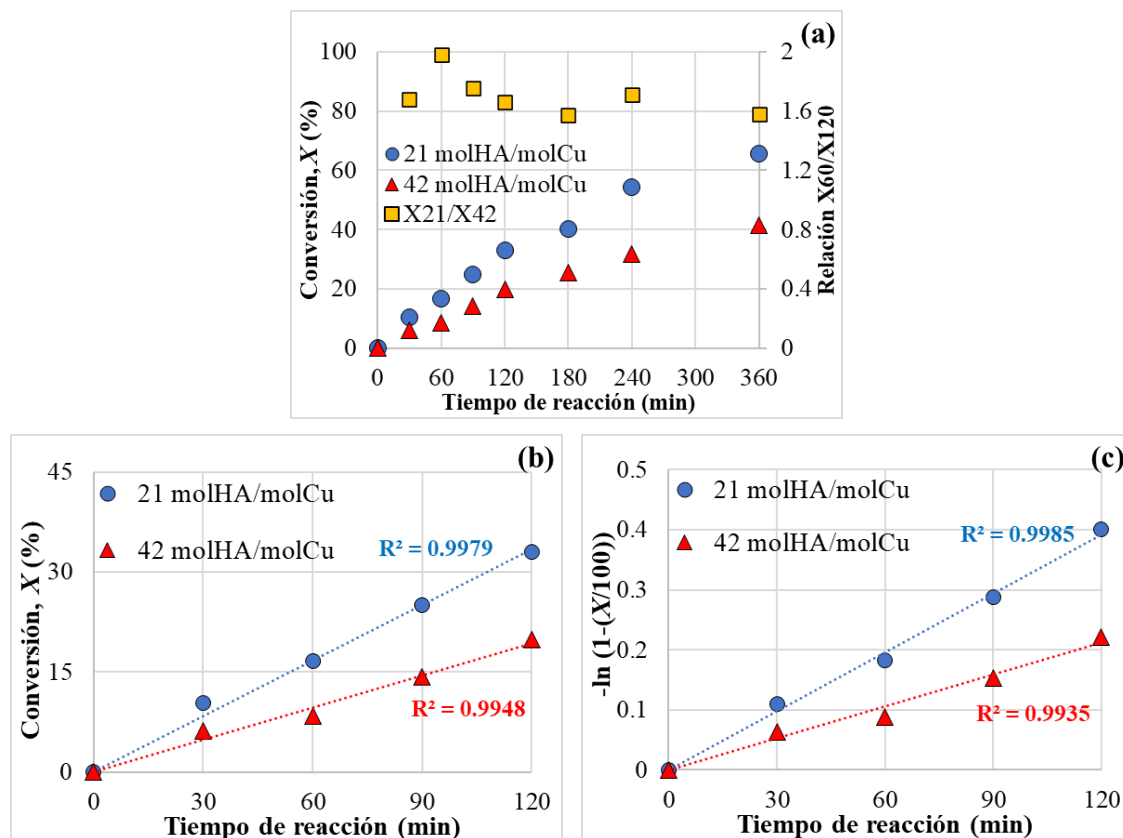


Figura 6.12. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta (a) 360 y (b) 120 min, así como la (c) curva de $-\ln(1-(X/100))$ en función del tiempo de reacción hasta 120 minutos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO₂ con diferentes relaciones molares de HA y Cu (21 y 42 mol_{HA}/mol_{Cu}). Condiciones de reacción: 250 mg de catalizador, masa variable de una solución acuosa (60 y 120 g) de HA 0.5% m/m, 120 °C, 20 bar de una mezcla 5% O₂/N₂ y 650 rpm. La notación X21/X42 en (a) representa la relación de los valores de conversión en los ensayos realizados con 21 y 42 mol_{HA}/mol_{Cu}.

Tabla 6.11. Valores de velocidad inicial específica (r_0) y constante de velocidad (k) con diferentes relaciones molares reactivo/catalizador a 120 °C.

Relación HA/Cu (mol_{HA}/mol_{Cu})	r_0 (mol_{HA}/g_{cat}·min)	k (min⁻¹)
21	8.8×10^{-4}	3.3×10^{-3}
42	5.2×10^{-4}	1.8×10^{-3}

La Figura 6.13a y b muestra los perfiles de selectividad con las relaciones de reactivo/catalizador de 21 y 42 mol_{HA}/mol_{Cu}, respectivamente. Se observa que en el ensayo que duplica la relación de reactivo/catalizador (Figura 6.13b) presenta mayor selectividad hacia piruvaldehído y al grupo de desconocidos (otros) y menor selectividad hacia ácido láctico. Por lo tanto, el rendimiento hacia ácido láctico es favorecido en la condición de menor relación reactivo/catalizador (21 mol_{HA}/mol_{Cu}) manteniendo una concentración de 0.5% m/m a una temperatura de 120 °C, tal como lo expresa la Figura 6.13c.

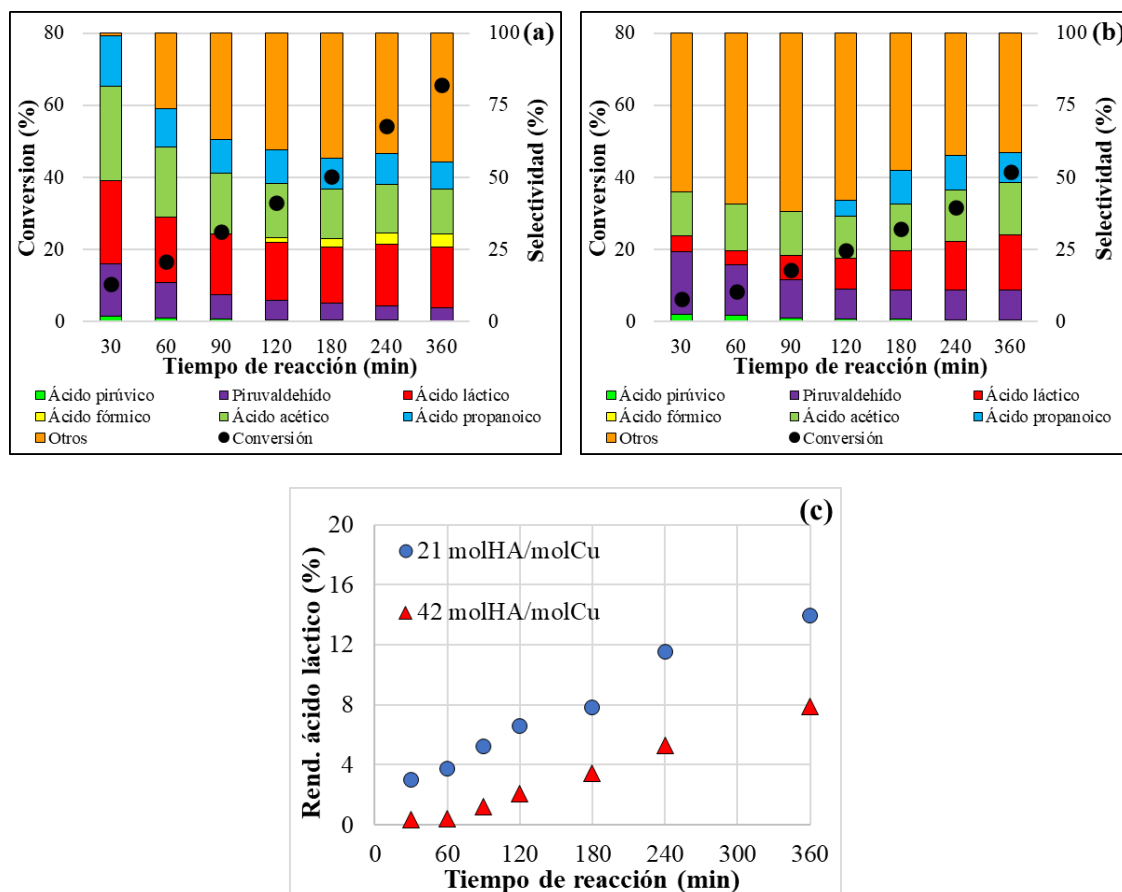


Figura 6.13. Curvas de selectividad de los productos de reacción sobre el catalizador Cu/ZrO₂ a diferentes relaciones reactivo/catalizador: (a) 21 mol_{HA}/mol_{Cu} y (b) 42 mol_{HA}/mol_{Cu}, así como el (c) rendimiento hacia ácido láctico en función del tiempo de reacción con distintas relaciones de reactivo/catalizador. Condiciones de reacción: 250 mg de catalizador, masa variable de una solución acuosa de HA 0.5% m/m, 120 °C, 20 bar 5% O₂/N₂ y 650 rpm.

6.2.1.4. Resumen del acondicionamiento del sistema catalítico

Tomando en consideración los resultados obtenidos de la evaluación de los efectos de la temperatura, concentración de hidroxiacetona y la relación reactivo/catalizador, se establece un acondicionamiento para el sistema catalítico con los siguientes parámetros: 60 g de solución acuosa de hidroxiacetona con concentración de 0.5% m/m (relación reactivo/catalizador igual a $21 \text{ mol}_{\text{HA}}/\text{mol}_{\text{Cu}}$) evaluada a una temperatura de 120 °C. Adicionalmente, se resaltan los otros parámetros que en todos los experimentos de adecuación fueron constantes tales como: masa de catalizador (250 mg), presión de 20 bar de una mezcla gaseosa 5% O₂/N₂, agitación de 650 rpm y un tiempo de reacción de 360 minutos. En estas condiciones se pudo obtener el mayor rendimiento hacia el ácido láctico utilizando el catalizador de referencia Cu/ZrO₂.

Estas condiciones experimentales fueron fijadas para llevar a cabo los experimentos catalíticos con los catalizadores de cobre soportados en materiales de Zr-SBA-15 sin y con estaño, cuya caracterización fue presentada en la Sección 6.1 y las pruebas catalíticas serán presentadas a continuación en la Sección 6.2.2.

6.2.2. Oxidación de hidroxiacetona sobre catalizadores de cobre soportados en sistemas Zr-SBA-15 sin y con estaño

6.2.2.1. Perfiles de conversión de hidroxiacetona

La Figura 6.14a muestra los perfiles de conversión de hidroxiacetona sobre los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10. Se puede apreciar que el ensayo con el catalizador Cu/D10 presenta mayores valores de conversión respecto a los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10. Esto último es constatado por los parámetros cinéticos, reportados en la Tabla 6.12, obtenidos de los ajustes lineales hasta 90 minutos presentados en la Figura 6.14b y c. Los valores más altos de la velocidad inicial específica y de la constante cinética fueron de $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{HA}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$ y $3.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para el catalizador Cu/D10. Por su parte, los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10 presentaron parámetros cinéticos relativamente similares entre sí e inferiores al catalizador Cu/D10 en las condiciones estudiadas (Tabla 6.12).

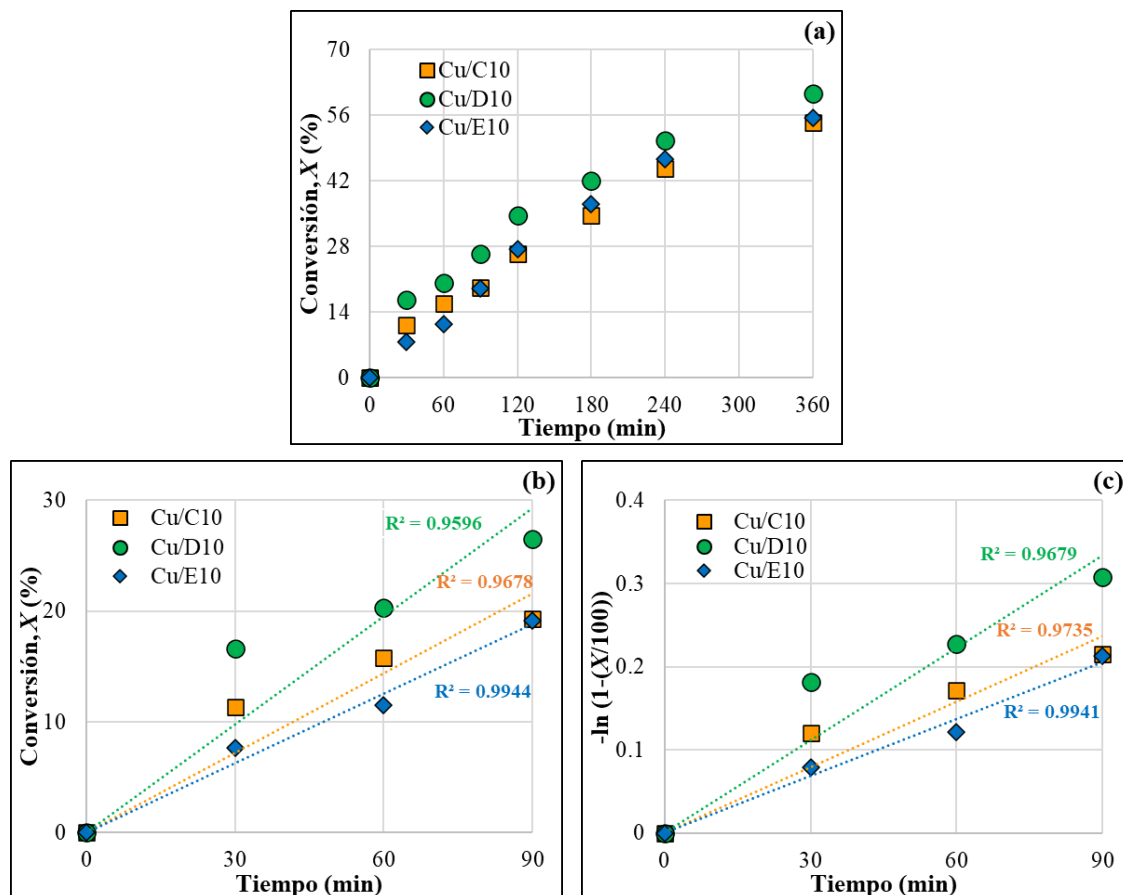


Figura 6.14. Curvas de conversión (X) de hidroxiacetona en función del tiempo de reacción hasta (a) 360 y (b) 90 min, así como la (c) curva de $-\ln(1 - (X/100))$ en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.

Tabla 6.12. Valores de velocidad inicial específica y constante de velocidad de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10.

Catalizador	r_0 (mol_{HA}/g_{cat}·min)	k (min⁻¹)
Cu/C10	3.5×10^{-5}	2.3×10^{-3}
Cu/D10	4.5×10^{-5}	3.2×10^{-3}
Cu/E10	3.3×10^{-5}	2.3×10^{-3}

6.2.2.2. Selectividad de productos y rendimiento de ácido láctico

La Figura 6.15a-c muestra los perfiles de selectividad de productos y de rendimiento hacia ácido láctico sobre los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, respectivamente. Es posible evidenciar la formación de ácido láctico, piruvaldehído y ácido acético en los primeros 30 minutos de reacción sobre los tres catalizadores. Conforme avanza el progreso de la reacción, se va viendo que la selectividad hacia ácido láctico y piruvaldehído va disminuyendo y que la de ácido acético tiende a aumentar. También, es importante resaltar la formación de ácido fórmico a partir de 90 minutos en el catalizador Cu/D10 (Fig. 6.15b) y en 180 minutos sobre los catalizadores

Cu/C10 (Fig. 6.15a) y Cu/E10 (Fig. 6.15c). Los compuestos desconocidos incluidos en el grupo de “otros” también son formados, pero en menor medida que con los ensayos usando el catalizador de referencia Cu/ZrO₂ tal como se vio en la Sección 6.2.1. Esto indica que los materiales mesoporosos de tipo Zr-SBA-15 tienen un mayor control para evitar la formación de estos compuestos desconocidos. Adicionalmente, se puede mencionar que existe una tendencia que muestra menor formación del grupo de “otros” en el catalizador Cu/D10 respecto de los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10.

En otro punto de vista, es posible observar el rendimiento hacia ácido láctico también en la Figura 6.15a-c. Se destaca el catalizador Cu/D10 con los mayores valores de rendimiento hacia ácido láctico en los primeros minutos de reacción siendo superiores a 8% y alcanzando 15% al final de la reacción (Fig. 6.15b). Por otro parte, el catalizador Cu/E10 presentó los más bajos rendimientos hacia ácido láctico con 4% hasta los 60 minutos de reacción con incremento paulatino hasta 16% a los 360 minutos (Fig. 6.15c). Por su parte, el catalizador Cu/C10 revela valores iniciales de rendimiento de ácido láctico intermedios entre los catalizadores Cu/D10 y Cu/E10, donde se puede

apreciar un aumento desde aproximadamente 7 hasta 14% al fin de la reacción (Fig. 6.15a).

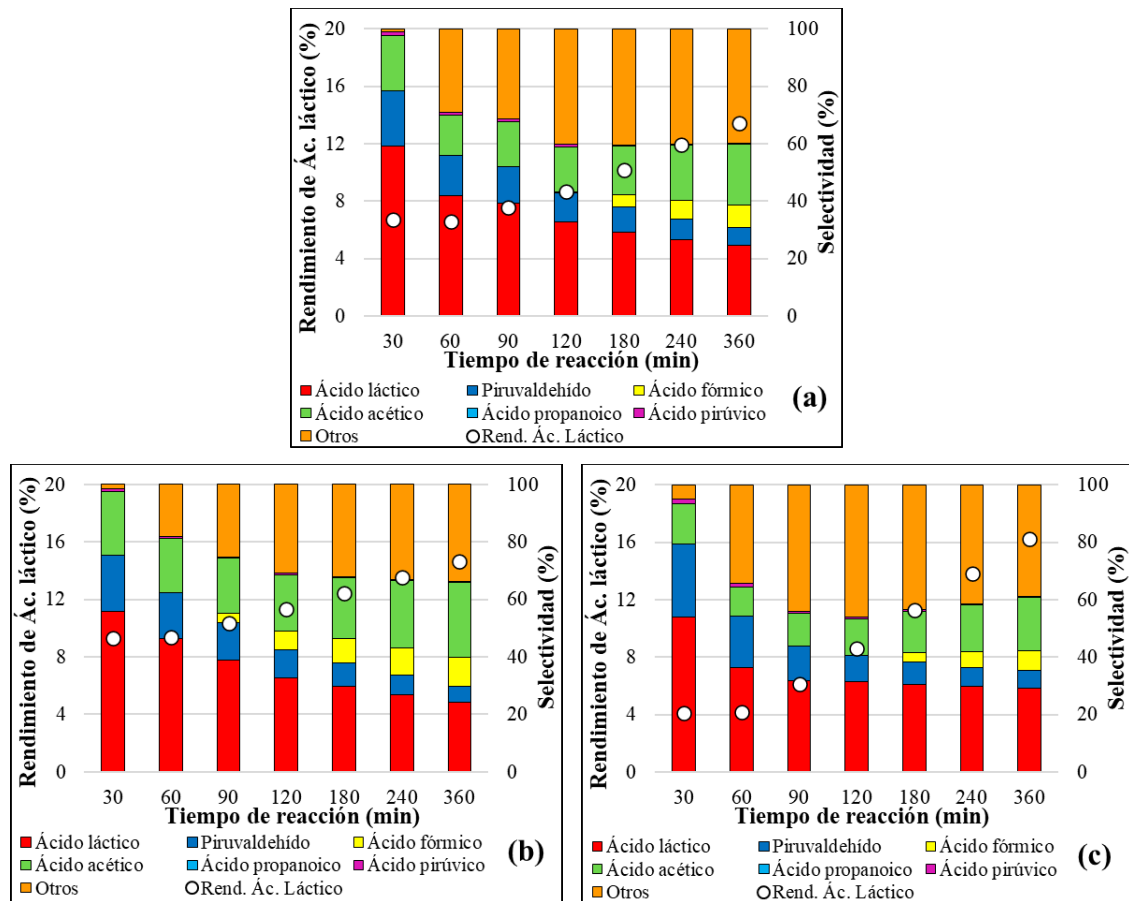


Figura 6.15. Selectividad de productos y rendimiento del ácido láctico sobre los catalizadores **(a)** Cu/C10, **(b)** Cu/D10 y **(c)** Cu/E10.

6.2.2.3. Caracterización post-reacción

La Tabla 6.13 presenta los resultados semicuantitativos de composición elemental en los catalizadores post-reacción determinados por SEM-EDS. Es posible apreciar la presencia de O, Si y Zr en los tres catalizadores, con una relación Si/Zr alrededor de 10, que es consistente con la relación de partida nominal de los catalizadores frescos.

Tabla 6.13. Composición elemental atómica y másica de los catalizadores de cobre post-reacción determinada por SEM-EDS.

Muestra post- reacción	Composición másica				Composición atómica				
	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Cu (%)	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Cu (%)	Si/Zr
Cu/C10	56.0	33.8	10.3	- ^a	72.6	25.1	2.4	- ^a	10.7
Cu/D10	61.3	27.9	10.8	- ^a	74.2	20.2	2.4	- ^a	8.4
Cu/E10	57.1	31.9	10.2	0.9	73.9	23.6	2.3	0.3	10.2

^a No detectable.

Un caso particular es observado con el contenido de cobre donde sólo fue determinado en el catalizador Cu/E10 con un porcentaje másico de 0.9%. La nula o baja determinación de cobre en los catalizadores muestra una marcada lixiviación de las especies de cobre debido a que la carga de cobre en los catalizadores frescos fue en promedio de 4.3 y 5.3% determinados por las técnicas de ICP y SEM-EDS, respectivamente (Tabla 6.1). Por otro lado, el estaño tampoco pudo determinarse en los catalizadores Cu/D10 y Cu/E10, cuyo porcentaje en los catalizadores frescos rondaba el valor de 0.25% (Tabla 6.1).

Por otro lado, los resultados de un conjunto de técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores post-reacción se muestran en la Figura 6.16. En primer lugar, la Figura 6.16a presenta los patrones de difracción en polvo a ángulos convencionales de los catalizadores de cobre. Se observa un pico ensanchado alrededor de 23° en 2θ que es característico del comportamiento amorfo del SiO_2 en las paredes mesoporosas del material SBA-15 sin evidencia de formación adicional de alguna fase cristalina adicional.

