



Universidad de Concepción
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Efecto de promotores K y Sb en la cinética de oxidación de furfural a anhídrido maleico.

POR

Sebastián Andrés Riffo Gallardo

Memoria de Título presentada a la facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor guía:

Alejandro Karelovic Burotto

Profesora comisión:

Tatiana Bustamante Betancur

Marzo 2024

Concepción, Chile

© 2024 Sebastián Andrés Riffo Gallardo

© 2024 Sebastián Andrés Rifo Gallardo

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

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mi familia: papá, mamá, hermanos y hermana, gracias por estar ahí y apoyarme al máximo cada vez que me propuse hacer algo nuevo. Papá, gracias por enseñarme sobre disciplina y esfuerzo. Mamá, gracias por inculcarme el arte de la música como una vía de escape del alma en momentos difíciles. Hermano, gracias por acompañarme durante gran parte de este proceso, por dar tu tiempo al hogar, para que yo pudiera dedicarme a estudiar. Hermana, gracias por querer a la mamá como mujer y amiga, como los demás no podemos. Por último, hermanito chico, gracias por llegar al mundo de forma inesperada, para llenarnos de felicidad y amor.

Gracias al profesor Alejandro Karelovic, por su incansable disposición a la hora de coordinar reuniones y resolver las dudas que surgieron al elaborar esta memoria de título. Gracias por el trato que les da a los estudiantes y la cercanía que ofrece.

Gracias a cada uno de los miembros del laboratorio CarboCat, desde quienes me ayudaron a realizar todo lo relacionado a lo experimental, hasta los alumnos y profesores con los que pude compartir un café, juntos hicieron que ir al laboratorio no solo fuera una tarea, sino que una instancia para compartir y conversar.

A mis amigos, que me acompañaron estos seis años y me regalaron momentos inolvidables que guardaré eternamente en mi memoria, gracias por estar ahí para mí aún cuando yo, por no ser muy sociable, no estuve.

A mi pareja y amor, Pamela, que me enseñó a apreciar más la vida y los pequeños momentos, quien me motivó a cuidar y velar por mi mente, para hacerme un bien a mí, a ella y a todos los que amo. Por enseñarme que esperar tiburones en el bosque no siempre es algo malo y por mostrarme que el amor es más hermoso de lo que alguna vez creí y por amarme cuando no podía amarme a mí mismo. Te volviste indispensable e irremplazable, infinitas gracias. Te amo mucho, te amo siempre.

Finalmente y quizás de forma poco ortodoxa, gracias a mi persona, por no bajar los brazos cuando la vida, en conjunto con la salud, decidieron jugarme una mala pasada. Por no perder en la batalla contra mí mismo y por levantarme cuando el panorama era desolador y parecía no haber salida ni solución.

Familia, amigos, profesores, amor mio... Estoy aquí gracias a ustedes. Gracias por este momento de mi vida.

Resumen

El desafío actual de detener el cambio climático ha generado la necesidad urgente de reducir el uso de recursos fósiles en la síntesis de intermediarios químicos. El anhídrido maleico, ampliamente utilizado en la química industrial, actualmente se produce a partir de recursos no renovables como el benceno y el n-butano. Sin embargo, se están explorando técnicas que emplean recursos renovables, específicamente el furfural, que puede ser obtenido a partir de biomasa lignocelulósica, para su producción. Catalizadores de vanadio soportado y promovidos con diversos elementos han sido estudiados para la reacción de oxidación selectiva de furfural hacia anhídrido maleico en fase gaseosa.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de *K* y/o *Sb* como promotores en la actividad, selectividad, rendimientos y conversión de catalizadores de V_2O_5/TiO_2 utilizados para la oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico, para ello se caracterizaron las propiedades químicas y estructurales de los mismos a través análisis *BET*, *TPR*, *XRD* y *SEM-EDS*. Se comparó la influencia de *K* y/o *Sb* en el desempeño catalítico de los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 y se sugirieron las posibles razones fisicoquímicas detrás su comportamiento. Se sintetizaron catalizadores de V_2O_5/TiO_2 con cargas máscas de 0,1 y 0,4% de *K* y *Sb* y un catalizador con 0,28 y 0,86% de *K* y *Sb* respectivamente. Se realizaron pruebas cinéticas en un reactor de lecho fijo, variando la temperatura, a flujo volumétrico de 60 *ml/min* y razón de $O_2/Fur = 20$ constantes.

Mediante caracterizaciones, se determinó que la estructura de los catalizadores se ve principalmente influenciada por el soporte, las cargas máscas fueron las esperadas y la distribución de los promotores fue la óptima. Se observó que los promotores afectan las propiedades redox de los catalizadores: *Sb* aumenta el consumo de H_2 mientras que *K* lo disminuye. La adición de *Sb* benefició a la reacción, siendo el catalizador con 0,4% en *Sb* el que exhibió el mejor comportamiento, con una selectividad hacia anhídrido maleico del 49%. Los catalizadores con peor desempeño fueron los catalizadores con 0,4% en potasio y el catalizador con ambos promotores, mostrando selectividades nulas hacia anhídrido maleico.

Se concluyó que *Sb* posee efectos promotores para la reacción de oxidación parcial del furfural hacia anhídrido maleico, debido a su rol como donador de oxígeno, aislamiento de sitios, formación de especies selectivas hacia *AM* y disminución en la acidez de la superficie. Mientras que *K* induce efectos adversos, favoreciendo productos de combustión gracias a la formación de sitios inactivos. Adicionalmente, se recomendaron caracterizaciones adicionales para determinar con mayor exactitud los efectos químicos de la adición de promotores a catalizadores de V_2O_5/TiO_2 .

Abstract

Stopping climate change is one of the challenges we face today, such challenge has generated the urgent need to reduce the use of fossil fuels in the synthesis of chemical intermediates. Maleic anhydride, a widely used compound in the chemical industry, is nowadays produced from benzene and n-butane, both non-renewable resources. Nevertheless, there has been investigation into certain techniques that utilize renewable resources, such as furfural for its production. Supported vanadium catalysts promoted with certain elements have been studied for the gas-phase partial oxidation of furfural to maleic anhydride.

In this study, the objective was to analyze the effects on activity, selectivity, yields, and conversion in V_2O_5/TiO_2 catalysts with K and/or Sb as promoters used in the gas-phase partial oxidation of furfural to maleic anhydride. Chemical and structural properties were characterized using BET , TPR , XRD , and $SEM - EDS$. The influence of K and/or Sb on the catalytic performance of V_2O_5/TiO_2 catalysts was compared, and possible physicochemical reasons behind the behavior of catalysts promoted with K and/or Sb at mass loadings of 0.1-0.86% were suggested. V_2O_5/TiO_2 catalysts with 0.1 and 0.4 wt% of K or Sb were prepared, as well as a sample containing 0.28 and 0.85 wt% of K and Sb , respectively. Kinetic evaluations were carried out using a fixed-bed reactor at various temperatures, maintaining a constant volumetric flow of 60 ml/min and an O_2/fur ratio of 20.

Through characterizations, it was determined that the catalyst structure was mainly influenced by the support. The loadings turned out as expected, and the distribution of promoters was even. It was observed that promoters affect the redox properties of the samples: Sb increases H_2 consumption while K decreases it. Sb addition was beneficial to the reaction. Specifically, catalysts with 0.4wt% Sb exhibited the best catalytic performance, achieving selectivities of 48.84% for maleic anhydride, whereas catalysts with 0.4