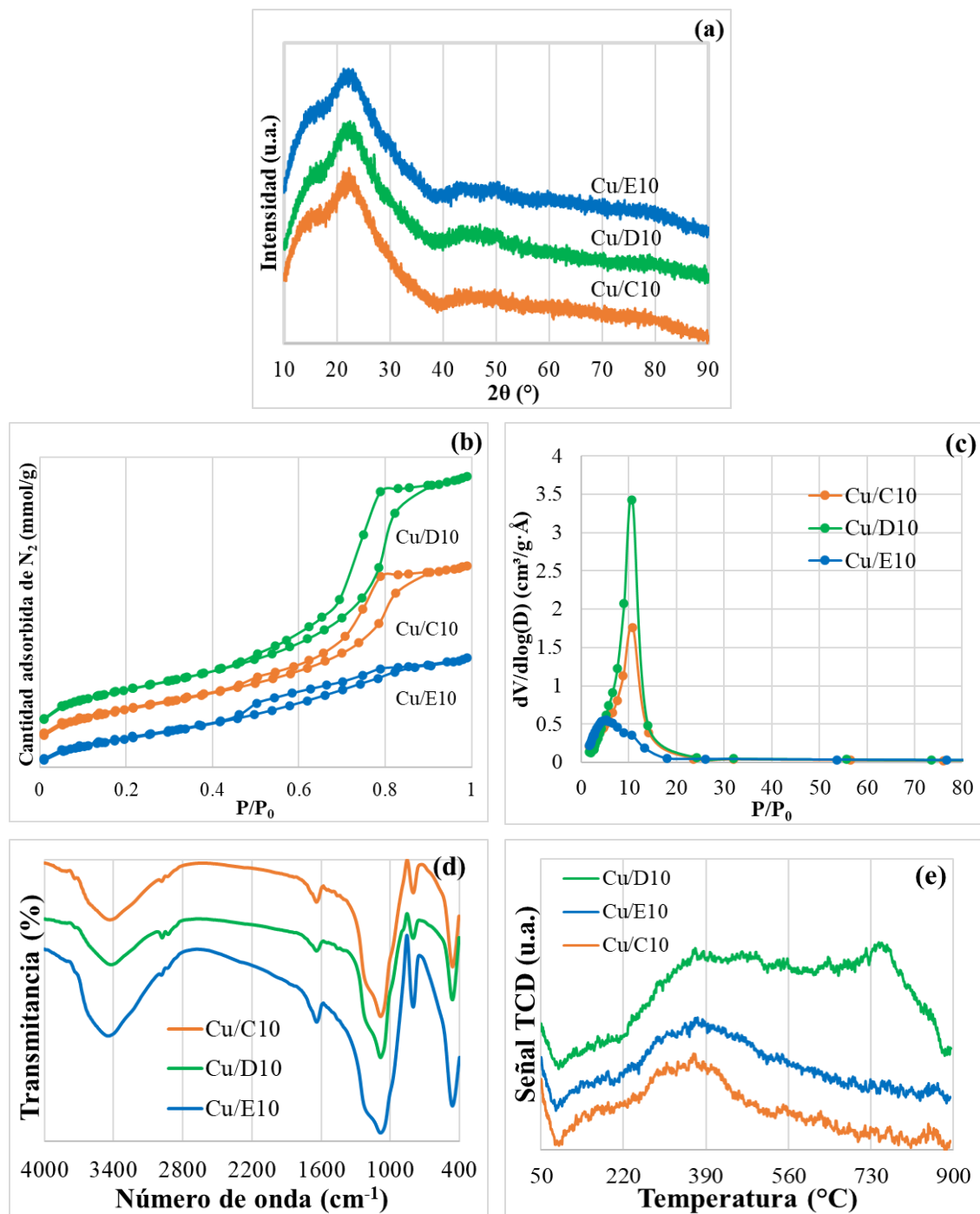


Figura 6.16. Caracterización post-reacción de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 por (a) DRX a ángulos convencionales, (b) isothermas de

fisisorción de N₂, **(c)** distribución del tamaño de poros, **(d)** espectroscopia FT-IR y **(e)** análisis de TPO.

La Figura 6.16b muestra las isotermas de fisisorción de N₂ de los catalizadores posterior a la reacción. Se observa que los catalizadores conservan la isoterma tipo IV, característica de materiales mesoporosos. Sin embargo, el ciclo de histéresis H3 en el catalizador Cu/E10 es distinto del tipo H2(b) observado en los catalizadores Cu/C10 y Cu/D10. Estos resultados indican que la textura del catalizador Cu/E10 fue considerablemente afectada luego de la reacción catalítica. Esto también es observado por los resultados presentados en la Tabla 6.14 donde todos los parámetros texturales del catalizador Cu/E10 se reducen marcadamente si son comparados con el catalizador Cu/E10 fresco (Tabla 6.2). El área superficial específica BET y el volumen de poro del catalizador Cu/C10 (Cu/Zr-SBA-15 sin Sn) post-reacción (Tabla 6.14) presenta valores inferiores respecto del fresco (Tabla 6.2). Un caso interesante es observado sobre el catalizador Cu/D10 post-reacción donde los parámetros texturales son mantenidos e inclusive podría decirse que son ligeramente mayores que aquellos encontrados para el

catalizador fresco (Tabla 6.2). Los resultados de análisis elemental que muestran ausencia de cobre en el catalizador Cu/D10 post-reacción podría estar relacionado con que las cavidades porosas se encuentren más despejadas y por ello, se observe este incremento. La distribución del tamaño de poros exhibida en la Figura 6.16c muestra que las mediciones se encuentran en el rango mesoporoso y que el catalizador Cu/E10 resultó ser el más afectado en la reducción de tamaño y el ensanchamiento de la distribución del tamaño poroso posterior a la reacción.

Adicionalmente, la Figura 6.16d presenta los espectros FT-IR de los catalizadores post-reacción. Se puede indicar la presencia de un par de señales de baja intensidad que estarían asociadas con las vibraciones de tensión y deformación de los enlaces C-H en el intervalo de $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ y a aproximadamente 1450 cm^{-1} , respectivamente. Estos resultados señalan la presencia de especies carbonosas que fueron depositadas en los catalizadores durante la reacción catalítica. Sumado a esto, los análisis de oxidación a temperatura programada (TPO, por sus siglas en inglés) muestran unos perfiles que revelan formación de CO_2 cuya cantidad desorbida para cada catalizador post-reacción se presenta en la Tabla 6.14. Estos resultados

respaldan la presencia de especies carbonosas depositadas en los catalizadores post-reacción. La presencia de Sn en los catalizadores evidencia un aumento de la cantidad de CO₂ desorbida, especialmente en el catalizador Cu/D10.

Tabla 6.14. Parámetros texturales y cantidad desorbida de CO₂ por análisis TPO de los catalizadores de cobre post-reacción.

Muestra post-reacción	Área superficial BET (m²/g)^a	Volumen de poro (cm³/g)^b	Tamaño de poro promedio (nm)^c	Cantidad desorbida de CO₂ (μmol/g)^d
Cu/C10	450 (504)	0.66 (0.85)	10.8 (8.9)	1376
Cu/D10	521 (460)	0.93 (0.84)	10.7 (8.9)	3393
Cu/E10	384 (451)	0.42 (0.73)	5.2 (10.6)	1872

^a Valor determinado por la aplicación del método de Rouquerol [[160-162](#)], ^b Volumen de poro total obtenido a P/P₀ = 0.95, ^c Tamaño de poro promedio obtenido aplicando el método BJH y ^d Determinado por análisis de TPO. Los valores entre paréntesis corresponden a los catalizadores frescos.

6.2.2.4. Discusión de resultados

Se evaluaron unos sistemas catalíticos basados en catalizadores de cobre soportados sobre materiales Zr-SBA-15 sin y con Sn en la reacción catalítica de oxidación de hidroxiacetona. La ausencia (catalizador Cu/C10) y presencia de Sn y el modo de introducción de las especies de Sn en los catalizadores (catalizadores Cu/D10 y Cu/E10) regularon sus propiedades texturales, estructurales, acidez de Lewis, composición superficial y desempeño catalítico.

En el ámbito de las características texturales, el catalizador Cu/E10 presentó una menor área superficial ($451 \text{ m}^2/\text{g}$, Tabla 6.2) y volumen de poros ($0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$, Tabla 6.2) en comparación con los catalizadores Cu/C10 y Cu/D10 (Tabla 6.2). Sumado a eso, es posible notar igualmente un deterioro del orden estructural especialmente para el catalizador Cu/E10 a juzgar por la baja definición de los picos de difracción asociados a los planos (100), (110) y (200), característicos del material SBA-15 (Figura 6.2b). En contrapartida, los catalizadores Cu/C10 y Cu/D10 exhibieron los 3 planos característicos del material SBA-15 muy bien definidos del cual es posible inferir una mayor preservación del orden estructural.

Se encontró evidencia indirecta adicional de una mayor incorporación de especies de Sn en la estructura de la SBA-15 con la técnica de análisis superficial de XPS. Se muestran señales del orbital $3d_{5/2}$ en los espectros XPS de las muestras de los soportes D10 y E10 (Figura 6.6) con energías de enlace de 488.5 y 487.7 eV, respectivamente. La mayor energía de enlace de 488.5 eV es indicativa de la presencia de especies de Sn^{4+} [219]. Los dos componentes del doblete del orbital Sn $3d$ se ubican en energías de enlace de 488.1 eV (Sn $3d_{5/2}$) y 496.6 eV (Sn $3d_{3/2}$), de acuerdo con los valores publicados para el Sn^{4+} unido al oxígeno en la matriz de SnO_2 [220]. La incorporación tetraédrica de iones metálicos de Sn en las vacantes de la estructura del material SBA-15 crearía sitios ácidos de Lewis fuertes tal como fue revelado por espectroscopia FT-IR con sonda de piridina en la Figura 6.5 especialmente para el catalizador Cu/D10. Vale enfatizar que los catalizadores Cu/C10 y Cu/D10 mostraron la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis (Figura 6.5a). Por otro lado, tomando en cuenta estos factores junto con las características texturales y estructurales anteriormente mencionadas para el catalizador Cu/E10, estos aspectos juntos podrían aportar elementos para comprender su menor acidez de Lewis frente a incluso el catalizador Cu/C10 (sin estaño). En ese caso, el modo de incorporación de Sn mediante

impregnación podría corroborar un predominio de la formación de dominios oligoméricos de Sn. Al contrario del método de co-condensación, el método de impregnación presumiblemente proporcionaría una distribución de las especies de Sn fuera de la estructura porosa externa del material SBA-15. En ese aspecto, el aumento del espesor de la pared del poro con un valor de 2.8 nm (Tabla 6.3) sugeriría el modo de incorporación de las especies de Sn para el soporte E10. Estas especies oligoméricas de Sn acabarían por anclar las especies de cobre siendo determinante para la menor dispersión de cobre (31%, Tabla 6.8) frente al catalizador Cu/D10 e incluso al catalizador Cu/C10 (sin Sn).

Complementariamente, la introducción de las especies de estaño mediante el método de co-condensación para preparar el soporte D10 induciría una mayor dispersión del Sn en comparación con su introducción mediante impregnación en la preparación del soporte E10. El proceso de gelificación durante la co-condensación proporcionaría un aumento de la probabilidad de las especies de Sn de encontrar los nidos de silanoles en la matriz del material SBA-15 en formación. Además, la interacción entre los nidos de silanol y las especies de Sn sería supuestamente más fuerte, lo que igualmente favorecería

el estado final de la dispersión de las especies de cobre en el catalizador Cu/D10 conduciendo a una distribución más homogénea y a una mayor dispersión de las especies de cobre. En contrapartida, la dispersión de las especies de cobre determinada para el catalizador Cu/E10 fue la más baja (31%, Tabla 6.8), probablemente debido a la formación de sitios más espectadores en forma de oligómeros de Sn que se asemejan al SnO₂ extra-red conllevando al anclaje de las especies de cobre en esos dominios oligoméricos.

Para el punto que ilustra el desempeño catalítico de los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10 se debe observar previamente un trabajo de la literatura. Los autores usaron catalizadores de Au sobre un material zeolítico desaluminado de Sn-Beta en la conversión de hidroxiacetona (HA) hacia ácido láctico (AL) bajo una atmósfera oxidativa en condiciones libres de bases. Ellos reportaron una ruta de reacción procediendo a través de la oxidación de la HA para formar piruvaldehído en los sitios constituidos de Au, seguido de una hidratación y un cambio de 1,2-hidruro (Reducción Interna de Meerwein-Ponndorf-Verley y oxidación de Oppenauer) en los sitios ácidos de Lewis del Sn para producir ácido láctico [96]. Esa misma

línea de ideas podría ser formulada para nuestro sistema catalítico. Una mayor acidez de Lewis junto con una mayor dispersión de las especies de cobre proporcionaría los descriptores necesarios para el mayor rendimiento hacia el ácido láctico observado para el catalizador Cu/D10 conllevando apropiadamente la ruta de oxidación-hidratación.

En la Figura 6.17 se muestra un esquema de rutas de reacción para la transformación de hidroxiacetona (HA) en diversos compuestos. En primer lugar, se plantea la deshidrogenación de la hidroxiacetona en piruvaldehído sobre las especies reducidas de cobre del sistema catalítico. Luego, el piruvaldehído es hidratado hacia ácido láctico con la cooperación de los sitios ácidos de Lewis presentes en el catalizador [96, 221-224]. Por un lado, la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis en el catalizador Cu/D10 (Figura 6.5a) explicaría el mayor rendimiento hacia el ácido láctico en los primeros minutos de reacción en comparación los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10 (Figura 6.15). En consecuencia, se observa que la presencia de Sn y en particular, su modo de incorporación por el método de co-condensación en el soporte favorece el desempeño catalítico en la reacción. Por otro lado, un par de artículos reportan la presencia de un intermediario entre piruvaldehído y

el ácido láctico, el cual es 1,1-dihidroxiacetona [96, 224]. Nosotros postulamos la posibilidad de que este compuesto forme parte de nuestro sistema de reacción catalítico bajo estudio. Entendemos que la hidratación directa en medio ácido del piruvaldehído en ácido láctico no es posible a menos que pase por un intermediario, en este caso, 1,1-dihidroxiacetona. Sin embargo, hasta la fecha no ha sido posible adquirir el producto comercial ni se ha logrado determinar por los análisis GC-MS realizados. También, hemos realizado esfuerzos para efectuar análisis UHPLC-MS pero desafortunadamente, aún no se han podido concretar. La literatura reporta el desplazamiento 1,2 de hidruro para explicar la transformación de 1,1-dihidroxiacetona en ácido láctico. Continuando con la ruta general, se plantea la transformación de ácido láctico en ácido pirúvico por medio de un proceso de deshidrogenación oxidativa [221, 225]. En nuestro sistema catalítico encontramos ácido pirúvico; sin embargo, su selectividad es baja durante toda la reacción. Esto podría explicarse debido a la rápida transformación de ácido pirúvico en ácido acético justificando la importante selectividad del ácido acético a partir de los primeros minutos de reacción. La reacción de ácido pirúvico podría involucrar una descarbonilación o una descarboxilación con posterior oxidación [221, 223, 225]. Esta ruta genérica

descrita en el esquema de la Figura 6.17 por las flechas negras toma en cuenta los compuestos observados experimentalmente en los primeros minutos de los ensayos catalíticos. Adicionalmente, se debe mencionar la presencia de ácido fórmico a partir de 90 minutos en el catalizador Cu/D10 y de 180 minutos en los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10 (Figura 6.15). La generación de ácido fórmico puede estar relacionada con la oxidación de ácido láctico. Se ha reportado que las especies de cobre catalizan la transformación oxidativa de ácido láctico en ácido fórmico y acetaldehído [226]. El acetaldehído a su vez continúa la transformación oxidativa en ácido acético [225, 226]. En nuestro esquema de reacción (Figura 6.17) está representado como un intermediario debido a que su formación podría verse contrarrestada con su rápida oxidación en ácido acético.

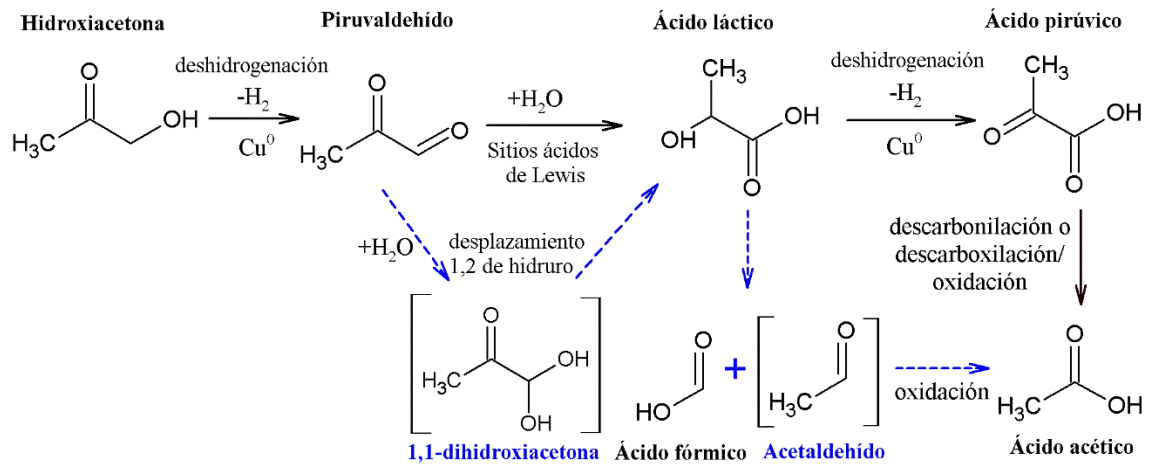


Figura 6.17. Esquema propuesto de la reacción de oxidación de hidroxiacetona. Las flechas azules discontinuas indican una propuesta para posibles rutas de formación de 1,1-dihidroxiacetona, ácido fórmico, acetaldehído y ácido acético.

Cabe destacar que, en la conversión de la hidroxiacetona en fase acuosa, además de la lixiviación/desactivación de los catalizadores, fueron observados especialmente para los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10 cambios estructurales con disminución de las propiedades texturales en particular en el área superficial y estructura porosa (Tabla 6.14). Esto es posiblemente debido a la disolución de especies de Si causada por la hidrólisis de enlaces Si-O-Si [227] en la matriz mesoporosa de la SBA-15 incluso en presencia de

las especies de Zr, las cuales son consideradas estables en condiciones hidrotermales. Por otro lado, en el caso de la muestra Cu/D10 post-reacción se nota un aumento de los parámetros texturales posiblemente a la lixiviación de especies de cobre. La inserción de las especies de Sn en posición tetraédrica induciría la formación de enlaces Sn-O-Si especialmente en la muestra Cu/D10 proporcionando mayor estabilidad en la estructura de la SBA-15 [228]. La lixiviación observada para el catalizador Cu/D10 estaría relacionada con la pérdida de las especies de cobre que estarían ocupando la superficie externa de los canales de los poros del material SBA-15. Esa lixiviación generaría un aumento de las propiedades texturales tal como es observado en la Tabla 6.14. Junto con estos aspectos se suma la presencia de una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis en el catalizador Cu/D10 (Figura 6.5a) que acabaría por estimular la deposición de especies carbonosas tal como es observado por la mayor cantidad desorbida de CO₂ mediante el análisis de TPO (Tabla 6.14).

CONCLUSIONES

Objetivo Específico 1

En primera instancia, se presentó un estudio comparativo de la preparación de materiales mesoporosos SBA-15 y Zr-SBA-15 con altas cargas de zirconio ($\text{Si/Zr}=10, 5$ y 2) utilizando los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH con la intención de evaluar el **Objetivo Específico 1** de esta tesis doctoral. Un aspecto destacable del trabajo es que es la primera vez que se reportó el uso de ácido nítrico en la preparación del gel de síntesis y una temperatura de cristalización de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el tratamiento hidrotérmal, una temperatura más baja que la reportada en otras publicaciones que consideran la preparación de materiales tipo Zr-SBA-15. Los materiales se caracterizaron por DRX, HRTEM, ICP, SEM-EDS, XPS, DRS UV-Vis, FT-IR, TPD- NH_3 , FT-IR *in situ* con sonda de piridina y fisisorción de N_2 . La caracterización por ICP y SEM-EDS indicó que la relación molar Si/Zr de los materiales preparados por el ajuste de pH concordó de mejor manera con los valores nominales. La fisisorción de N_2 reveló que todas las muestras presentaron isothermas tipo IV, características de materiales mesoporosos. Los materiales preparados por síntesis directa exhibieron un ciclo de histéresis H2(a), mientras que los

materiales preparados por ajuste de pH indicaron que la presencia de Zr cambió el ciclo de histéresis H1 en el material SBA-15 (sin Zr) a H2 en los materiales con Zr. Las técnicas de DRX y HRTEM señalaron que los materiales SBA-15 y Zr-SBA-15 preparados por ajuste de pH mostraron un mayor orden en la red porosa. Ahora bien, independientemente del método de preparación, la presencia de una mayor carga de Zr provocó una pérdida en el ordenamiento estructural. La técnica de HRTEM mostró también que el ordenamiento mesoporoso de largo alcance es más marcado en los materiales preparados por ajuste de pH. Debe destacarse que los espectros FT-IR y XPS de alta resolución del orbital Zr 3d sugirieron la formación de enlaces Si-O-Zr, indicando la incorporación de Zr en la estructura de la SBA-15. La formación del enlace Si-O-Zr en los materiales con Zr también fue corroborada por DRS UV-Vis debido a la presencia de transiciones LMCT y un “*blue shift*” para ambas series de materiales de Zr-SBA-15. Las técnicas de DRX, FT-IR y DRS UV-Vis sugirieron que las especies de Zr están muy dispersas en ambas series de materiales, independientemente de la carga del zirconio. Las técnicas de TPD-NH₃ y FT-IR *in situ* con sonda de piridina mostraron que la presencia de especies de Zr introdujo acidez en los materiales SBA-15.

Esta investigación confirmó que existen diferencias importantes entre las propiedades de los materiales SBA-15 y Zr-SBA-15 cuando se contrastan los métodos de síntesis directa y de ajuste de pH. En conclusión, el método de ajuste de pH ofreció las mejores propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ácidas en los materiales SBA-15 y Zr-SBA-15 en comparación con el método de síntesis directa.

Objetivo Específico 2

Para el estudio del **Objetivo Específico 2**, se evaluaron catalizadores de cobre soportados sobre sistemas mesoporosos SBA-15 que contienen diferentes relaciones Si/Zr en la conversión de glicerol usando una alta concentración de glicerol (80% m/m en agua) en ausencia de hidrógeno externo. Los soportes usados para la preparación de los catalizadores fueron aquellos que utilizaron el enfoque de ajuste de pH por los métodos B y C, tal como se concluyó del **Objetivo Específico 1**. El método C se diferenció del método B en el orden de adición del precursor de Zr con respecto al precursor de Si. Los catalizadores de cobre se prepararon mediante el método de impregnación incipiente. Los catalizadores preparados por el método B se estudiaron con relaciones nominales de $\text{Si/Zr} = \infty, 10, 5$ y 2 , mientras que el

catalizador de cobre preparado por el método C se estudió sólo con la relación nominal Si/Zr = 10. Las propiedades estructurales, ácidas y estructurales de los catalizadores de cobre se vieron afectadas por el aumento del contenido de Zr. Todos los catalizadores mostraron características mesoporosas. Un mayor contenido de especies de Zr redujo la disponibilidad de cobre, lo que llevó a una disminución de la actividad catalítica, especialmente para los catalizadores Cu/B5 y Cu/B2. Los valores más altos de velocidad de reacción inicial específica y constante de velocidad se obtuvieron en catalizadores con carga de Zr nula (catalizador Cu/B, $1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{gl}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$, $7.79 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) y baja (catalizador Cu/B10, $1.53 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{gl}}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$, $8.27 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Es importante resaltar que la hidroxiacetona (HA) es el principal producto formado y que, incluso en condiciones de ausencia de hidrógeno externo en la reacción, se formó 1,2-propanodiol (1,2-PDO). Los valores más altos de velocidad de formación de HA y de 1,2-PDO fueron obtenidos sobre el catalizador con menor contenido de Zr; es decir, el catalizador Cu/B10. Los catalizadores de cobre terminan sufriendo desactivación debido a diferentes factores y entre ellos destaca la presencia de lixiviación y sinterización de las especies de cobre, así como deposición de especies carbonosas.

Objetivo Específico 3

Por último, el estudio del **Objetivo Específico 3** se ha enfocado en la evaluación de catalizadores de cobre impregnados sobre soportes Zr-SBA-15 (relación Si/Zr=10) en ausencia de Sn (catalizador Cu/C10) y en presencia de 0.25% de Sn (catalizadores Cu/D10 y Cu/E10) en la oxidación de la hidroxiacetona. La reacción se evaluó en un reactor discontinuo con una disolución acuosa de hidroxiacetona 0.5% m/m. La introducción de las especies de estaño en los soportes tipo Zr-SBA-15 (Si/Zr=10) se realizó mediante dos métodos: co-condensación (soporte D10) e impregnación incipiente (soporte E10). Las especies de cobre fueron introducidas en los soportes C10, D10 y E10 mediante el método de impregnación incipiente con una carga nominal de 5% de cobre para preparar los catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10, respectivamente. La introducción de las especies de cobre produjo una pérdida de la organización estructural especialmente para el catalizador Cu/E10. La caracterización mediante XPS sugirió una coordinación tetraédrica de las especies de Sn⁴⁺ en la matriz de SBA-15 especialmente para el soporte D10 debido al valor de energía de enlace de 488.5 eV observado para el pico deconvolucionado de mayor energía del

orbital Sn $3d_{5/2}$. Los productos identificados en la reacción de oxidación de la hidroxiacetona fueron piruvaldehído, ácido pirúvico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético y otros productos no identificados, denotados como “otros”. Se postula que la función metálica de las especies de cobre estaría relacionada con etapas de deshidrogenación mientras que los sitios ácidos de Lewis participarían en etapas de hidratación. La ruta general de reacción podría ser resumida en una primera etapa de deshidrogenación de la hidroxiacetona seguida de una etapa de hidratación para la formación de ácido láctico. El AL sufriría una deshidrogenación formando ácido pirúvico, que acabaría pasando por una descarboxilación o descarbonilación/oxidación formando ácido acético. Se infiere que el modo de introducción del estaño mediante co-condensación proporcionó una mayor inserción de las especies de Sn tetraédricamente en la matriz del material SBA-15 terminando por anclar las especies de Cu. Esto genera una mayor dispersión de las especies de cobre en el catalizador Cu/D10 junto con una mayor acidez, siendo determinantes para un mejor desempeño catalítico al compararse con los catalizadores Cu/C10 y Cu/E10. Por otro lado, la introducción de las especies de estaño mediante impregnación para generar el catalizador Cu/E10 proporcionó una menor dispersión de las especies de cobre junto con una

menor acidez de Lewis incluso cuando fue comparado con el catalizador Cu/C10 (sin Sn). Se infiere que las especies de estaño introducidas mediante el método de impregnación acabo generando la formación de especies de Sn segregadas, las cuales acabaron por anclar igualmente las especies de cobre de un modo menos disperso.

Los materiales investigados (catalizadores Cu/C10, Cu/D10 y Cu/E10) sufrieron una considerable lixiviación debido al medio reaccional que fue muy rico en agua. Una futura investigación debe ser complementada para el entendimiento de los factores que podrían minimizar el fenómeno de la lixiviación. Se puede evaluar el efecto de un disolvente orgánico en detrimento del agua o un rediseño del catalizador en el modo de introducción de las especies de cobre con una generación de especies de filosilicatos de cobre para proporcionar una mayor interacción del cobre con la matriz del soporte basado en SBA-15. La literatura reporta una estabilidad térmica superior de las especies de filosilicatos de cobre debido a una fuerte interacción metal-soporte mediante un método hidrotérmal de evaporación de amoníaco modificado (AEH) [229]. Este método conduciría a la formación de un filosilicato de cobre en fase pura.

Referencias

- [1] P.U. Okoye, A.Z. Abdullah, B.H. Hameed, A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74 (2017) 387-401.
- [2] F.M.A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 5510-5514.
- [3] M. Coma, E. Martinez-Hernandez, F. Abeln, S. Raikova, J. Donnelly, T.C. Arnot, M.J. Allen, D.D. Hong, C.J. Chuck, Organic waste as a sustainable feedstock for platform chemicals, *Faraday Discussions*, 202 (2017) 175-195.
- [4] B. Kamm, Production of Platform Chemicals and Synthesis Gas from Biomass, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 5056-5058.
- [5] F. Cherubini, The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1412-1421.
- [6] J.C. Ronda, G. Lligadas, M. Galià, V. Cádiz, Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (2011) 46-58.
- [7] C. Chatterjee, F. Pong, A. Sen, Chemical conversion pathways for carbohydrates, *Green Chemistry*, 17 (2015) 40-71.
- [8] T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, in, United States, 2004.
- [9] S. Choi, C.W. Song, J.H. Shin, S.Y. Lee, Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives, *Metabolic Engineering*, 28 (2015) 223-239.

- [10] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chemistry*, 12 (2010) 539-554.
- [11] J.A. Kenar, Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon?, *Lipid Technology*, 19 (2007) 249-253.
- [12] P.U. Okoye, B.H. Hameed, Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53 (2016) 558-574.
- [13] V.K. Garlapati, U. Shankar, A. Budhiraja, Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products, *Biotechnology Reports*, 9 (2016) 9-14.
- [14] L. Yang, T. He, C. Lai, P. Chen, Z. Hou, Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over N-doped-carbon-supported Sb@PtSb₂ hybrid, *Chinese Journal of Catalysis*, 41 (2020) 494-502.
- [15] Y. Xu, M. Nordblad, P.M. Nielsen, J. Brask, J.M. Woodley, In situ visualization and effect of glycerol in lipase-catalyzed ethanolysis of rapeseed oil, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 72 (2011) 213-219.
- [16] H. Yin, C. Zhang, H. Yin, D. Gao, L. Shen, A. Wang, Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 288 (2016) 332-343.
- [17] J.F. Izquierdo, M. Montiel, I. Palés, P.R. Outón, M. Galán, L. Jutglar, M. Villarrubia, M. Izquierdo, M.P. Hermo, X. Ariza, Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 6717-6724.
- [18] A. Martin, M. Richter, Oligomerization of glycerol – a critical review, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (2011) 100-117.

- [19] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 (2014) 28-59.
- [20] C. Crotti, J. Kašpar, E. Farnetti, Dehydrogenation of glycerol to dihydroxyacetone catalyzed by iridium complexes with P–N ligands, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1295-1300.
- [21] G. Dodekatos, S. Schünemann, H. Tüysüz, Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation, *ACS Catalysis*, 8 (2018) 6301-6333.
- [22] W.K. Teng, G.C. Ngoh, R. Yusoff, M.K. Aroua, A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters, *Energy Conversion and Management*, 88 (2014) 484-497.
- [23] A. Ebshish, Z. Yaakob, Y.H. Taufiq-Yap, A. Bshish, S.M. Tasirin, Review of hydrogen production via glycerol reforming, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 226 (2012) 1060-1075.
- [24] C.A. Schwengber, H.J. Alves, R.A. Schaffner, F.A. da Silva, R. Sequinel, V.R. Bach, R.J. Ferracin, Overview of glycerol reforming for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58 (2016) 259-266.
- [25] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, N. Najaafi, S. Tarighi, A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives, *Frontiers in Chemistry*, 6 (2018).
- [26] A.R. Trifoi, P.Ş. Agachi, T. Pap, Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62 (2016) 804-814.
- [27] A. Cornejo, I. Barrio, M. Campoy, J. Lázaro, B. Navarrete, Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and

engine performance: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 1400-1413.

[28] E.L. Schultz, D.T. de Souza, M.C.T. Damaso, The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 1 (2014) 7.

[29] Z. Chen, D. Liu, Toward glycerol biorefinery: metabolic engineering for the production of biofuels and chemicals from glycerol, *Biotechnology for Biofuels*, 9 (2016) 205.

[30] O. Valerio, M. Misra, A.K. Mohanty, Poly(glycerol-co-diacids) Polyesters: From Glycerol Biorefinery to Sustainable Engineering Applications, A Review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 5681-5693.

[31] S.C. D'Angelo, A. Dall'Ara, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, S. Papadokonstantakis, Techno-Economic Analysis of a Glycerol Biorefinery, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 16563-16572.

[32] G.M. Lari, G. Pastore, M. Haus, Y. Ding, S. Papadokonstantakis, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 1012-1029.

[33] K.M.A. Santos, E.M. Albuquerque, L.E.P. Borges, M.A. Fraga, Discussing Lewis and Brønsted acidity on continuous pyruvaldehyde Cannizzaro reaction to lactic acid over solid catalysts, *Molecular Catalysis*, 458 (2018) 198-205.

[34] S. Suganuma, T. Hisazumi, K. Taruya, E. Tsuji, N. Katada, Influence of Acidic Property on Catalytic Activity and Selectivity in Dehydration of Glycerol, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 5524-5531.

[35] A.S.B. Neto, A.C. Oliveira, J.M. Filho, N. Amadeo, M.L. Dieuzeide, F.F. de Sousa, A.C. Oliveira, Characterizations of nanostructured nickel aluminates as catalysts for

conversion of glycerol: Influence of the preparation methods, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 131-138.

[36] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, Thermo-kinetic and diffusion studies of glycerol dehydration to acrolein using HSiW- γ -Al₂O₃ supported ZrO₂ solid acid catalyst, *Renewable Energy*, 114 (2017) 794-804.

[37] R.B. Mane, A. Yamaguchi, A. Malawadkar, M. Shirai, C.V. Rode, Active sites in modified copper catalysts for selective liquid phase dehydration of aqueous glycerol to acetol, *RSC Advances*, 3 (2013) 16499-16508.

[38] M.L. de Araújo, D. Mandelli, Y.N. Kozlov, W.A. Carvalho, G.B. Shul'pin, Oxidation of hydroxyacetone (acetol) with hydrogen peroxide in acetonitrile solution catalyzed by iron(III) chloride, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422 (2016) 103-114.

[39] S. Célerier, S. Morisset, I. Batonneau-Gener, T. Belin, K. Younes, C. Batiot-Dupeyrat, Glycerol dehydration to hydroxyacetone in gas phase over copper supported on magnesium oxide (hydroxide) fluoride catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 557 (2018) 135-144.

[40] T.P. Braga, N. Essayem, A. Valentini, NON-CRYSTALLINE COPPER OXIDE HIGHLY DISPERSED ON MESOPOROUS ALUMINA: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY IN GLYCEROL CONVERSION TO ACETOL, *Quím. Nova* 39 (2016) 691-696.

[41] C. García-Sancho, J.A. Cecilia, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría González, R. Moreno-Tost, A. Infantes-Molina, P. Maireles-Torres, Effect of the treatment with H₃PO₄ on the catalytic activity of Nb₂O₅ supported on Zr-doped mesoporous silica catalyst. Case study: Glycerol dehydration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 (2018) 158-168.

[42] L.G. Possato, R.N. Diniz, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L. Martins, A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites, *Journal of Catalysis*, 300 (2013) 102-112.

- [43] F.A. Bezerra, H.O.N. Altino, R.R. Soares, Oxidative Dehydration of Glycerol over Molybdenum- and Vanadium-Based Catalysts, *J. Braz. Chem. Soc.*, 30 (2019) 1025-1033.
- [44] J. Deleplanque, J.L. Dubois, J.F. Devaux, W. Ueda, Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts, *Catalysis Today*, 157 (2010) 351-358.
- [45] B. VISWANADHAM, A. SRIKANTH, K.V.R. CHARY, Characterization and reactivity of 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid catalyst supported on zirconia for dehydration of glycerol to acrolein, *Journal of Chemical Sciences*, 126 (2014) 445-454.
- [46] S. Basu, A.K. Sen, M. Mukherjee, Synthesis and performance evaluation of silica-supported copper chromite catalyst for glycerol dehydration to acetol, *Journal of Chemical Sciences*, 131 (2019) 82.
- [47] T. Ma, J. Ding, R. Shao, W. Xu, Z. Yun, Dehydration of glycerol to acrolein over Wells–Dawson and Keggin type phosphotungstic acids supported on MCM-41 catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 316 (2017) 797-806.
- [48] R.J. Chimentão, B.C. Miranda, D. Ruiz, F. Gispert-Guirado, F. Medina, J. Llorca, J.B.O. Santos, Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis, *Journal of Energy Chemistry*, 42 (2020) 185-194.
- [49] D. Yun, Y.S. Yun, T.Y. Kim, H. Park, J.M. Lee, J.W. Han, J. Yi, Mechanistic study of glycerol dehydration on Brønsted acidic amorphous aluminosilicate, *Journal of Catalysis*, 341 (2016) 33-43.
- [50] T. Ma, Z. Yun, W. Xu, L. Chen, L. Li, J. Ding, R. Shao, Pd-H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein, *Chemical Engineering Journal*, 294 (2016) 343-352.
- [51] I. Pala Rosas, J.L. Contreras, J. Salmones, C. Tapia, B. Zeifert, J. Navarrete, T. Vázquez, D.C. García, Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein over a Catalyst of Pd/LaY Zeolite and Comparison with the Chemical Equilibrium, *Catalysts*, 7 (2017).

- [52] S.V. Volkov, L.B. Khar'kova, S.A. Baranets, O.G. Yanko, P.E. Strizhak, G.R. Kosmambetova, V.I. Gritsenko, Catalytic properties of RhSe₂/Ga/H-ZSM-5 system in the reaction of glycerol dehydration in the gas phase, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89 (2016) 233-237.
- [53] Y. Gu, S. Liu, C. Li, Q. Cui, Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts, *Journal of Catalysis*, 301 (2013) 93-102.
- [54] B.C. Miranda, R.J. Chimentão, J.B.O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, F.L. Bonillo, J.E. Sueiras, Conversion of glycerol over 10%Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 464-480.
- [55] D.C. Carvalho, L.G. Pinheiro, A. Campos, E.R.C. Millet, F.F. de Sousa, J.M. Filho, G.D. Saraiva, E.C.d.S. Filho, M.G. Fonseca, A.C. Oliveira, Characterization and catalytic performances of copper and cobalt-exchanged hydroxyapatite in glycerol conversion for 1-hydroxyacetone production, *Applied Catalysis A: General*, 471 (2014) 39-49.
- [56] C.-J. Yue, M.-M. Gan, L.-P. Gu, Y.-F. Zhuang, In situ synthesized nano-copper over ZSM-5 for the catalytic dehydration of glycerol under mild conditions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 1443-1448.
- [57] H. Mitta, P.K. Seelam, S. Ojala, R.L. Keiski, P. Balla, Tuning Y-zeolite based catalyst with copper for enhanced activity and selectivity in vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol, *Applied Catalysis A: General*, 550 (2018) 308-319.
- [58] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding, Y. Li, Direct Conversion of Glycerol into 1,3-Propanediol over Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ in Vapor Phase, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 312-320.
- [59] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation–Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 5090-5099.

- [60] K. Suthagar, K. Shanthi, P. Selvam, Hydrogenolysis of glycerol over silica-supported copper-nanocatalyst: Effect of precipitating-agent and copper metal-loading, *Molecular Catalysis*, 458 (2018) 307-316.
- [61] T. Gabrysch, B. Peng, S. Bunea, G. Dyker, M. Muhler, The Role of Metallic Copper in the Selective Hydrodeoxygenation of Glycerol to 1,2-Propanediol over Cu/ZrO₂, *ChemCatChem*, 10 (2018) 1344-1350.
- [62] Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, T. Jiang, Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x=Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 403-412.
- [63] B.A. Dar, S. Dadhwal, G. Singh, P. Garg, P. Sharma, B. Singh, Vapour Phase Conversion of Glycerol to Acrolein over Supported Copper, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 38 (2013) 37-40.
- [64] J. Zheng, W. Zhu, C. Ma, Y. Hou, W. Zhang, Z. Wang, Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on the high dispersed SBA-15 supported copper catalyst prepared by the ion-exchange method, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99 (2010) 455-462.
- [65] M.L. Dieuzeide, R. de Urriaga, M. Jobbagy, N. Amadeo, Vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol at atmospheric pressure over copper catalysts supported on mesoporous alumina, *Catalysis Today*, 296 (2017) 19-25.
- [66] T.P. Braga, N. Essayem, S. Prakash, A. Valentini, Gas-Phase Conversion of Glycerol to Acetol: Influence of Support Acidity on the Catalytic Stability and Copper Surface Properties on the Activity, *J. Braz. Chem. Soc.*, 27 (2016) 2361-2371.
- [67] L.-F. Chen, P.-J. Guo, L.-J. Zhu, M.-H. Qiao, W. Shen, H.-L. Xu, K.-N. Fan, Preparation of Cu/SBA-15 catalysts by different methods for the hydrogenolysis of dimethyl maleate to 1,4-butanediol, *Applied Catalysis A: General*, 356 (2009) 129-136.

- [68] P. Liu, C.-Y. Zhou, S. Xiang, C.-M. Che, Highly efficient oxidative carbon–carbon coupling with SBA-15-support iron terpyridine catalyst, *Chemical Communications*, 46 (2010) 2739-2741.
- [69] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C.L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E.M. Rivera-Muñoz, SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review, *Materials*, 6 (2013).
- [70] Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts, *Catalysis Today*, 68 (2001) 3-9.
- [71] A. Carrero, A.J. Vizcaíno, J.A. Calles, L. García-Moreno, Hydrogen production through glycerol steam reforming using Co catalysts supported on SBA-15 doped with Zr, Ce and La, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (2017) 42-48.
- [72] S. Garg, K. Soni, G.M. Kumaran, R. Bal, K. Gora-Marek, J.K. Gupta, L.D. Sharma, G.M. Dhar, Acidity and catalytic activities of sulfated zirconia inside SBA-15, *Catalysis Today*, 141 (2009) 125-129.
- [73] S. Soled, G.B. McVicker, Acidity of silica-substituted zirconia, *Catalysis Today*, 14 (1992) 189-194.
- [74] K.V.R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V. Venkat Rao, Vapour phase alkylation of phenol with methanol over vanadium oxide supported on zirconia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 198 (2003) 195-204.
- [75] K.V.R. Chary, K. Ramesh, D. Naresh, P.V.R. Rao, A.R. Rao, V.V. Rao, The effect of zirconia polymorphs on the structure and catalytic properties of V₂O₅/ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today*, 141 (2009) 187-194.
- [76] V. Chaudhary, S. Sharma, An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions, *Journal of Porous Materials*, 24 (2017) 741-749.

- [77] Y. Du, S. Liu, Y. Zhang, F. Nawaz, Y. Ji, F.-S. Xiao, Urea-assisted synthesis of hydrothermally stable Zr-SBA-15 and catalytic properties over their sulfated samples, *Microporous and Mesoporous Materials*, 121 (2009) 185-193.
- [78] S. Wu, Y. Han, Y.-C. Zou, J.-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu, F.-S. Xiao, Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 486-492.
- [79] S.-Y. Chen, J.-F. Lee, S. Cheng, Pinacol-type rearrangement catalyzed by Zr-incorporated SBA-15, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 196-205.
- [80] T. Qiang, J. Zhao, J. Li, Direct synthesis of homogeneous Zr-doped SBA-15 mesoporous silica via masking zirconium sulfate, *Microporous and Mesoporous Materials*, 257 (2018) 162-174.
- [81] C. García-Sancho, J.A. Cecilia, A. Moreno-Ruiz, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179 (2015) 139-149.
- [82] Q. Tan, Y. Cao, J. Li, Prepared multifunctional catalyst Ni₂P/Zr-SBA-15 and catalyzed Jatropha Oil to produce bio-aviation fuel, *Renewable Energy*, 150 (2020) 370-381.
- [83] J. Iglesias, J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, R. Sánchez-Vázquez, M.T. Andreola, A. Lizarraga-Fernández, Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil, *Catalysis Today*, 167 (2011) 46-55.
- [84] A. Sabbaghi, F.L.Y. Lam, X. Hu, Zr-SBA-15 supported Ni catalysts for lean NO_x reduction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 409 (2015) 69-78.
- [85] X. Feng, C. Dong, D. Ping, J. Geng, J. Zhang, X. Dong, Zr-Modified SBA-15 Supported Ni Catalysts with Excellent Catalytic Performance of CO Selective Methanation in H₂-Rich Fuels, *Catalysis Letters*, 148 (2018) 2967-2973.

- [86] N. Cakiryilmaz, H. Arbag, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 3629-3642.
- [87] X.-R. Chen, Y.-H. Ju, C.-Y. Mou, Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalysts with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 18731-18737.
- [88] D. Esposito, M. Antonietti, Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 5821-5835.
- [89] A. Herbst, C. Janiak, MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals, *CrystEngComm*, 19 (2017) 4092-4117.
- [90] R. Dodds David, A. Gross Richard, Chemicals from Biomass, *Science*, 318 (2007) 1250-1251.
- [91] P.N. Paulino, O.C. Reis, Y.E. Licea, E.M. Albuquerque, M.A. Fraga, Valorisation of xylose to lactic acid on morphology-controlled ZnO catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 4945-4956.
- [92] W.L. Evans, O.L. Hoover, THE OXIDATION OF ACETOL WITH POTASSIUM PERMANGANATE¹, *Journal of the American Chemical Society*, 44 (1922) 1730-1741.
- [93] M. Ai, K. Ohdan, Formation of Pyruvaldehyde (2-Oxopropanal) by Oxidative Dehydrogenation of Hydroxyacetone, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72 (1999) 2143-2148.
- [94] E.M. Albuquerque, L.E.P. Borges, M.A. Fraga, Lactic acid production from aqueous-phase selective oxidation of hydroxyacetone, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400 (2015) 64-70.
- [95] E.M. Albuquerque, L.E.P. Borges, M.A. Fraga, Lactic acid production from hydroxyacetone on dual metal/base heterogeneous catalytic systems, *Green Chemistry*, 17 (2015) 3889-3899.

- [96] Y. Wan, M. Zhuang, S. Chen, W. Hu, J. Sun, J. Lin, S. Wan, Y. Wang, One-Pot Production of Lactic Acid from Acetol over Dealuminated Sn-Beta Supported Gold Catalyst, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 6038-6047.
- [97] K.N. Tayade, M. Mishra, M. K. R.S. Somani, Synthesis of aluminium triflate-grafted MCM-41 as a water-tolerant acid catalyst for the ketalization of glycerol with acetone, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 2427-2440.
- [98] M.J. da Silva, M. de Oliveira Guimaraes, A.A. Julio, A Highly Regioselective and Solvent-Free Sn(II)-Catalyzed Glycerol Ketals Synthesis at Room Temperature, *Catalysis Letters*, 145 (2015) 769-776.
- [99] C.E. Gonçalves, L.O. Laier, M.J.d. Silva, Novel Esterification of Glycerol Catalysed by Tin Chloride (II): A Recyclable and Less Corrosive Process for Production of Bio-Additives, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 1111-1117.
- [100] M.J. da Silva, F. de Ávila Rodrigues, A.A. Júlio, SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid, *Chemical Engineering Journal*, 307 (2017) 828-835.
- [101] A. Casas, M.J. Ramos, J.F. Rodríguez, Á. Pérez, Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils, *Fuel Processing Technology*, 106 (2013) 321-325.
- [102] A. Gallo, C. Pirovano, M. Marelli, R. Psaro, V. Dal Santo, Hydrogen Production by Glycerol Steam Reforming with Ru-based Catalysts: A Study on Sn Doping, *Chemical Vapor Deposition*, 16 (2010) 305-310.
- [103] L. Pastor-Pérez, A. Merlo, R. Buitrago-Sierra, M. Casella, A. Sepúlveda-Escribano, Bimetallic PtSn/C catalysts obtained via SOMC/M for glycerol steam reforming, *Journal of Colloid and Interface Science*, 459 (2015) 160-166.

- [104] L. Pastor-Pérez, A. Sepúlveda-Escribano, Low temperature glycerol steam reforming on bimetallic PtSn/C catalysts: On the effect of the Sn content, *Fuel*, 194 (2017) 222-228.
- [105] L.F. Bobadilla, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Promoting effect of Sn on supported Ni catalyst during steam reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 9234-9244.
- [106] B. Mallesham, P. Sudarsanam, B.M. Reddy, Eco-friendly synthesis of bio-additive fuels from renewable glycerol using nanocrystalline SnO₂-based solid acids, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 803-813.
- [107] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, *Green Chemistry*, 12 (2010) 2079-2098.
- [108] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, Perspective on catalyst development for glycerol reduction to C₃ chemicals with molecular hydrogen, *Research on Chemical Intermediates*, 44 (2018) 3879-3903.
- [109] J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepúlveda-Escribano, Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 5266-5281.
- [110] S. Bagheri, N.M. Julkapli, W.A. Yehye, Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41 (2015) 113-127.
- [111] R.B. Mane, C.V. Rode, Simultaneous glycerol dehydration and in situ hydrogenolysis over Cu–Al oxide under an inert atmosphere, *Green Chemistry*, 14 (2012) 2780-2789.
- [112] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.

- [113] K.-i. Shimizu, Heterogeneous catalysis for the direct synthesis of chemicals by borrowing hydrogen methodology, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 1412-1427.
- [114] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 75-92.
- [115] G. Yang, J. Ma, W. Wang, J. Zhao, X. Lin, L. Zhou, X. Gao, Heterogeneous Cu–Mn oxides mediate efficiently TEMPO-catalyzed aerobic oxidation of alcohols, *Catalysis Letters*, 112 (2006) 83-87.
- [116] I.E. Markó, M. Tsukazaki, P.R. Giles, S.M. Brown, C.J. Urch, Anaerobic Copper-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (1997) 2208-2210.
- [117] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, Copper(II)-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with Hydrogen Peroxide, *European Journal of Organic Chemistry*, 2003 (2003) 3913-3915.
- [118] H. Wang, W. Fan, Y. He, J. Wang, J.N. Kondo, T. Tatsumi, Selective oxidation of alcohols to aldehydes/ketones over copper oxide-supported gold catalysts, *Journal of Catalysis*, 299 (2013) 10-19.
- [119] S. Velusamy, A. Srinivasan, T. Punniyamurthy, Copper(II) catalyzed selective oxidation of primary alcohols to aldehydes with atmospheric oxygen, *Tetrahedron Letters*, 47 (2006) 923-926.
- [120] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1961-1968.
- [121] M. Tamura, K.-i. Shimizu, A. Satsuma, Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides, *Applied Catalysis A: General*, 433-434 (2012) 135-145.
- [122] L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application, *J. Opt. Soc. Am. A*, 21 (2004) 1933-1941.

- [123] P.-I. Bernadette, D. Daniel, C. Claude, Bibliographical review for reflectance of diffusing media, *Optical Engineering*, 40 (2001) 1082-1092.
- [124] D.L. Wood, J. Tauc, Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B*, 5 (1972) 3144-3151.
- [125] R.J. Chimentão, P. Hirunsit, C.S. Torres, M.B. Ordoño, A. Urakawa, J.L.G. Fierro, D. Ruiz, Selective dehydration of glycerol on copper based catalysts, *Catalysis Today*, 367 (2021) 58-70.
- [126] J. Colmenares-Zerpa, J. Gajardo, G. González, J.L.G. Fierro, A.F. Peixoto, A. Junkaew, S. Suthirakun, J.B.O. Santos, M. Picinini, E.A. Urquieta-Gonzalez, P. Hirunsit, R.J. Chimentão, Catalytic valorization of glycerol in the absence of external hydrogen: Effect of the Cu/ZrO₂ catalyst mass and solvent, *Catalysis Today*, 423 (2023) 114275.
- [127] S.A. Zavrazhnov, A.L. Esipovich, S.Y. Zlobin, A.S. Belousov, A.V. Vorotyntsev, Mechanism Analysis and Kinetic Modelling of Cu NPs Catalysed Glycerol Conversion into Lactic Acid, *Catalysts*, 9 (2019).
- [128] H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, 5th ed., Prentice Hall, Philadelphia, PA, 2016.
- [129] V.L. Yfanti, D. Ipsakis, A.A. Lemonidou, Kinetic study of liquid phase glycerol hydrodeoxygenation under inert conditions over a Cu-based catalyst, *Reaction Chemistry & Engineering*, 3 (2018) 559-571.
- [130] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [131] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.

- [132] M. Imp rator-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 11925-11933.
- [133] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network?, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 11465-11471.
- [134] J. Li, Q. Hu, H. Tian, C. Ma, L. Li, J. Cheng, Z. Hao, S. Qiao, Expanding mesoporosity of triblock-copolymer-templated silica under weak synthesis acidity, *J Colloid Interface Sci*, 339 (2009) 160-167.
- [135] K. Van Butsele, P. Sibret, C.A. Fustin, J.F. Gohy, C. Passirani, J.P. Benoit, R. Jerome, C. Jerome, Synthesis and pH-dependent micellization of diblock copolymer mixtures, *J Colloid Interface Sci*, 329 (2009) 235-243.
- [136] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, T. Chaisuwan, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 253 (2017) 18-28.
- [137] J.H.Z. Larissa Brentano Capeletti, Fourier Transform Infrared and Raman Characterization of Silica-Based Materials, in: M.T. Stauffer (Ed.) *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*, IntechOpen, 2016, pp. 3-22.
- [138] H. Chen, S. Fu, L. Fu, H. Yang, D. Chen, Simple Synthesis and Characterization of Hexagonal and Ordered Al–MCM–41 from Natural Perlite, *Minerals*, 9 (2019).
- [139] M. Selvaraj, P.K. Sinha, K. Lee, I. Ahn, A. Pandurangan, T.G. Lee, Synthesis and characterization of Mn–MCM-41 and Zr–Mn-MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, 78 (2005) 139-149.

- [140] G. Yu, L. Zhu, X. Wang, J. Liu, D. Xu, Fabrication of silica-supported ZrO₂ mesoporous fibers with high thermal stability by sol–gel method through a controlled hydrolysis–condensation process, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130 (2010) 189-196.
- [141] Z.-G. Wu, Y.-X. Zhao, D.-S. Liu, The synthesis and characterization of mesoporous silica–zirconia aerogels, *Microporous and Mesoporous Materials*, 68 (2004) 127-132.
- [142] M.H. Peyrovi, N. Parsafard, P. Peyrovi, Influence of Zirconium Addition in Platinum–Hexagonal Mesoporous Silica (Pt-HMS) Catalysts for Reforming of n-Heptane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 14253-14262.
- [143] J.M. Fernández-Morales, L.A. Lozano, E. Castillejos-López, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J.M. Zamaro, Direct sulfation of a Zr-based metal-organic framework to attain strong acid catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 290 (2019) 109686.
- [144] Z. Luan, J.A. Fournier, In situ FTIR spectroscopic investigation of active sites and adsorbate interactions in mesoporous aluminosilicate SBA-15 molecular sieves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79 (2005) 235-240.
- [145] J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, Physicochemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis, *Langmuir*, 26 (2010) 5791-5800.
- [146] V. Degirmenci, D. Uner, B. Cinlar, B.H. Shanks, A. Yilmaz, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, Sulfated Zirconia Modified SBA-15 Catalysts for Cellobiose Hydrolysis, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 33-42.
- [147] R. Mellaerts, M.B.J. Roeffaers, K. Houthoofd, M. Van Speybroeck, G. De Cremer, J.A.G. Jammaer, G. Van den Mooter, P. Augustijns, J. Hofkens, J.A. Martens, Molecular organization of hydrophobic molecules and co-adsorbed water in SBA-15 ordered mesoporous silica material, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 2706-2713.

- [148] G. Yang, L. Wang, H. Jiang, Zr-Incorporating SBA-15 for conversion of the ethanol–acetaldehyde mixture to butadiene, *Reaction Chemistry & Engineering*, 5 (2020) 1833-1844.
- [149] H.J.M. Bosman, A.P. Pijpers, A.W.M.A. Jaspers, An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Acidity of SiO₂–ZrO₂ Mixed Oxides, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 551-559.
- [150] N. Paengjun, K. Vibulyaseak, M. Ogawa, Heterostructural transformation of mesoporous silica–titania hybrids, *Scientific Reports*, 11 (2021) 3210.
- [151] Q. Tang, H. Xu, Y. Zheng, J. Wang, H. Li, J. Zhang, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro–mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves, *Applied Catalysis A: General*, 413-414 (2012) 36-42.
- [152] Y. Tang, E. Zong, H. Wan, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal, *Microporous and Mesoporous Materials*, 155 (2012) 192-200.
- [153] Y. He, Z. Shan, T. Tan, Z. Chen, Y. Zhang, Ternary Sulfur/Polyacrylonitrile/SiO₂ Composite Cathodes for High-Performance Sulfur/Lithium Ion Full Batteries, *Polymers*, 10 (2018).
- [154] B.L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zirconium Substituted SBA-15 Mesoporous Silica, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 8356-8360.
- [155] O.Y. Gutiérrez, G.A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts, *Catalysis Today*, 116 (2006) 485-497.
- [156] N.S. Sanjini, S. Velmathi, Iron impregnated SBA-15, a mild and efficient catalyst for the catalytic hydride transfer reduction of aromatic nitro compounds, *RSC Advances*, 4 (2014) 15381-15388.

- [157] A. Emeline, G.V. Kataeva, A.S. Litke, A.V. Rudakova, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Spectroscopic and Photoluminescence Studies of a Wide Band Gap Insulating Material: Powdered and Colloidal ZrO₂ Sols, *Langmuir*, 14 (1998) 5011-5022.
- [158] L.Y. Lizama, T.E. Klimova, SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 6617-6628.
- [159] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 82 (2010) 1059-1073.
- [160] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?, in: P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 49-56.
- [161] Fitting and Optimizing BET Surface Area, in, Micromeritics Instrument Corporation, 2014.
- [162] J. Colmenares-Zerpa, J. Gajardo, A.F. Peixoto, D.S.A. Silva, J.A. Silva, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão, High zirconium loads in Zr-SBA-15 mesoporous materials prepared by direct-synthesis and pH-adjusting approaches, *Journal of Solid State Chemistry*, 312 (2022) 123296.
- [163] M.S.M.d. Oliveira, L. Bieseki, A.E.V.d. Alencar, T.P. Braga, S.B.C. Pergher, Incorporating Aluminum Into the Structure of SBA-15 by Adjusting the pH and Adding NaF, *Materials Research*, 22 (2019).
- [164] M. Fedyna, M. Śliwa, K. Jaroszewska, L. Kępiński, J. Trawczyński, Procedure for the synthesis of AlSBA-15 with high aluminium content: Characterization and catalytic activity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 292 (2020).
- [165] H. Veisi, B. Karmakar, T. Tamoradi, S. Hemmati, M. Hekmati, M. Hamelian, Biosynthesis of CuO nanoparticles using aqueous extract of herbal tea (*Stachys Lavandulifolia*) flowers and evaluation of its catalytic activity, *Scientific Reports*, 11 (2021) 1983.

- [166] S.M. Butte, S.A. Waghuley, Optical properties of Cu₂O and CuO, AIP Conference Proceedings, 2220 (2020) 020093.
- [167] H. Siddiqui, M.R. Parra, P. Pandey, M.S. Qureshi, F.Z. Haque, Utility of copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) as efficient electron donor material in bulk-heterojunction solar cells with enhanced power conversion efficiency, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 5 (2020) 104-110.
- [168] F. Hemmann, I. Agirrezabal-Telleria, C. Jaeger, E. Kemnitz, Quantification of acidic sites of nanoscopic hydroxylated magnesium fluorides by FTIR and ¹⁵N MAS NMR spectroscopy, RSC Advances, 5 (2015) 89659-89668.
- [169] K. Sekar, C. Chuaicham, U. Balijapalli, W. Li, K. Wilson, A. F. Lee, K. Sasaki, Surfactant- and template-free hydrothermal assembly of Cu₂O visible light photocatalysts for trimethoprim degradation, Applied Catalysis B: Environmental, 284 (2021) 119741.
- [170] J. Zhao, H. Chen, J. Xu, J. Shen, Effect of Surface Acidic and Basic Properties of the Supported Nickel Catalysts on the Hydrogenation of Pyridine to Piperidine, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 10573-10580.
- [171] W. Lin, A.A. Herzing, C.J. Kiely, I.E. Wachs, Probing Metal–Support Interactions under Oxidizing and Reducing Conditions: In Situ Raman and Infrared Spectroscopic and Scanning Transmission Electron Microscopic–X-ray Energy-Dispersive Spectroscopic Investigation of Supported Platinum Catalysts, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 5942-5951.
- [172] A.G. Sato, D.P. Volanti, D.M. Meira, S. Damyanova, E. Longo, J.M.C. Bueno, Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion, Journal of Catalysis, 307 (2013) 1-17.
- [173] G.-S. Wu, D.-S. Mao, G.-Z. Lu, Y. Cao, K.-N. Fan, The Role of the Promoters in Cu Based Catalysts for Methanol Steam Reforming, Catalysis Letters, 130 (2009) 177-184.

- [174] W. Zhang, Y. Yao, S. Xie, K. Gubsch, Y. Yang, X. Lan, H. Lin, Synergistic interaction between Cu and ZrO₂ promotes ethyl formate hydrogenation to produce methanol, *Catalysis Today*, 374 (2021) 53-60.
- [175] A.N. Pestryakov, V.P. Petranovskii, A. Kryazhov, O. Ozhereliev, N. Pfänder, A. Knop-Gericke, Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 385 (2004) 173-176.
- [176] C.M. Chanquía, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, E.R. Herrero, G.A. Eimer, Nature and Location of Copper Nanospecies in Mesoporous Molecular Sieves, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1481-1490.
- [177] T. Tsoncheva, I. Genova, M. Dimitrov, E. Sarcadi-Priboczki, A.M. Venezia, D. Kovacheva, N. Scotti, V. dal Santo, Nanostructured copper-zirconia composites as catalysts for methanol decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 599-610.
- [178] P.K. Sharma, M.A.L.R.M. Cortes, J.W.J. Hamilton, Y. Han, J.A. Byrne, M. Nolan, Surface modification of TiO₂ with copper clusters for band gap narrowing, *Catalysis Today*, 321-322 (2019) 9-17.
- [179] A. Mukherjee, P. Ghosh, A.A. Aboud, P. Mitra, Influence of copper incorporation in CdS: Structural and morphological studies, *Materials Chemistry and Physics*, 184 (2016) 101-109.
- [180] N. Fahmi Khairol, N. Sapawe, M. Danish, Study the band gap properties of copper incorporated onto eggshell using UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy, *Materials Today: Proceedings*, 31 (2020) 237-240.
- [181] D. Chauhan, V. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water, *Bulletin of Materials Science*, 29 (2006) 709-716.

- [182] D. Tahir, S. Tougaard, Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (2012) 175002.
- [183] J. R. R. S, P. C M, A.D. X, The influence of Cu doped ZrO₂ catalyst for the modification of the rate of a photoreaction and forming microorganism resistance, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 7 (2022) 351-362.
- [184] D. Vargas-Hernández, J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J.M. Mérida-Robles, M.A. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca, P. Maireles-Torres, Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383-384 (2014) 106-113.
- [185] M. Harisekhar, V. Pavan Kumar, S. Shanthi Priya, K.V.R. Chary, Vapour phase hydrogenolysis of glycerol to propanediols over Cu/SBA-15 catalysts, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90 (2015) 1906-1917.
- [186] Y. Wu, L. Tan, T. Zhang, H. Xie, G. Yang, N. Tsubaki, J. Chen, Effect of Preparation Method on ZrO₂-Based Catalysts Performance for Isobutanol Synthesis from Syngas, in: *Catalysts*, 2019.
- [187] L. Wei, C.-y. Zeng, H.-j. Xie, Y.-q. Wu, Study on the formation of 2-pentanone from ethanol over K-CuZrO₂ catalysts, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49 (2021) 80-87.
- [188] J.P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe, Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 6921-6929.
- [189] J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M. Pérez, A.I. Frenkel, Reduction of CuO in H₂: In Situ Time-Resolved XRD Studies, *Catalysis Letters*, 85 (2003) 247-254.

- [190] S. Mondal, H. Malviya, P. Biswas, Kinetic modelling for the hydrogenolysis of bio-glycerol in the presence of a highly selective Cu–Ni–Al₂O₃ catalyst in a slurry reactor, *Reaction Chemistry & Engineering*, 4 (2019) 595-609.
- [191] R.B. Mane, A. Yamaguchi, A. Malawadkar, M. Shirai, C.V. Rode, Active sites in modified copper catalysts for selective liquid phase dehydration of aqueous glycerol to acetol, *RSC Advances*, 3 (2013).
- [192] J.N. Miller, J.C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Prentice Hall, Madrid, 2002.
- [193] A. Trunschke, D.L. Hoang, H. Lieske, In situ FTIR studies of high-temperature adsorption of hydrogen on zirconia, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91 (1995) 4441-4444.
- [194] R. Pandya, R. Mane, C. Rode, Influence of Catalyst Reduction Temperature on Autogenous Glycerol Hydrogenolysis over NiAl Catalyst, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 11 (2022) e202100704.
- [195] J.E. De Vrieze, J.W. Thybaut, M. Saeys, Role of Surface Hydroxyl Species in Copper-Catalyzed Hydrogenation of Ketones, *ACS Catalysis*, 8 (2018) 7539-7548.
- [196] J. Liu, Y. Li, J. Zhang, D. He, Glycerol carbonylation with CO₂ to glycerol carbonate over CeO₂ catalyst and the influence of CeO₂ preparation methods and reaction parameters, *Applied Catalysis A: General*, 513 (2016) 9-18.
- [197] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 331-339.
- [198] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, *Green Chemistry*, 9 (2007) 1130-1136.

- [199] Q.T. Ain, S.H. Haq, A. Alshammari, M.A. Al-Mutlaq, M.N. Anjum, The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10 (2019) 901-911.
- [200] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou, J.A. Lercher, Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 411-420.
- [201] D. Roy, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, 156 (2010) 31-37.
- [202] G.-S. Wu, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, Y. Cao, W.-L. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan, Implication of the role of oxygen anions and oxygen vacancies for methanol decomposition over zirconia supported copper catalysts, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 974-982.
- [203] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 630-640.
- [204] RSC, Periodic Table, in, Royal Society of Chemistry.
- [205] L. Wang, A. Kong, B. Chen, H. Ding, Y. Shan, M. He, Direct synthesis, characterization of Cu-SBA-15 and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H₂O₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 230 (2005) 143-150.
- [206] K.-k. Miao, X.-l. Luo, W. Wang, J.-l. Guo, S.-f. Guo, F.-j. Cao, Y.-q. Hu, P.-m. Chang, G.-d. Feng, One-step synthesis of Cu-SBA-15 under neutral condition and its oxidation catalytic performance, *Microporous and Mesoporous Materials*, 289 (2019) 109640.

- [207] V. Subbaramaiah, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Optimization of Reaction Parameters and Kinetic Modeling of Catalytic Wet Peroxidation of Picoline by Cu/SBA-15, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 9021-9029.
- [208] J.J. Bravo-Suárez, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, Ultraviolet–Visible Spectroscopy and Temperature-Programmed Techniques as Tools for Structural Characterization of Cu in CuMgAlO_x Mixed Metal Oxides, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 18207-18221.
- [209] M.A. Stranick, A. Moskwa, SnO₂ by XPS, *Surface Science Spectra*, 2 (1993) 50-54.
- [210] S. Song, J. Wei, X. He, G. Yan, M. Jiao, W. Zeng, F. Dai, M. Shi, Oxygen vacancies generated by Sn-doped ZrO₂ promoting the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂, *RSC Advances*, 11 (2021) 35361-35374.
- [211] J. Bae, D.S. Kim, H. Yoo, E. Park, Y.-G. Lim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, H. Kim, High-Performance Si/SiO_x Nanosphere Anode Material by Multipurpose Interfacial Engineering with Black TiO_{2-x}, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 4541-4547.
- [212] L.Y. Kraya, G.F. Liu, X. He, B.E. Koel, Structures and Reactivities of Tin Oxide on Pt(111) Studied by Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (APXPS), *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 497-505.
- [213] L.A. Gallego-Villada, E.A. Alarcón, A.L. Villa, Effect of Colombian raw materials on the Prins condensation reaction over Sn/MCM-41, *Catalysis Today*, 372 (2021) 36-50.
- [214] I. Aguas, M.J. Hidalgo, A.L. Villa, E.A. Alarcón, Homolimonenol synthesis over Sn supported mesoporous materials, *Catalysis Today*, 394-396 (2022) 403-413.
- [215] A. García, R. Sánchez-Tovar, P.J. Miguel, E. Montejano-Nares, F. Ivars-Barceló, J.A. Cecilia, B. Torres-Olea, B. Solsona, Catalytic production of γ -valerolactone, a biofuel

precursor, from furfural in one-pot: Synergistic effect between Zr and Sn, *Fuel*, 352 (2023) 129045.

[216] H. Park, J. Park, S. Shin, G. Ham, H. Choi, S. Lee, N. Lee, S. Kwon, M. Bang, J. Lee, B. Kim, H. Jeon, Effect of ozone concentration on atomic layer deposited tin oxide, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 36 (2018) 051509.

[217] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer, The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results, *Intermetallics*, 34 (2013) 142-147.

[218] M.A. Salaev, O.K. Poleshchuk, O.V. Vodyankina, Propylene glycol oxidation over silver catalysts: A theoretical study, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 417 (2016) 36-42.

[219] J. Dijkmans, M. Dusselier, D. Gabriëls, K. Houthoofd, P.C.M.M. Magusin, S. Huang, Y. Pontikes, M. Trekels, A. Vantomme, L. Giebel, S. Oswald, B.F. Sels, Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 928-940.

[220] S. Akbar, Defect ferromagnetism in ZnO and SnO₂ induced by non-magnetic dopants, in, University of Groningen, Groningen, 2017.

[221] W. Shiwei, W. Qibao, Selective conversion of glucose into lactic acid with immobilized ytterbium triflate, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125 (2018) 923-936.

[222] G.-Y. Yang, Y.-H. Ke, H.-F. Ren, C.-L. Liu, R.-Z. Yang, W.-S. Dong, The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 759-767.

[223] N. Sobuś, I. Łabaj, M. Król, Organic Acids from Glucose—Heterogeneous Catalysis with the Participation of Natural Zeolite, in: *Catalysts*, 2023.

[224] J. Iglesias, I. Martínez-Salazar, P. Maireles-Torres, D. Martín Alonso, R. Mariscal, M. López Granados, Advances in catalytic routes for the production of carboxylic acids

from biomass: a step forward for sustainable polymers, *Chemical Society Reviews*, 49 (2020) 5704-5771.

[225] S. Lomate, B. Katryniok, F. Dumeignil, S. Paul, High yield lactic acid selective oxidation into acetic acid over a Mo-V-Nb mixed oxide catalyst, *Sustainable Chemical Processes*, 3 (2015) 5.

[226] Z. Huo, Y. Fang, G. Yao, X. Zeng, D. Ren, F. Jin, Improved two-step hydrothermal process for acetic acid production from carbohydrate biomass, *Journal of Energy Chemistry*, 24 (2015) 207-212.

[227] H. Xiong, H.N. Pham, A.K. Datye, Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for conversion of biorenewables, *Green Chemistry*, 16 (2014) 4627-4643.

[228] M. Ahmad, S. Aslam, F. Subhan, L. Zhen, Z. Yan, M. Yaseen, M. Ikram, A. Nazir, Sn-doped nanoconfinements of SBA-15 for oxidative desulfurization: Kinetics and thermodynamics, *Fuel*, 346 (2023) 128372.

[229] C. Xu, G. Chen, Y. Zhao, P. Liu, X. Duan, L. Gu, G. Fu, Y. Yuan, N. Zheng, Interfacing with silica boosts the catalysis of copper, *Nature Communications*, 9 (2018) 3367.

Anexos

Sección A1. Derivación de la expresión cinética de primer orden para el consumo de glicerol

En una cinética de primer orden respecto al consumo de glicerol (gl) se cumplen las Ecuaciones A1 y A2 de la velocidad de la reacción.

$$r = -\frac{dC_{gl}}{dt} \quad (\text{Ec. A1})$$

$$r = kC_{gl} \quad (\text{Ec. A2})$$

Luego, se igualan las Ecuaciones A1 y A2 para obtener la siguiente expresión, es decir, la Ecuación A3:

$$-\frac{dC_{gl}}{dt} = kC_{gl} \quad (\text{Ec. A3})$$

Se realiza una reagrupación de variables y una integración definida (Ec. A4) fijando los límites de integración desde el tiempo cero, que representa tanto el tiempo inicial como la concentración inicial de glicerol ($t=0, C_{gl}^0$) hasta un tiempo t dado de la reacción con una concentración de glicerol en el tiempo

t (t, C_{gl}^t). Por otro lado, la Ecuación A5 define la concentración de glicerol en un tiempo dado t , donde X es la conversión del glicerol.

$$\int_{C_{gl}^0}^{C_{gl}^t} \frac{dC_{gl}}{C_{gl}} = -k \int_0^t dt \quad (\text{Ec. A4})$$

$$C_{gl}^t = C_{gl}^0 - C_{gl}^0 \times \frac{X}{100\%} = C_{gl}^0 \left(1 - \frac{X}{100\%} \right) \quad (\text{Ec. A5})$$

Después de la evaluación integral de la Ecuación A4, se obtiene la Ecuación A6. Entonces, la Ecuación A5 se sustituye en la Ecuación A6 para obtener la Ecuación A7. La simplificación de la Ecuación A7 da una expresión cinética que depende de la conversión del glicerol y del tiempo de reacción, lo cual permite determinar la constante de velocidad (k) mediante la Ecuación A8.

$$\ln \left| \frac{C_{gl}^t}{C_{gl}^0} \right| = -kt \quad (\text{Eq. A6})$$

$$\ln \left| \frac{C_{gl}^0 \left(1 - \frac{X}{100\%} \right)}{C_{gl}^0} \right| = -kt \quad (\text{Eq. A7})$$

$$-\ln \left| 1 - \frac{X}{100\%} \right| = kt \quad (\text{Eq. A8})$$

Sección A2. Caracterización por diferentes técnicas de los soportes preparados por síntesis directa y ajuste de pH.

Tabla A1. Composición química determinada por las técnicas de ICP, EDS y XPS de los soportes preparados por síntesis directa y ajuste de pH.

Enfoque	Muestra	Composición química (%)							
		ICP		EDS			XPS		
		Si	Zr	Si	Zr	O	Si	Zr	O
Síntesis directa	A	_a	_b	_a	_b	_a	29.4	_b	70.6
	A10	40.1	8.6	37.3	7.0	55.7	29.3	2.6	68.1
	A5	32.1	16.8	33.5	16.4	50.1	23.8	5.6	70.7
	A2	24.7	38.2	27.7	21.7	50.6	20.4	6.7	72.9
Ajuste de pH	B	_a	_b	_a	_b	_a	29.6	_b	70.4
	B10	36.8	12.5	33.7	10.4	55.9	25.1	3.9	71.0
	B5	35.1	22.9	32.2	19.0	48.8	23.7	5.4	70.9
	B2	29.8	26.4	23.5	22.0	54.6	22.8	6.8	70.4

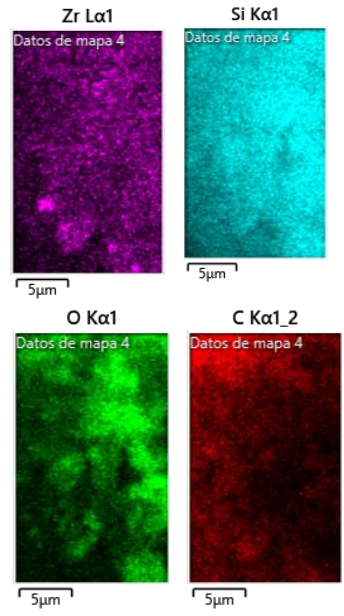
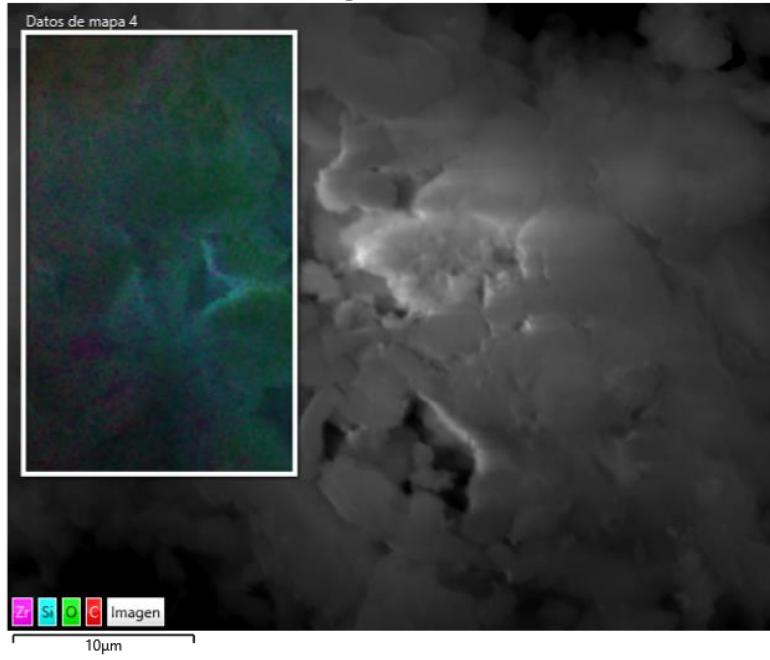
^a = No determinado, ^b = No aplica.

Tabla A2. Valores de volúmenes de poro y de microporo de los soportes preparados por síntesis directa y ajuste de pH.

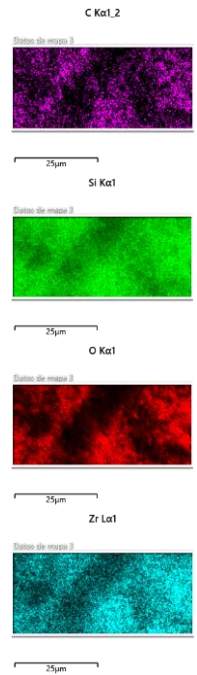
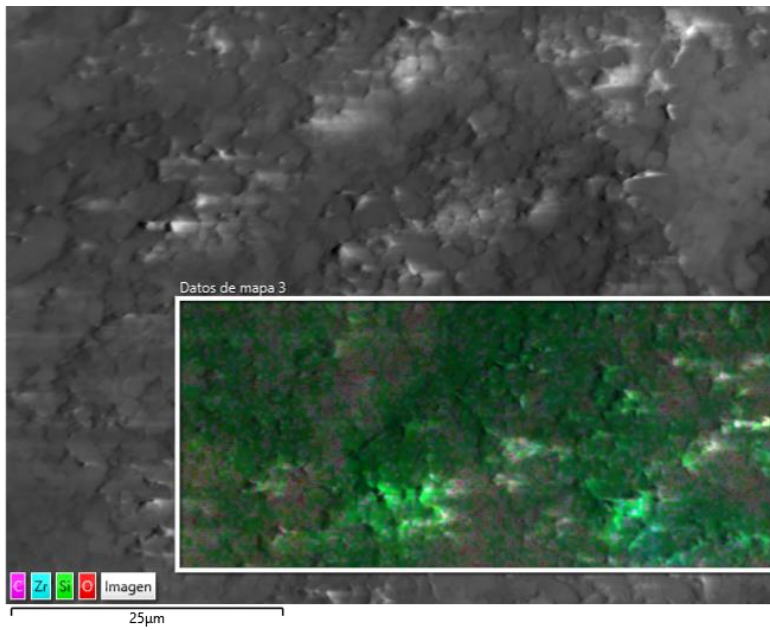
Enfoque	Soporte	V_p^a (cm³/g)	V_{μp} <i>t</i>-plot^b (cm³/g)	V_{μp} MP^c (cm³/g)
Síntesis directa (Método A)	A	0.69	0.11	0.32
	A10	0.43	0.06	0.09
	A5	0.41	0.03	0.05
	A2	0.30	0.02	0.03
Ajuste de pH (Método B)	B	1.31	0.04	0.06
	B10	0.57	0	0
	B5	0.36	0	0
	B2	0.25	0.01	0.02

^a Volumen de poro total obtenido a $P/P_0 = 0.95$, ^b Volumen de microporo usando el método *t*-plot y ^c Volumen de microporo obtenido usando el método MP.

(a)



(b)



(c)

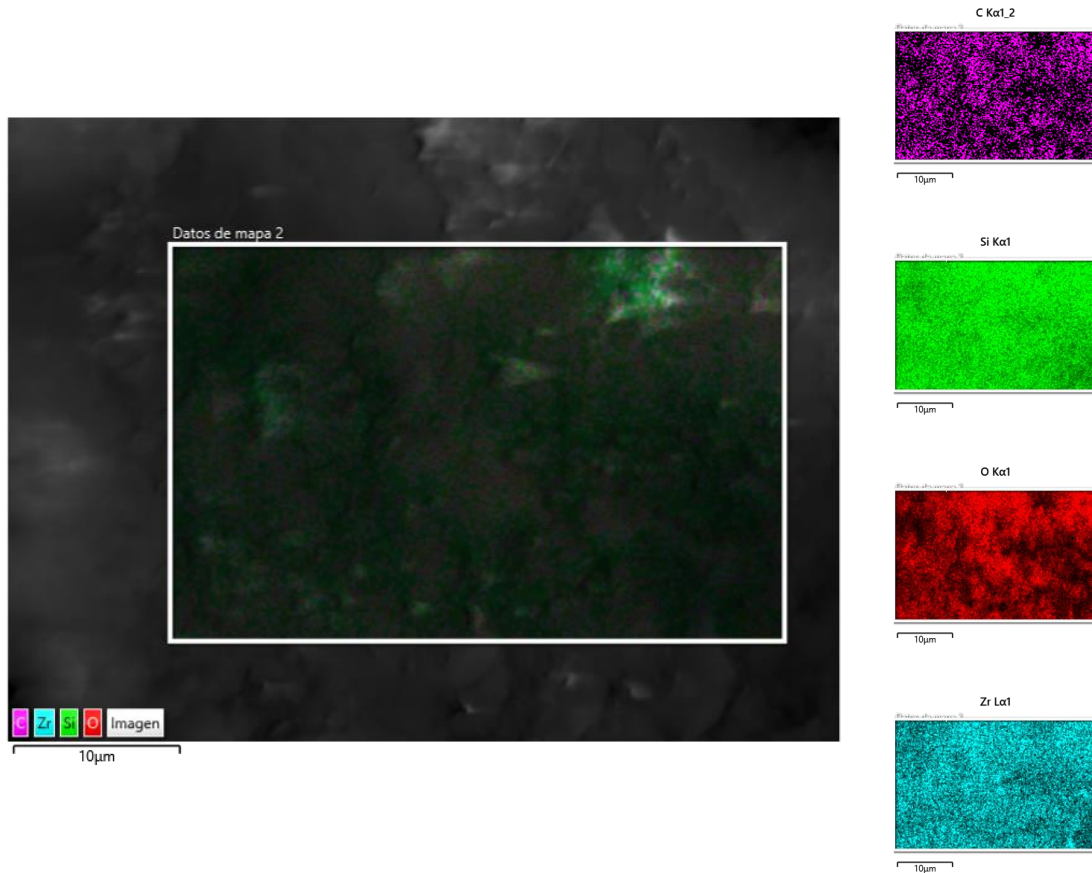
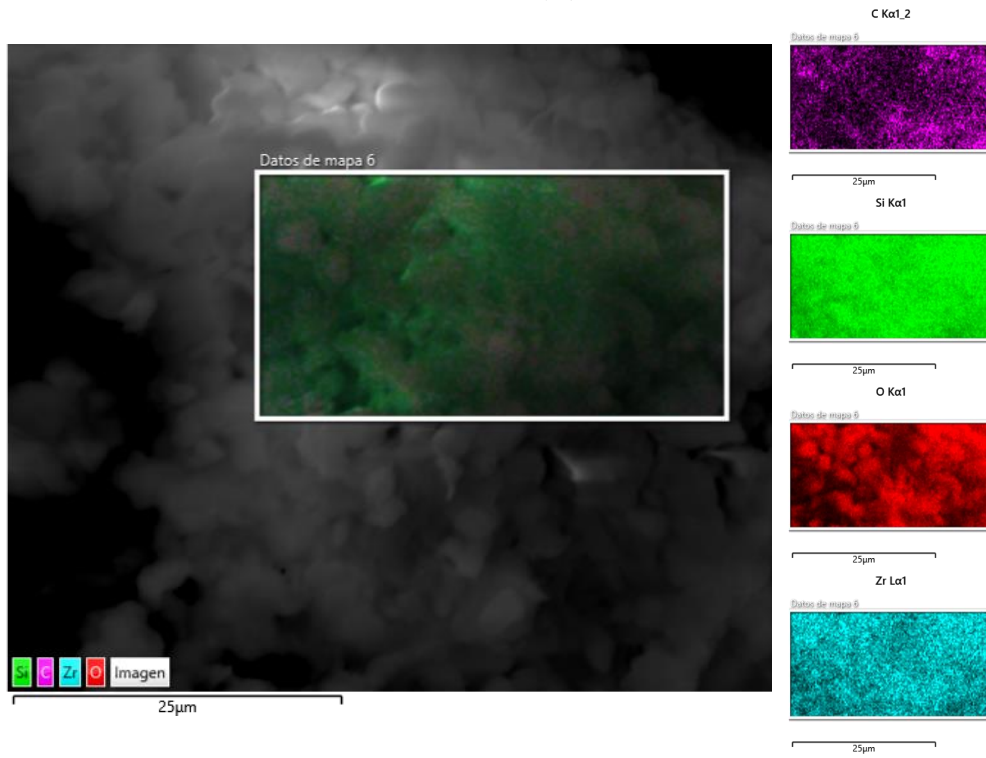
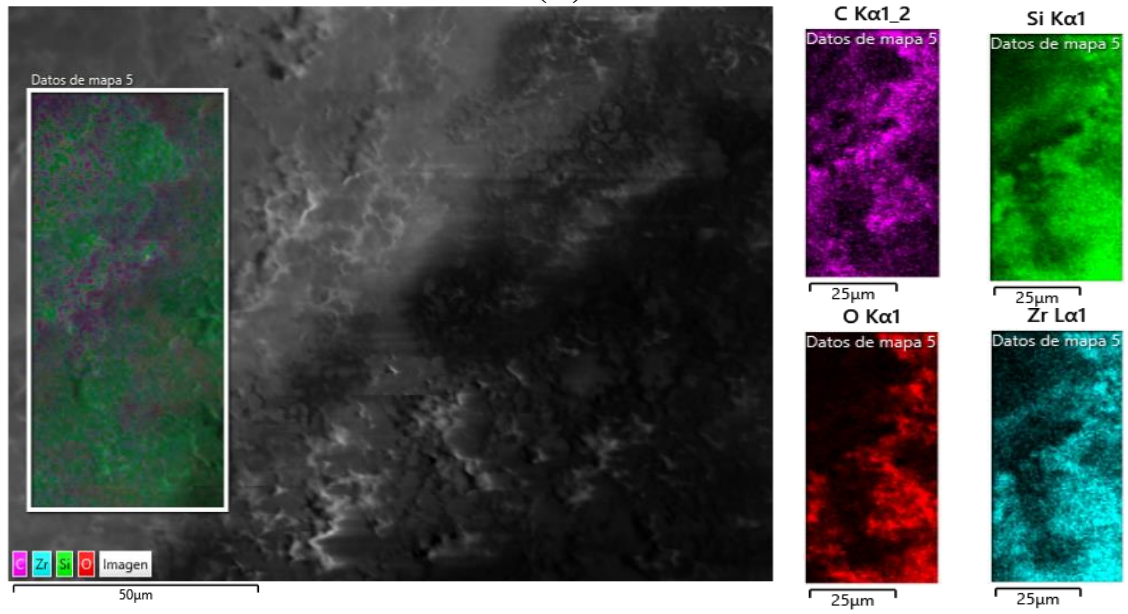


Figura A1. Mapeo elemental SEM-EDS de las muestras preparadas mediante el enfoque de síntesis directa: (a) A10, (b) A5, and (c) A2.

(a)



(b)



(c)

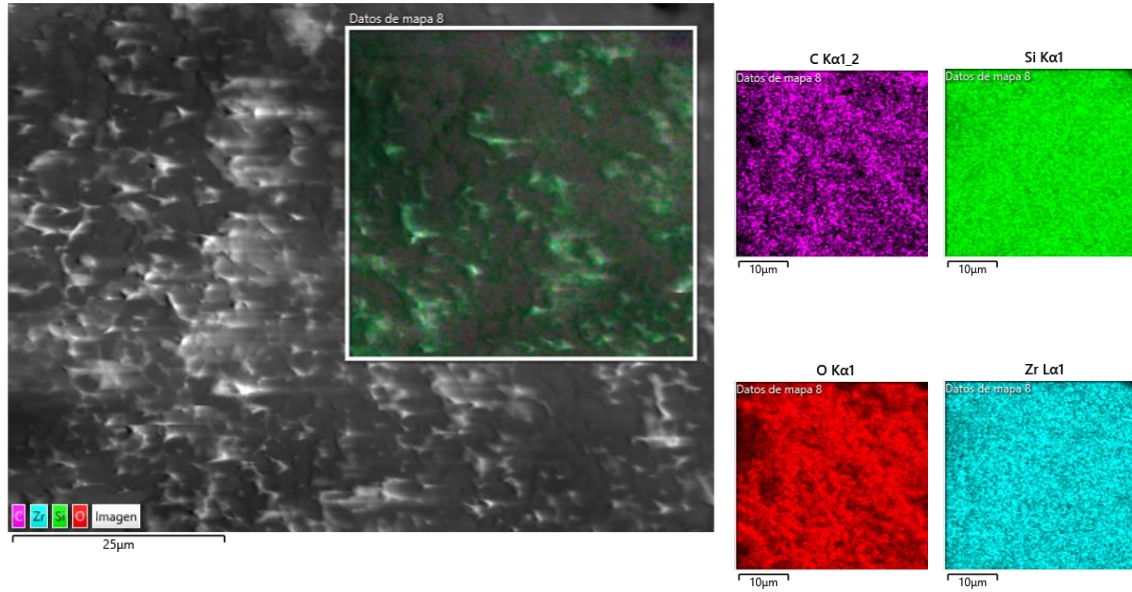


Figura A2. Mapeo elemental SEM-EDS de las muestras preparadas mediante el enfoque de ajuste de pH: **(a)** B10, **(b)** B5, and **(c)** B2.

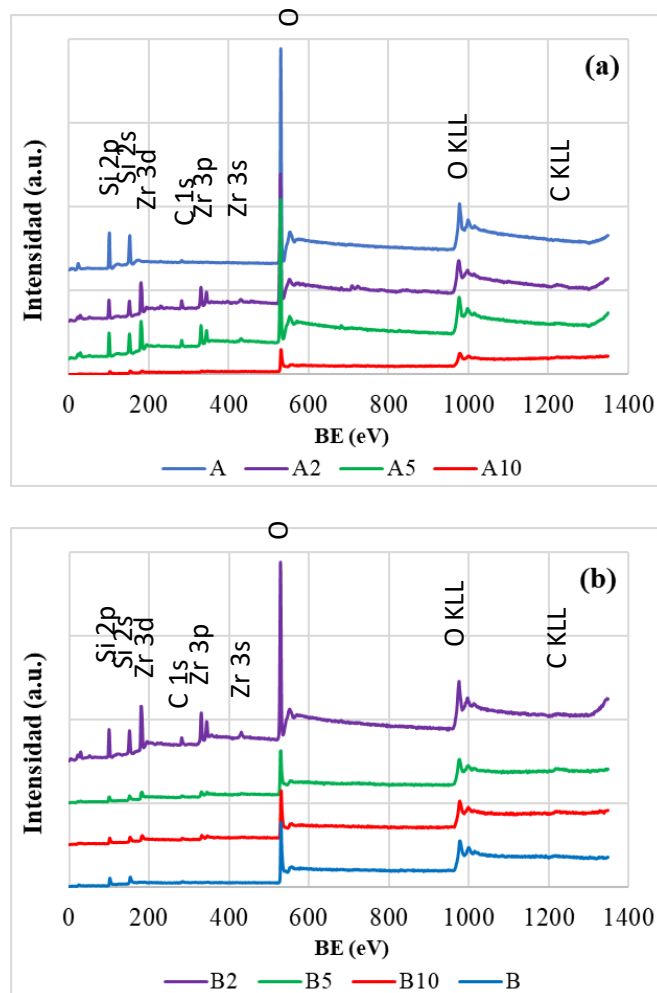


Figura A3. Espectro general de XPS de los materiales preparados mediante métodos (a) de síntesis directa y (b) de ajuste de pH.

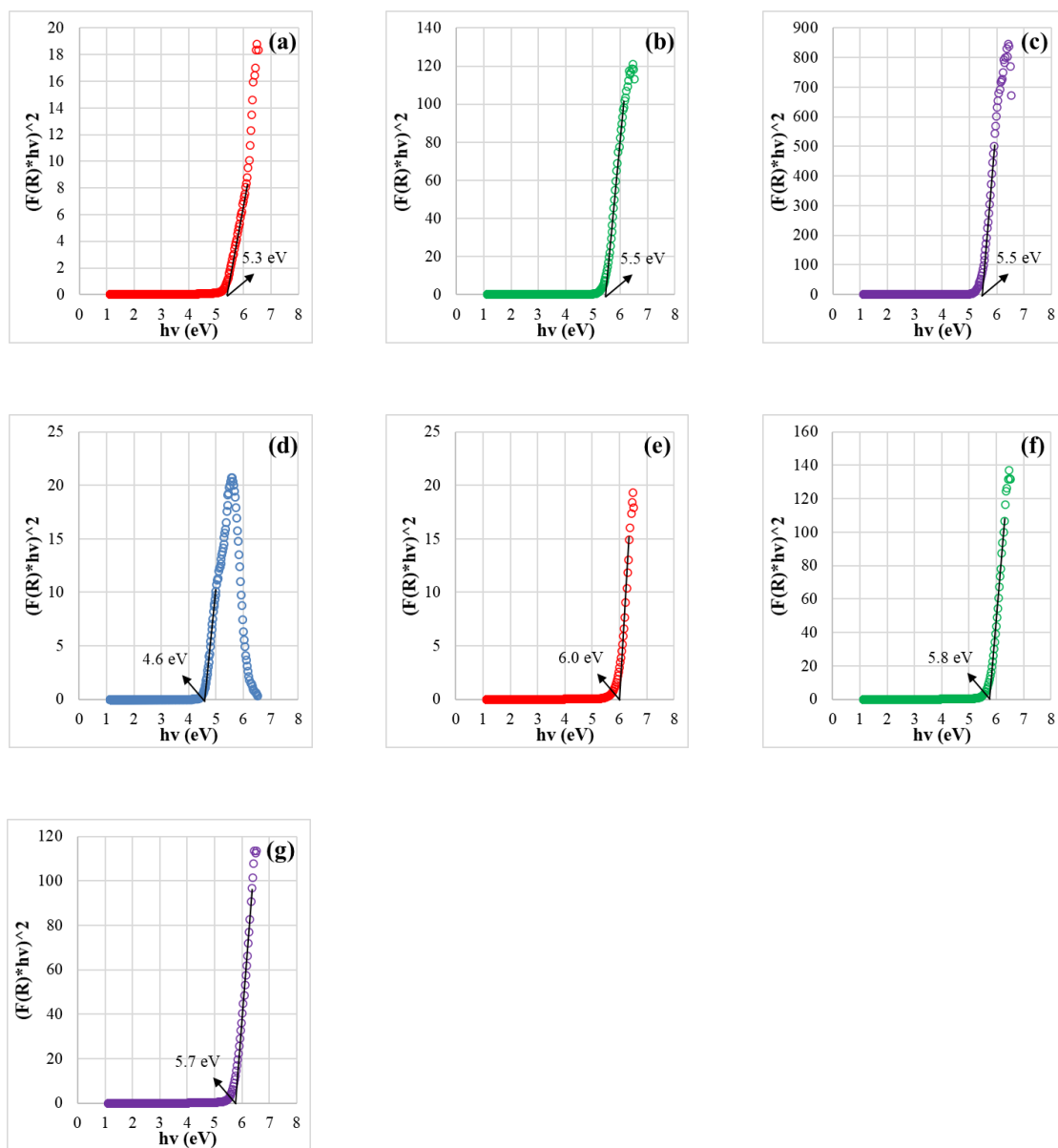


Figura A4. Energías de borde determinadas por la función de Kubelka-Munk para las muestras preparadas por síntesis directa ((a) A10, (b) A5, y (c) A2) y por ajuste de pH ((d) B, (e) B10, (f) B5 y (g) B2).

Sección A3. Reacción de deshidratación de glicerol sobre catalizadores de cobre

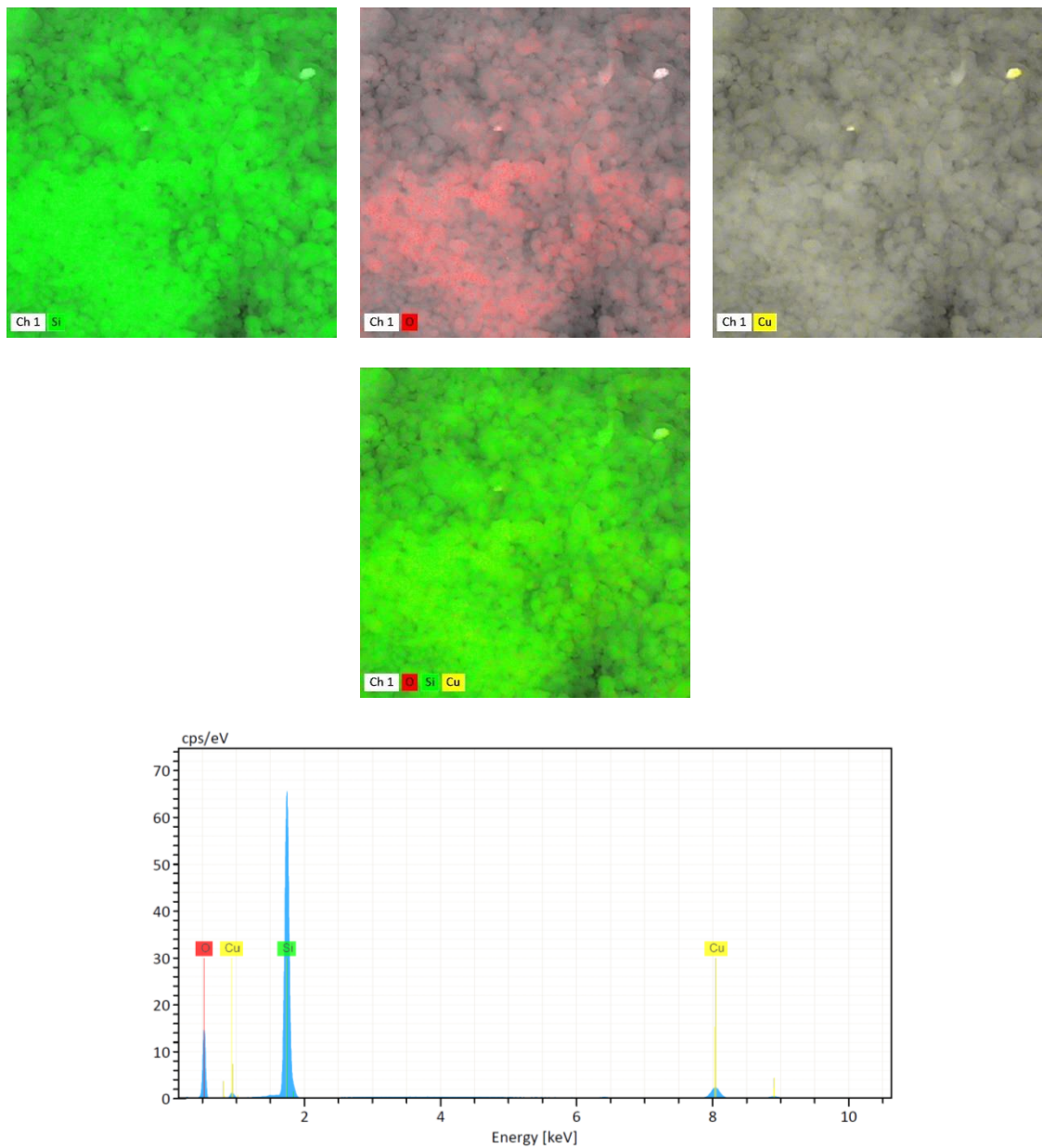


Figura A5. Mapeo de micrografías SEM y espectro EDS del catalizador Cu/B.

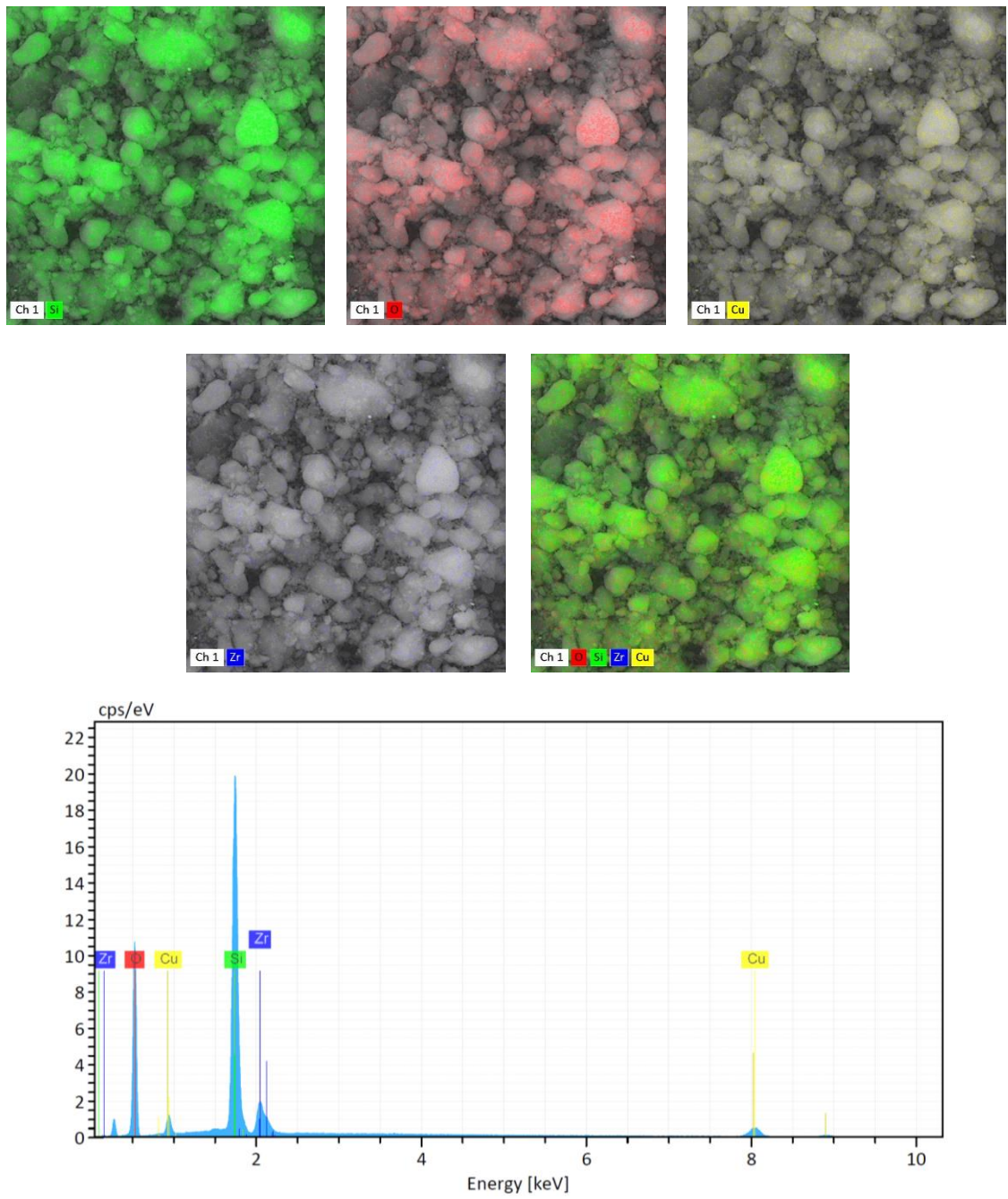


Figura A6. Mapeo de micrografías SEM y espectro EDS del catalizador Cu/B10.

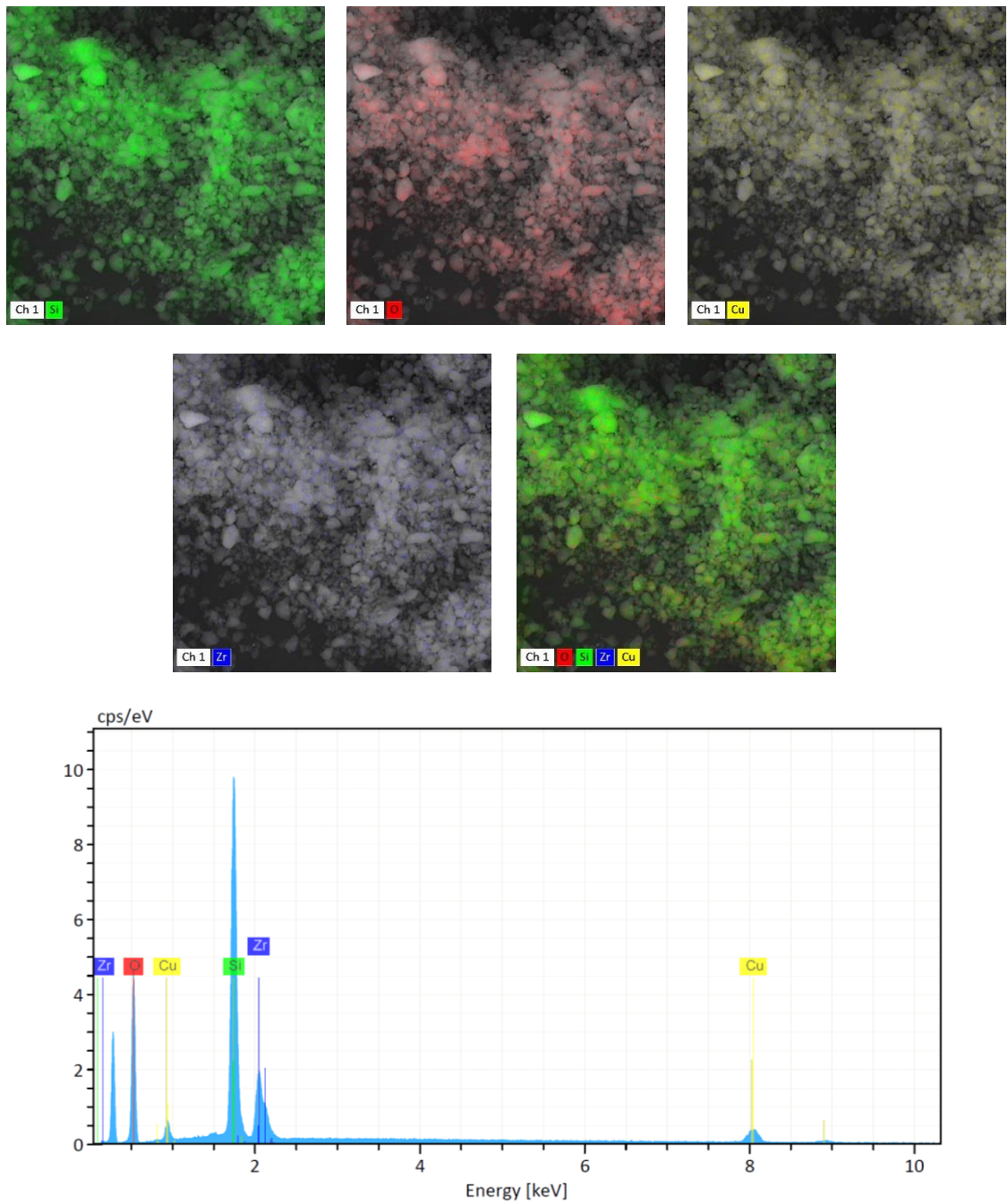


Figura A7. Mapeo de micrografías SEM y espectro EDS del catalizador Cu/B5.

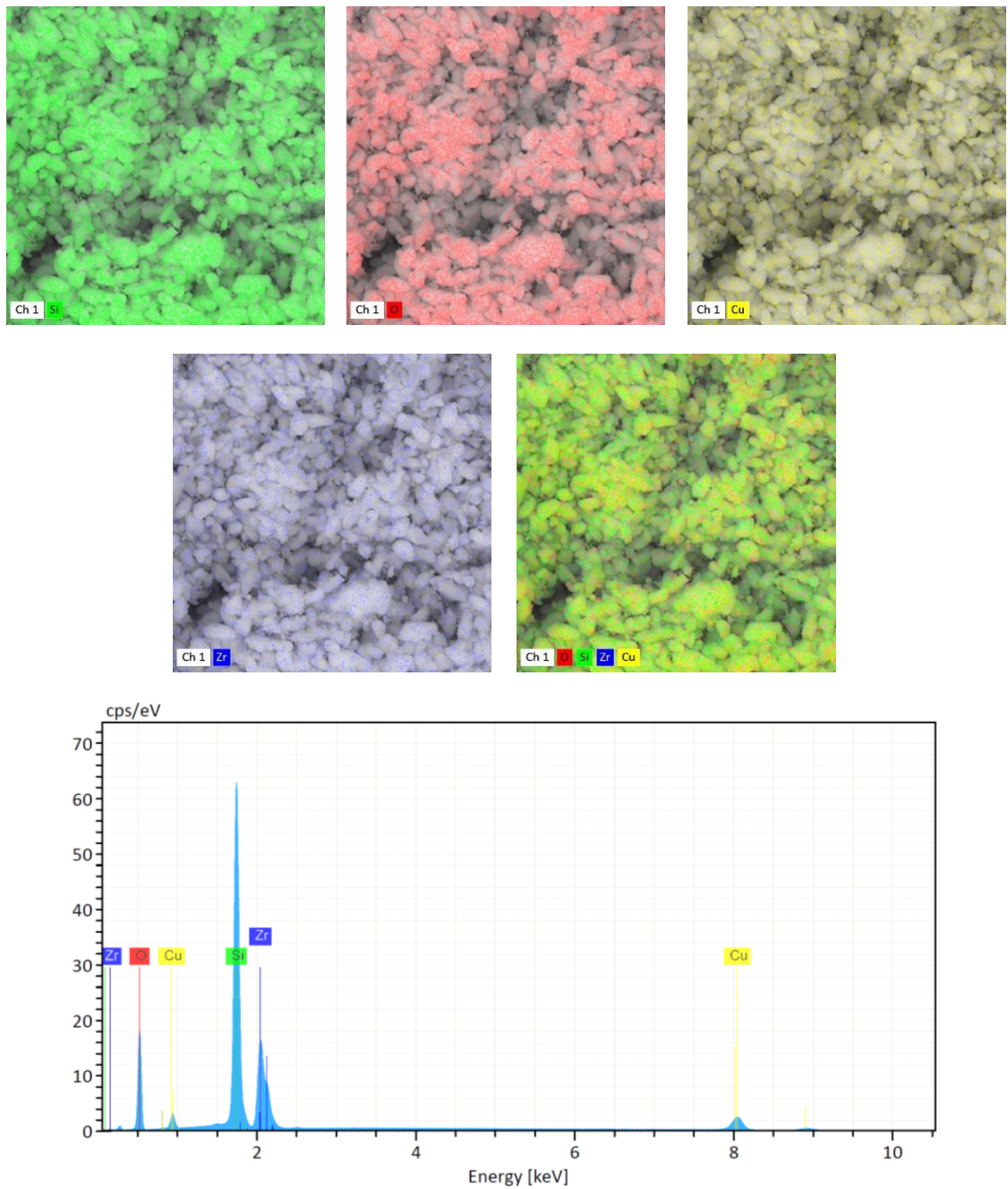


Figura A8. Mapeo de micrografías SEM y espectro EDS del catalizador Cu/B2.

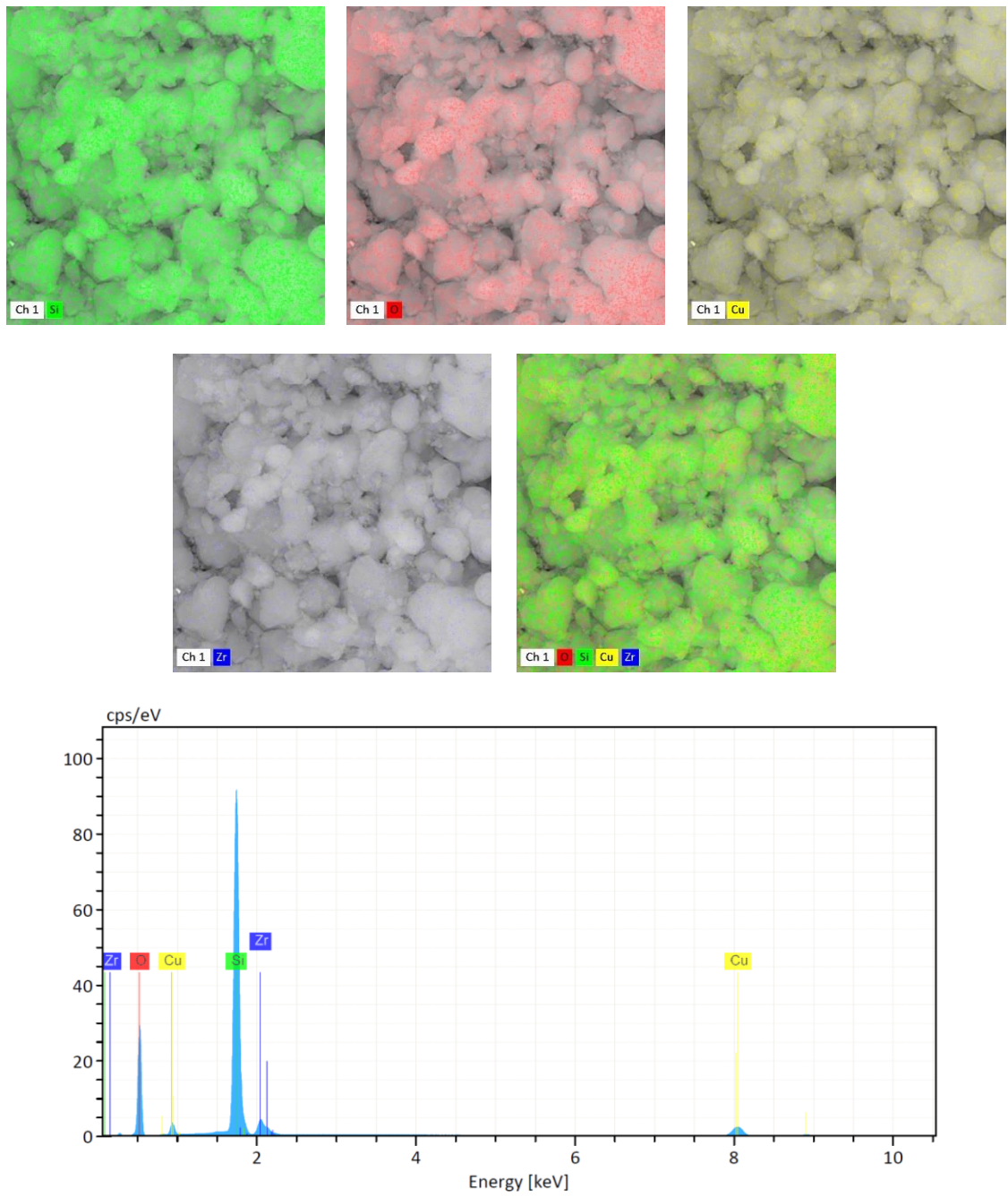


Figura A9. Mapeo de micrografías SEM y espectro EDS del catalizador Cu/C10.

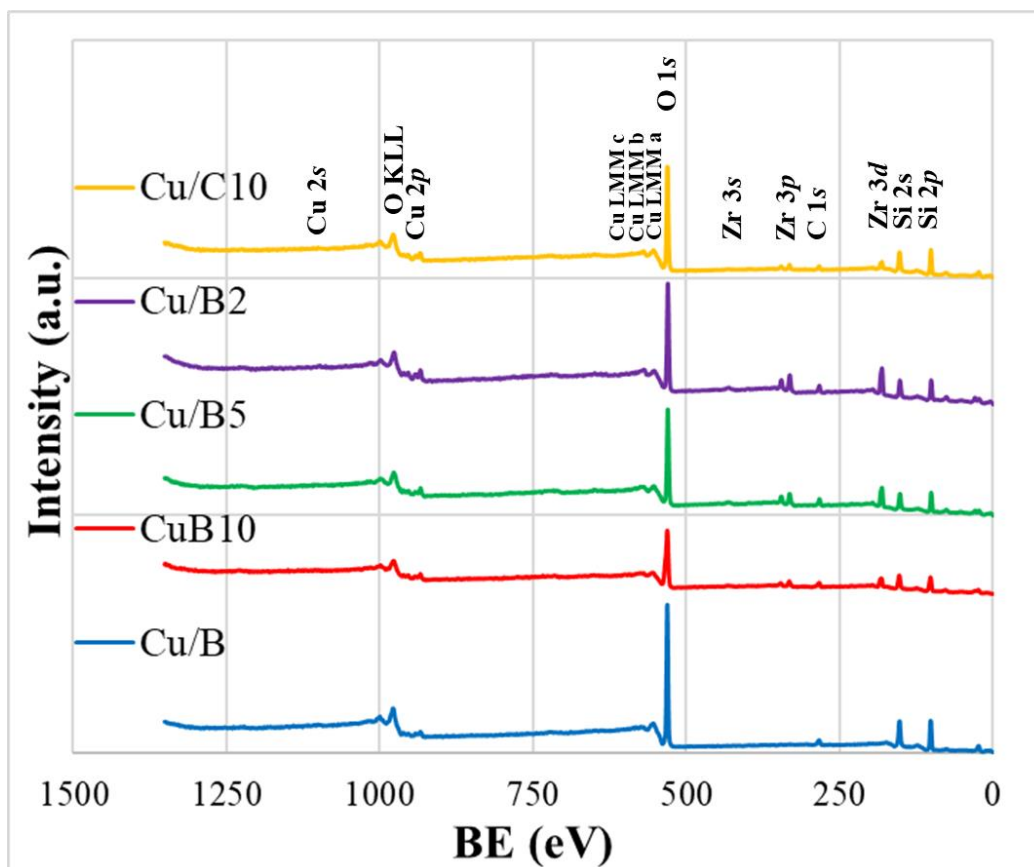


Figura A10. Espectros generales XPS de los catalizadores de cobre.

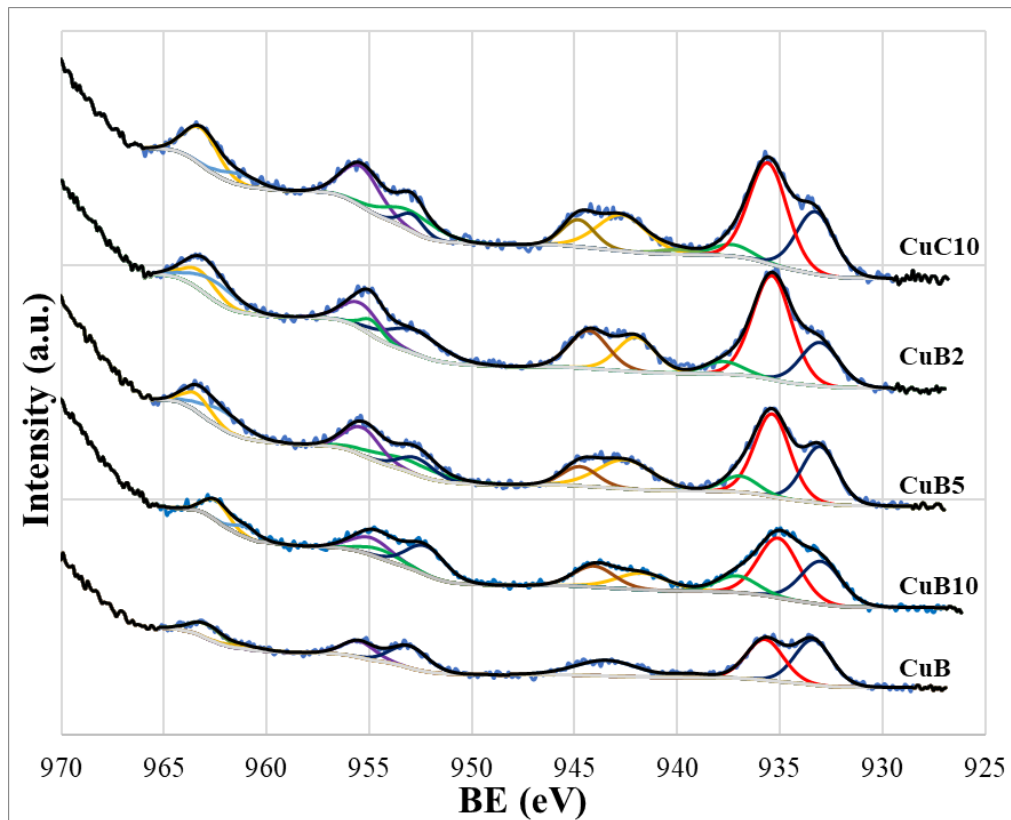


Figura A11. Espectros XPS en la región del Cu entre 970 y 925 eV de los catalizadores de cobre.

Tabla A3. Valores de energía de enlace del pico no deconvolucionado de los orbitales Zr $3d_{5/2}$, Si $2p$ y O $1s$ de los catalizadores de cobre.

Catalizador	BE del pico no deconvolucionado (eV)		
	Orbital Zr $3d_{5/2}$	Orbital Si $2p$	Orbital O $1s$
Cu/B	- ^a	103.7	533.0
Cu/B10	183.2	102.9	531.8
Cu/B5	183.1	103.1	532.4
Cu/B2	183.1	103.1	532.4
Cu/C10	183.3	103.3	532.6

Tabla A4. Valores de coeficiente correlación (R^2) en diferentes intervalos de tiempo de reacción de deshidratación de glicerol sobre los catalizadores de cobre para la determinación de la velocidad inicial específica.

Catalizador	Coefficiente de correlación (R^2)			
	0-60 min	0-90 min	0-120 min	0-180 min
Cu/B	0.7889	0.8756	0.9029	0.7376
Cu/B10	0.9629	0.9811	0.9127	0.8962
Cu/B5	0.9960	0.9008	0.9151	0.9298
Cu/B2	0.69880	0.8707	0.9233	0.9673
Cu/C10	0.98911	0.9875	0.9670	0.9785

Se escogió el intervalo desde 0 a 120 minutos de reacción para realizar la determinación porque en esta condición fueron obtenidos valores de R^2 que se encontraron entre a 0.90 y 0.99 [192]. Los intervalos de 0-60 y 0-90 minutos mostraron valores de R^2 inferiores a 0.90 para los catalizadores Cu/B y Cu/B2; mientras que en el intervalo de 0-180 minutos, los valores de R^2 fueron inferiores a 0.90 en los catalizadores Cu/B y Cu/B10.

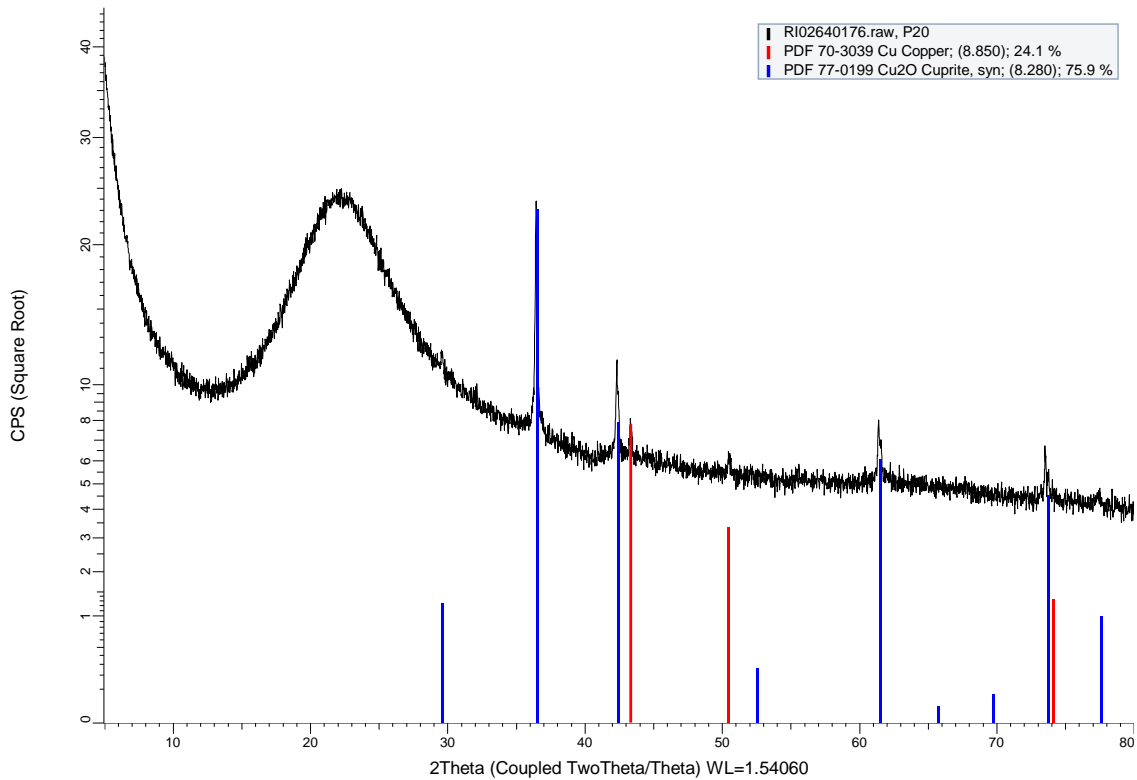


Figura A12. Coincidencia de fases de especies de cobre reportadas en la base de datos PDF con el catalizador Cu/B.

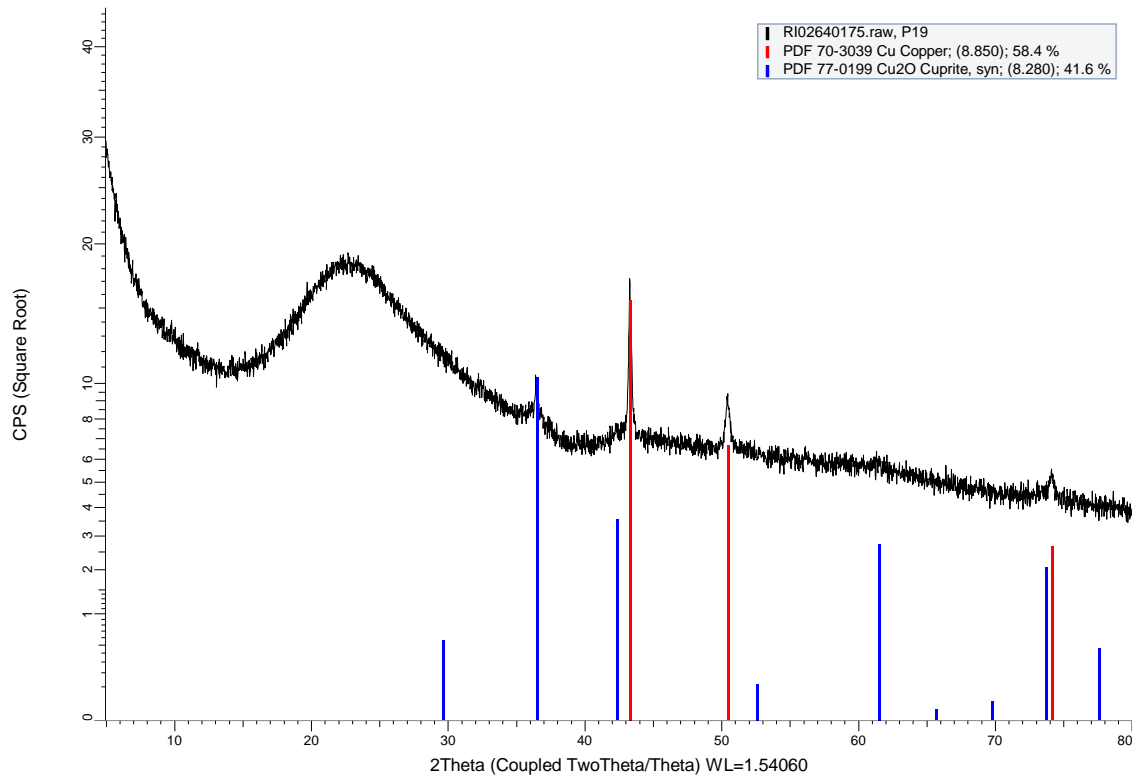


Figura A13. Coincidencia de fases de especies de cobre reportadas en la base de datos PDF con el catalizador Cu/B10.

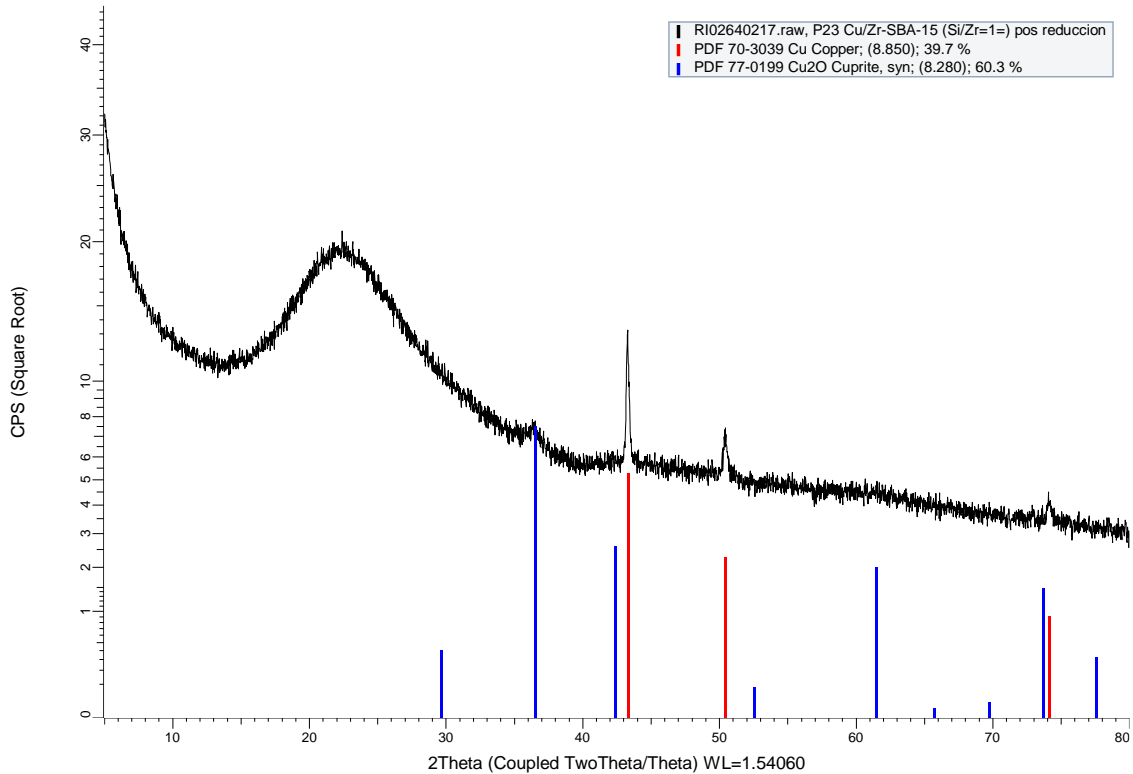


Figura A14. Coincidencia de fases de especies de cobre reportadas en la base de datos PDF con el catalizador Cu/C10.

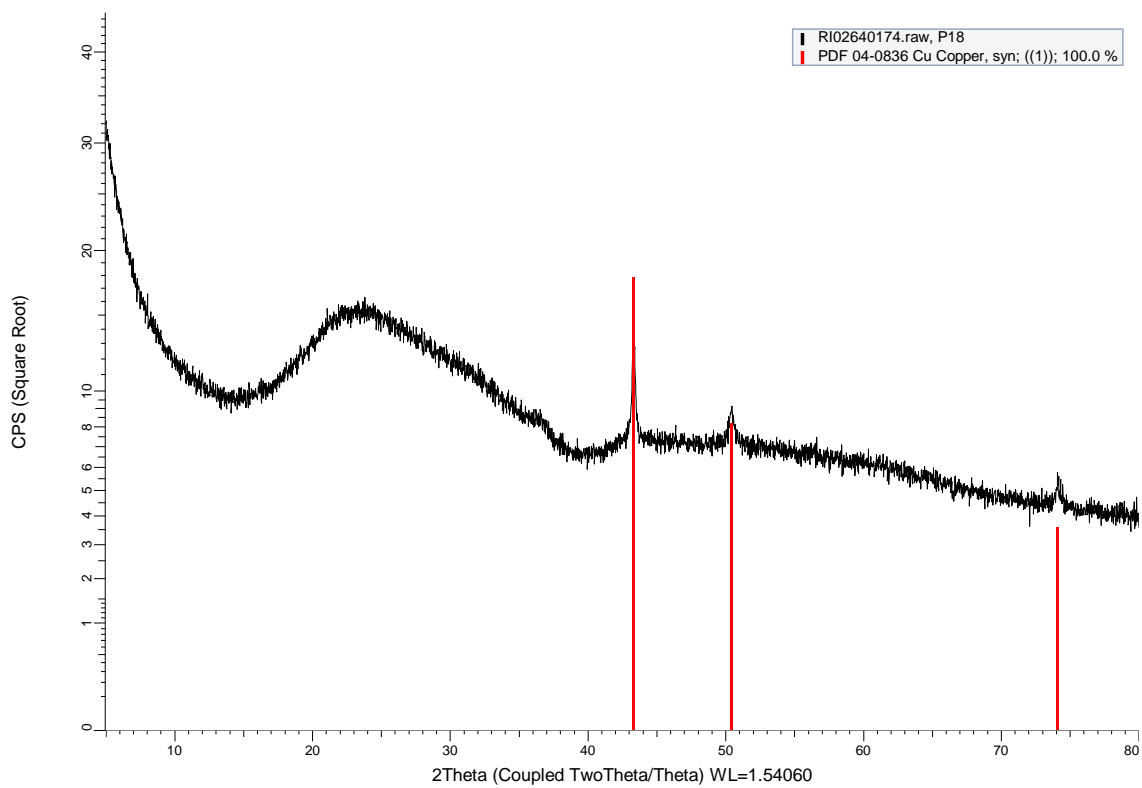


Figura A15. Coincidencia de fases de especies de cobre reportadas en la base de datos PDF con el catalizador Cu/B5.

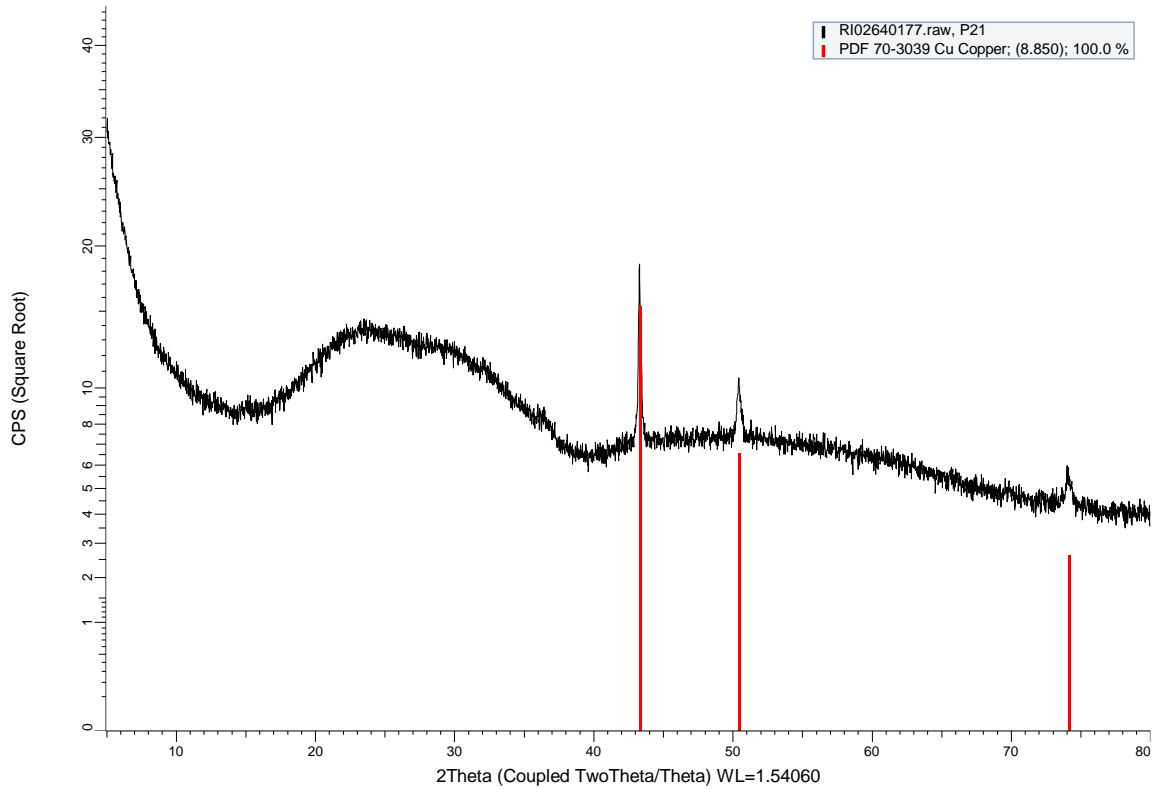


Figura A16. Coincidencia de fases de especies de cobre reportadas en la base de datos PDF con el catalizador Cu/B2.

Tabla A5. Posición 2θ de los picos de difracción específicos asociados con las fases de cobre metálico (Cu^0) y óxido de cobre (I) (Cu_2O) en los catalizadores de cobre post-reacción.

Catalizador	Posición 2θ del pico de difracción ($^\circ$)						
	Cu/B	36.47	42.34	43.32	50.46	61.41	73.52
Cu/B10	36.41	42.63	43.28	50.44	61.33	73.75	74.07
Cu/B5	-	-	43.28	50.46	-	-	74.09
Cu/B2	-	-	43.30	50.42	-	-	74.11
Cu/C10	36.44	42.54	43.30	50.44	61.55	73.79	74.07
Cu/C10 reciclado	36.24	42.10	-	-	61.12	73.30	-
	Cu_2O	Cu_2O	Cu^0	Cu^0	Cu_2O	Cu_2O	Cu^0
	Fase asignada						

Sección A4. Evaluación de la transformación oxidativa de hidroxiacetona.

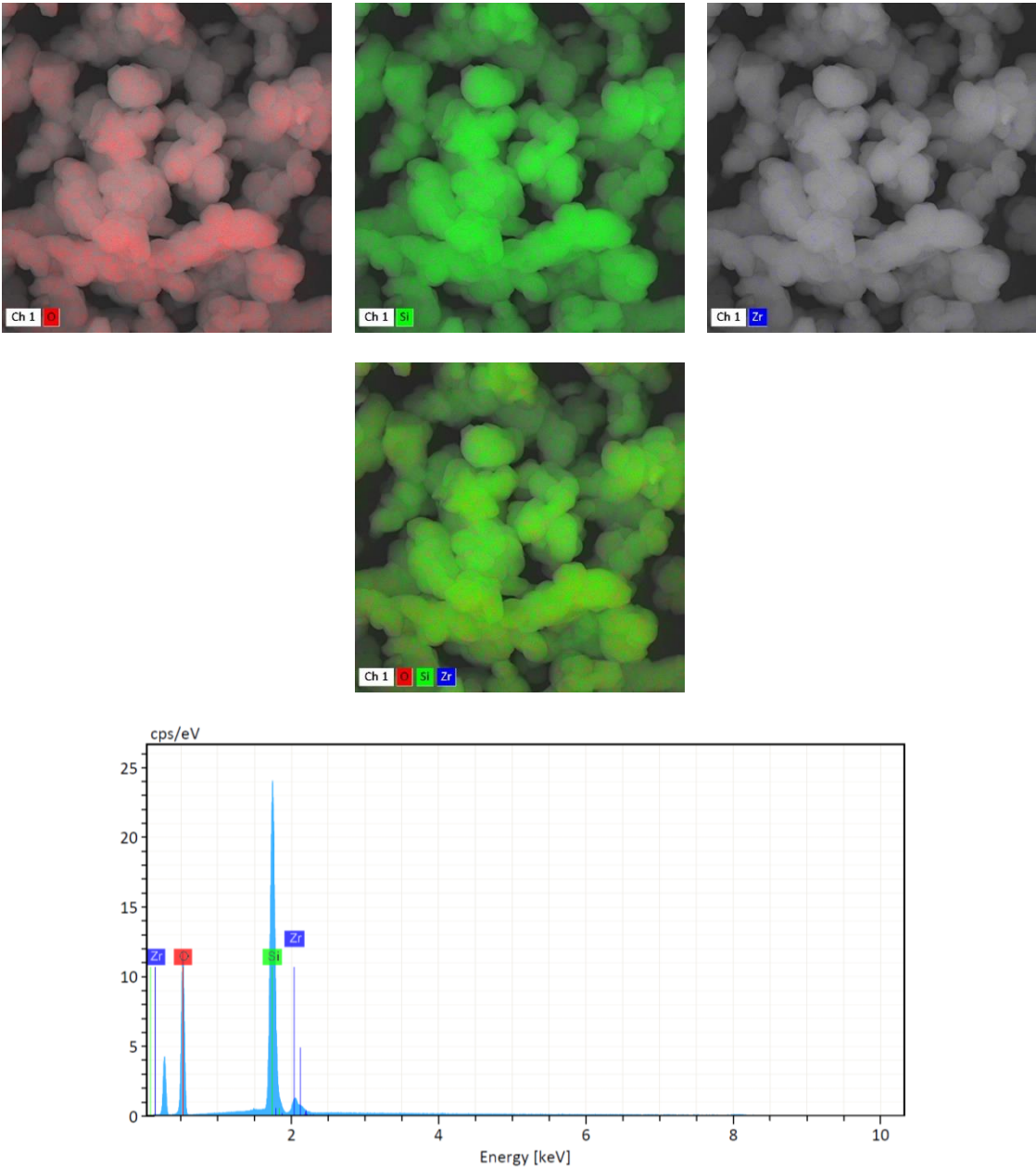


Figura A17. Análisis de mapeo SEM y espectro EDS de la muestra C10.

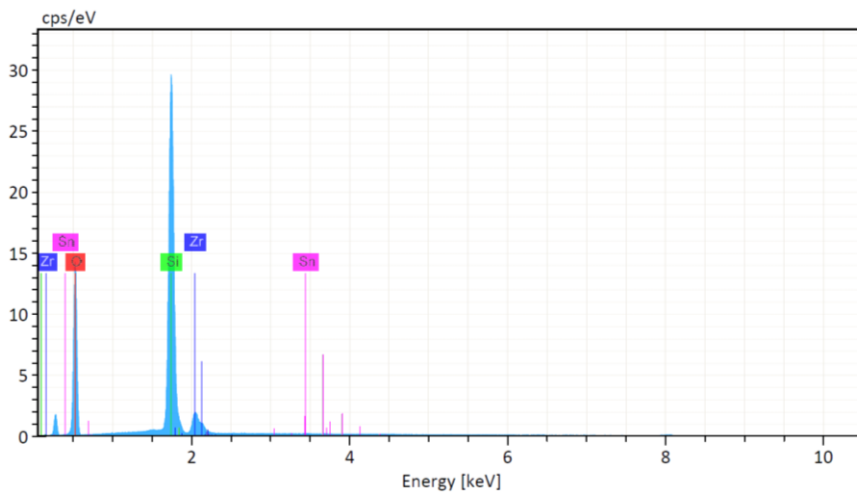
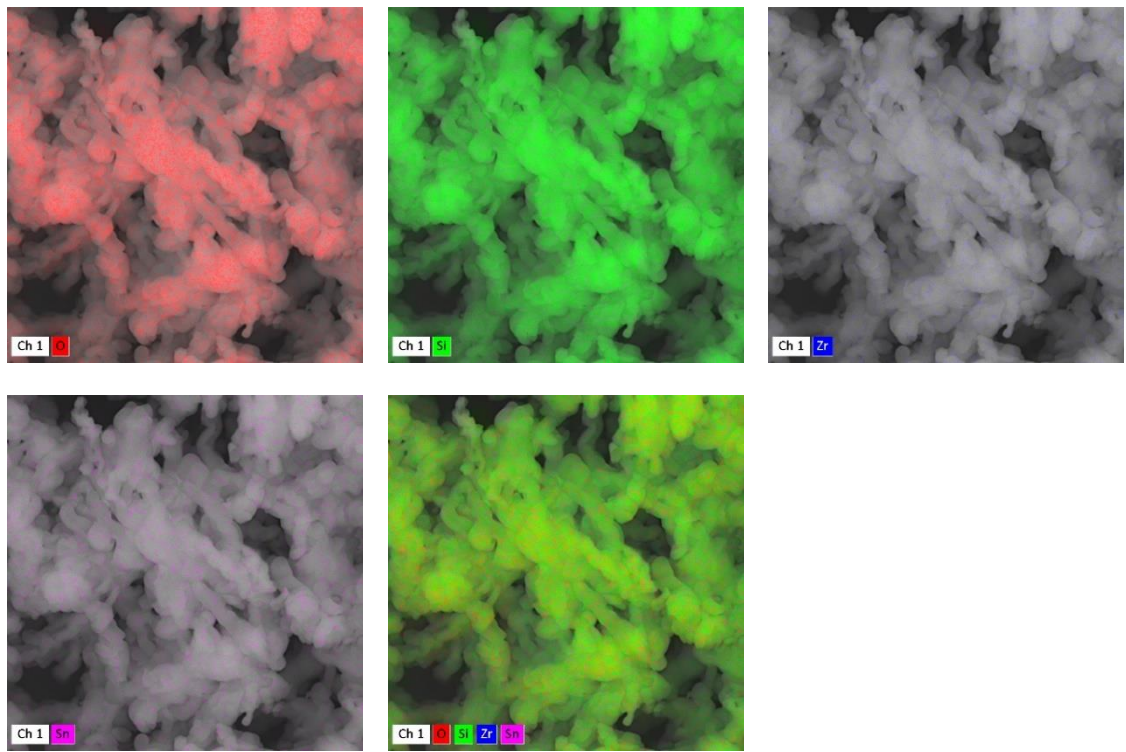


Figura A18. Análisis de mapeo SEM y espectro EDS de la muestra D10.

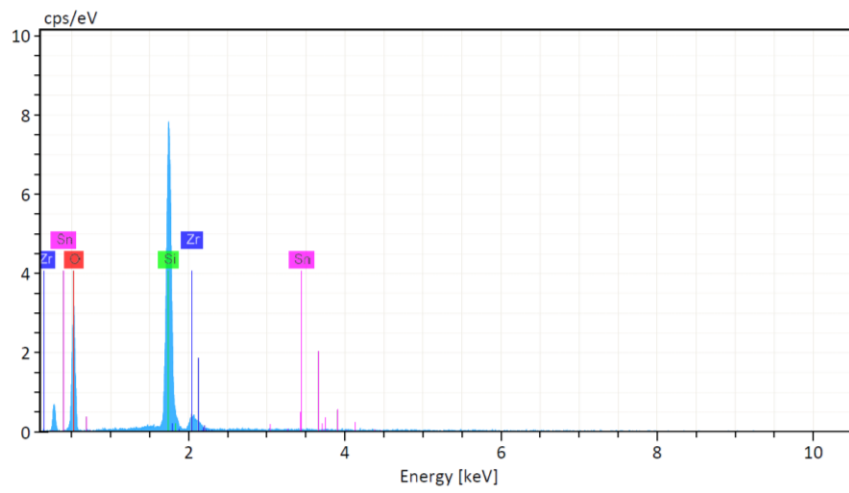
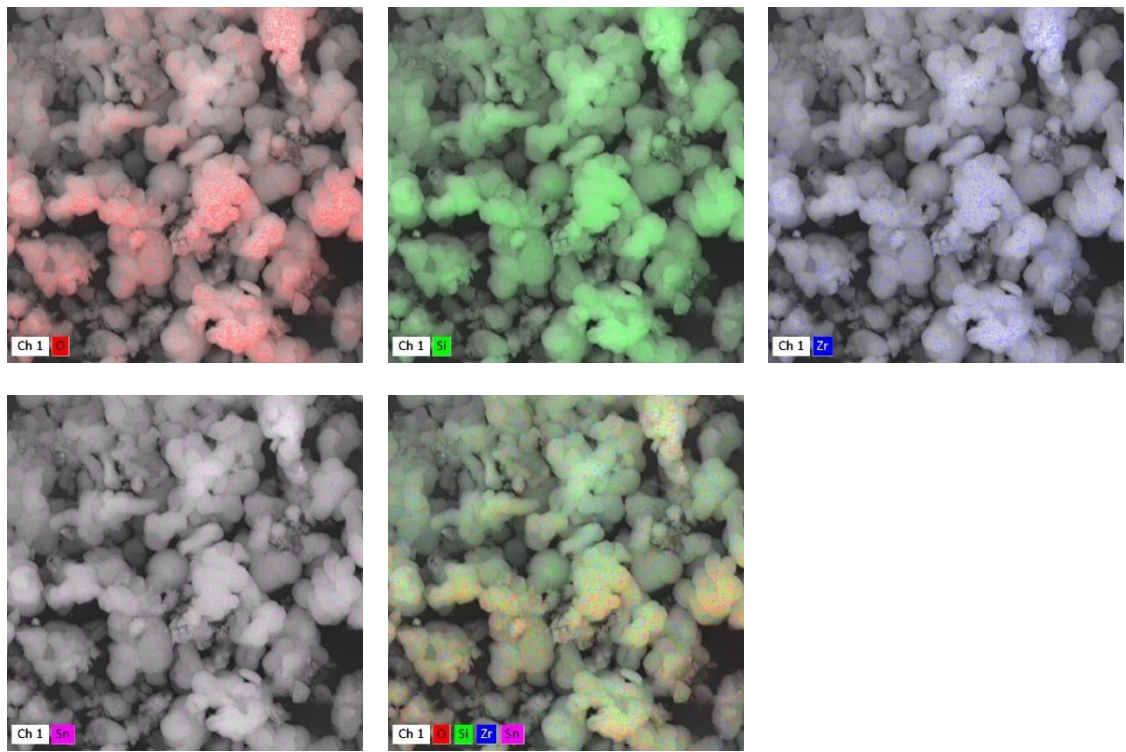


Figura A19. Análisis de mapeo SEM y espectro EDS de la muestra E10.

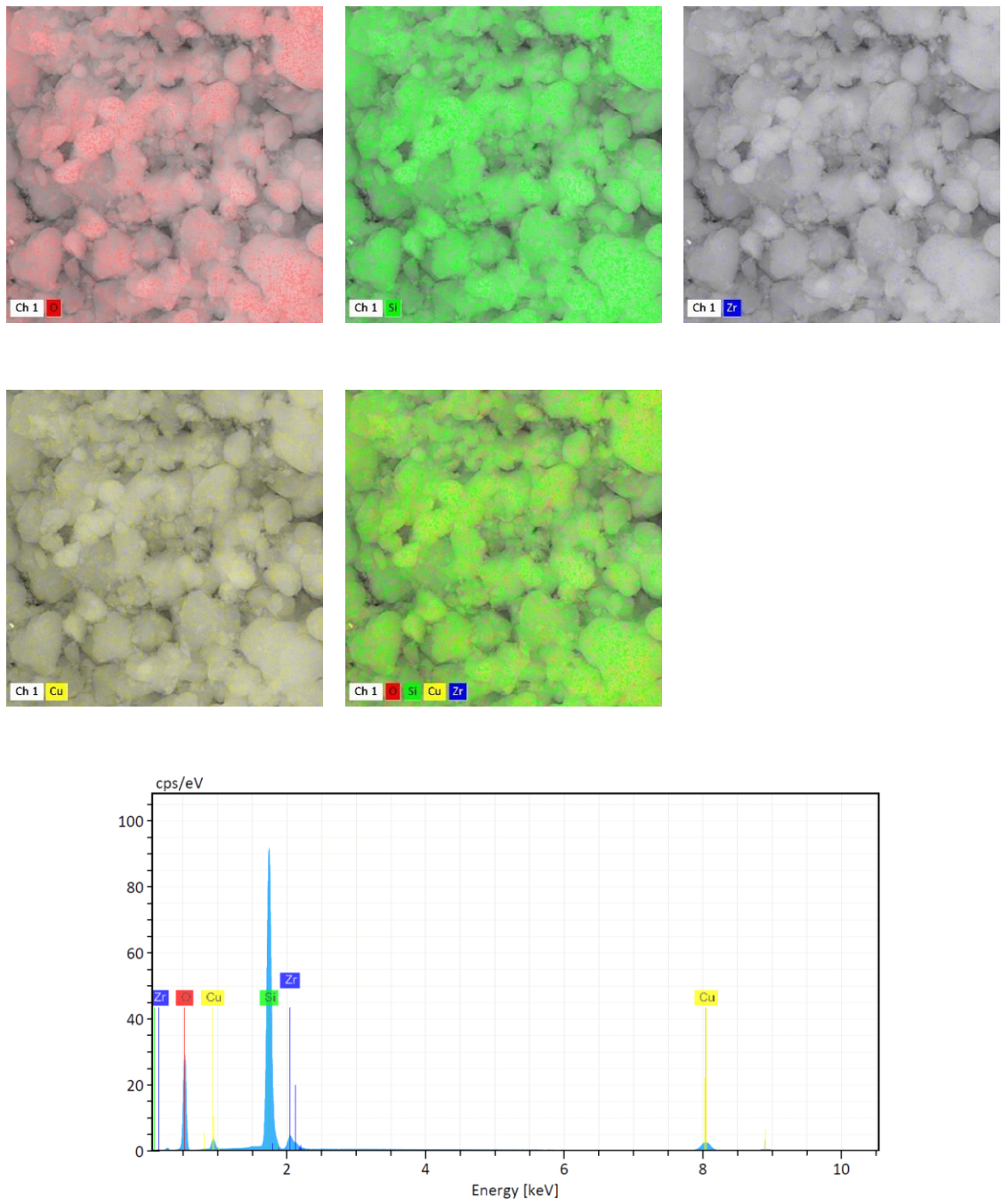


Figura A20. Análisis de mapeo SEM y espectro EDS de la muestra Cu/C10.

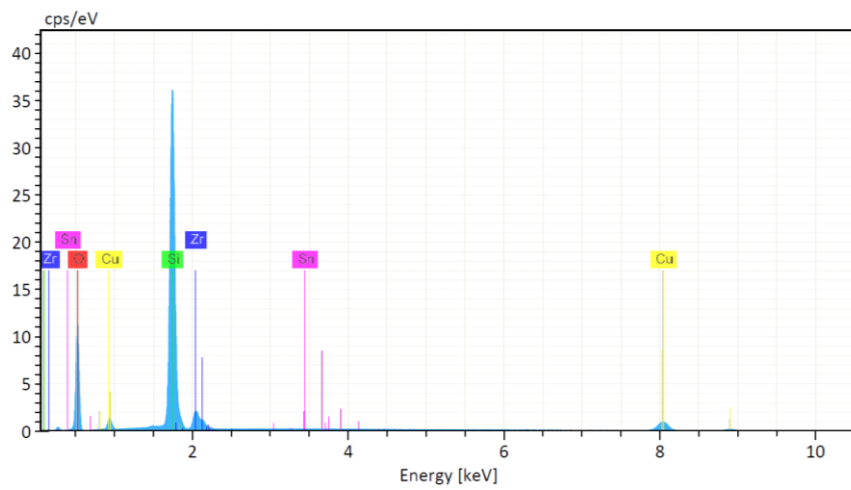
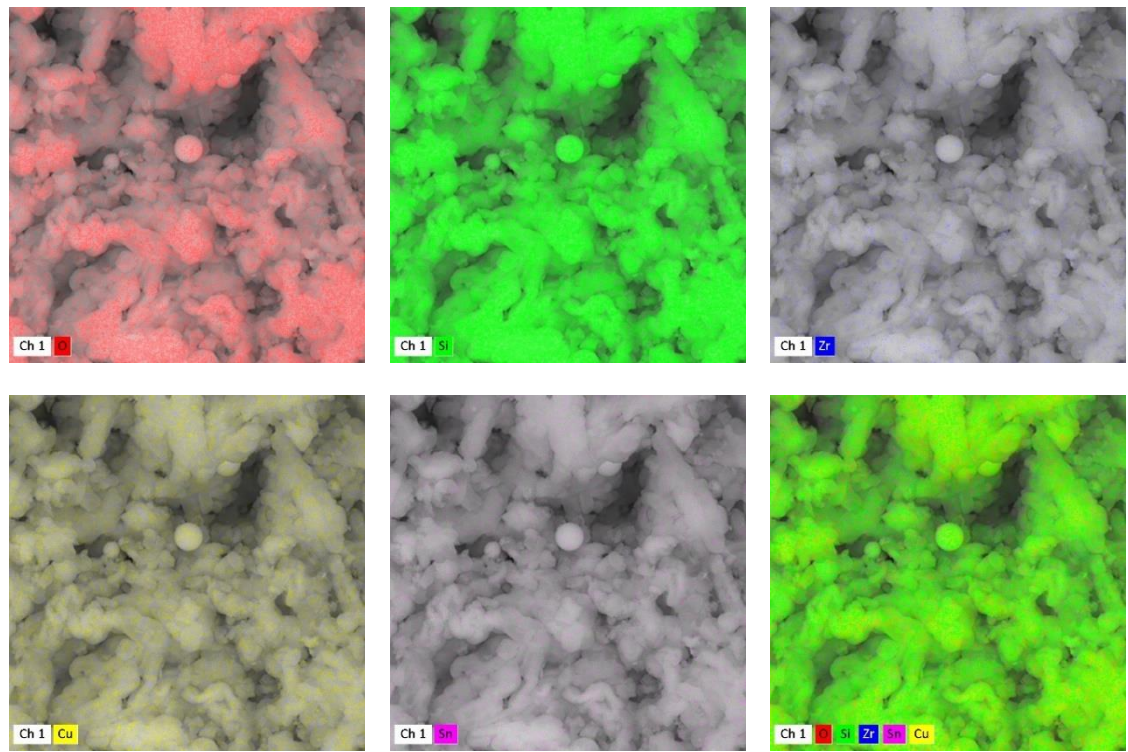


Figura A21. Análisis de mapeo SEM y espectro EDS de la muestra Cu/D10.

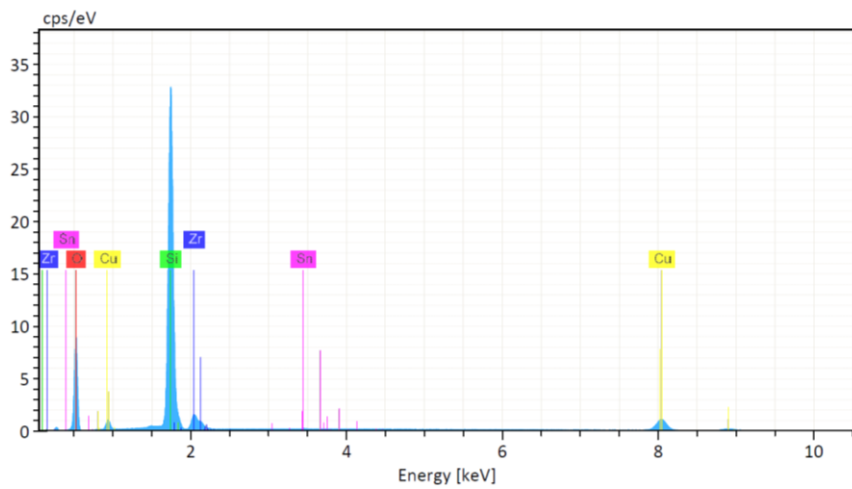
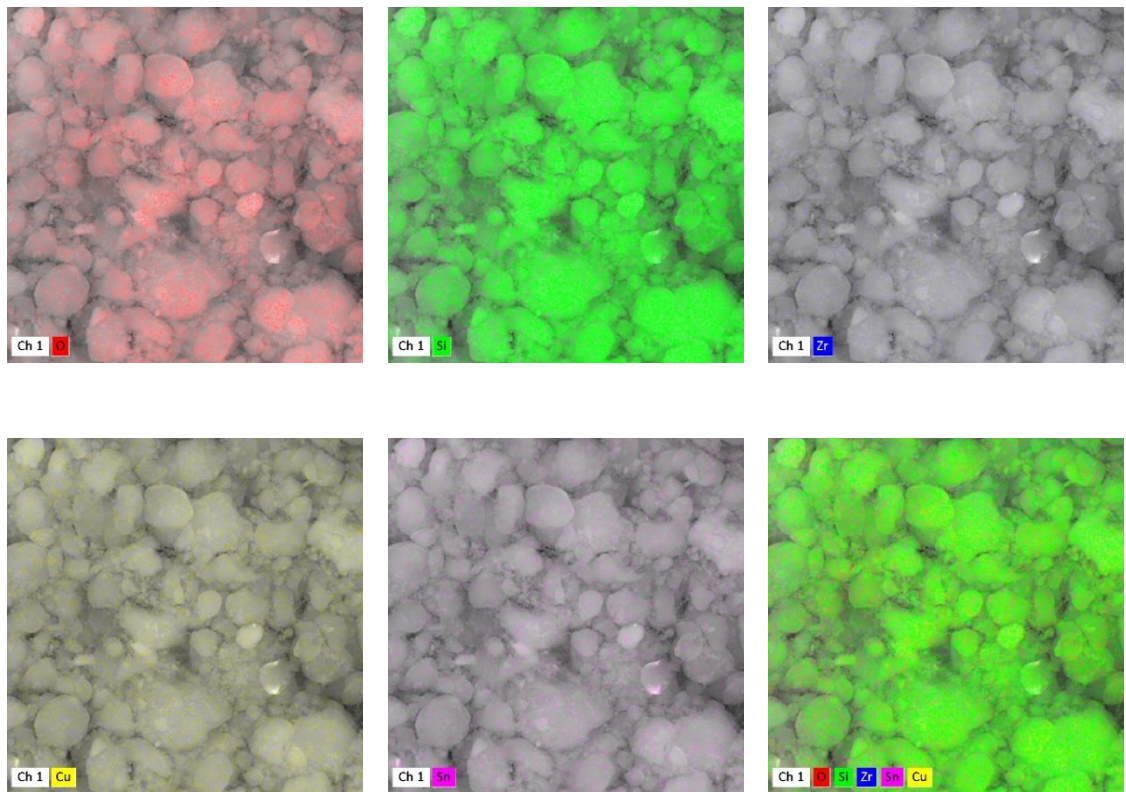


Figura A22. Análisis de mapeo SEM y espectro EDS de la muestra Cu/E10.

Publicaciones

1. J. Colmenares-Zerpa, R.J. Chimentão, F. Gispert-Guirado, A.F. Peixoto, J. Llorca, Preparation of SBA-15 and Zr-SBA-15 materials by direct-synthesis and pH-adjustment methods. *Materials Letters* 301 (2021) 130326, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130326>
2. Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, A.F. Peixoto, D.S.A. Silva, J.A. Silva, F. Gispert-Guirado, J.Llorca, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão, High zirconium loads in Zr-SBA-15 mesoporous materials prepared by direct-synthesis and pH-adjusting approaches. *Journal of Solid State Chemistry* 312 (2022) 123296, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123296>
3. Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, Giancarlo González, J.L.G. Fierro, Andreia F. Peixoto, Anchalee Junkaew, Suwit Suthirakun, J.B.O. Santos, Monize Picinini, E.A. Urquieta-Gonzalez, Pussana Hirunsit, Ricardo J. Chimentão, Catalytic Valorization of Glycerol in the Absence of External Hydrogen: Effect of the Cu/ZrO₂ Catalyst Mass and Solvent. *Catal. Today*, 423 (2023) 114275, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114275>
4. Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, A.F. Peixoto, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, E.A. Urquieta-Gonzalez, D.S.A. Silva, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão, Turning glycerol to value-added chemicals in the absence of external hydrogen over copper catalysts supported on SBA-15-type materials containing zirconium. *Top. Catal.* (2023), <https://doi.org/10.1007/s11244-023-01879-4>

Congresos

1. J. Colmenares-Zerpa, R.J. Chimentão, A.F. Peixoto, J. Llorca, F. Gispert-Guirado, Direct synthesis and pH adjustment approaches to incorporate zirconium species in SBA-15 mesoporous silica. 2nd Advanced Materials Science World Congress, 14 al 15 de junio de 2021, Berlín.
2. Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, J.L.G. Fierro, Ricardo J. Chimentão, Deshidratación de glicerol sobre un catalizador Cu/ZrO₂: Efecto de la masa de catalizador. XXIII Congreso Venezolano de Catálisis, 1 al 3 de noviembre de 2021, Venezuela.
3. Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, Ricardo J. Chimentão, Deshidratación de glicerol sobre catalizadores de cobre soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15 con diferentes cargas de zirconio, XXVIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. 18 al 23 de septiembre de 2022, Brasil.
4. Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, A.F. Peixoto, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, R.J. Chimentão, Turning glycerol to value-added chemicals in the absence of external hydrogen over copper catalysts supported on SBA-15-type materials containing zirconium, 7th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, 20 al 22 de febrero de 2023, USA.
5. Julio Colmenares-Zerpa, Giancarlo Gonzalez, A.F. Peixoto, Monize Picinini, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão. Evaluación de condiciones de reacción para aumentar el rendimiento de ácido láctico en

la oxidación de hidroxiacetona sobre el catalizador Cu/ZrO₂, XII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, 15 al 17 de noviembre de 2023, Chile.

6. Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, A.F. Peixoto, F. Gispert-Guirado, D.S.A. Silva, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão, Efecto del método de incorporación de estaño en catalizadores de cobre soportados sobre materiales de ZrSBA-15 en la oxidación de hidroxiacetona, XXXIV Jornadas Chilenas de Química, 9 al 12 de enero de 2024, Chile.

7. Julio Colmenares-Zerpa, Giancarlo Gonzalez, A.F. Peixoto, Monize Picinini, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão, Evaluation of reaction conditions to enhance the lactic acid yield in the hydroxyacetone oxidation over the Cu/ZrO₂ catalyst, 8th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, 26 al 28 de febrero de 2024, USA.

Publicaciones y congresos en colaboración

- 1.** I. Lizana, J. Colmenares-Zerpa, G. Pecchi, R.J. Chimentão, E.J. Delgado, Conversion of glycerol to hydroxyacetone over SrTiO₃-type perovskite: A DFT study. Journal of King Saud University – Science 33(8) (2021) 101597, <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101597>
- 2.** J. Gajardo, J. Colmenares-Zerpa, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, J.B.O. Santos, J. Szanyi, D.S.A. Silva, J.A. Silva, E.A.U.-González, C. Sepulveda, M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, Incorporación de Al en la estructura de SBA-15: Rol del Al en la acidez. XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. 25 al 26 de noviembre de 2021, Chile.
- 3.** J. Gajardo, J. Colmenares-Zerpa, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, C. Sepúlveda, M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, Deshidratación del glicerol en catalizadores de Cu soportados en SBA-15 con distinta relación Si/Al. XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. 25 al 26 de noviembre de 2021, Chile.
- 4.** J. Gajardo, J. Colmenares-Zerpa, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, J.B.O. Santos, J. Szanyi, D.S.A. Silva, J.A. Silva, E.A.U.-Gonzalez, C. Sepulveda, M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, Glycerol dehydration over copper catalysts supported on SBA-15 with different Si/Al ratio. The 26th Canadian Symposium on Catalysis. 15 al 18 de mayo de 2022, Canadá.
- 5.** Julio Colmenares-Zerpa, Génesis Márquez, Ricardo José Chimentão, Analio Dugarte-Dugarte, José Miguel Delgado, Sergio Gonzalez-Cortés, Claudio Lugo, Freddy E. Imbert, Pedro Rodríguez-Sulbaran, Alkylation of

isobutane with trans-2-butene on hydrothermally prepared BEA-type zeolitic materials with different crystallization time. Fuel 332 (2023) 125988, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125988>

6. Jorge Gajardo, Julio Colmenares-Zerpa, A.F. Peixoto, D.S.A. Silva, J.A. Silva, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, J. Szanyi, C. Sepúlveda, M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material. J. Porous Mater. 30 (2023) 1687-1707, <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01453-z>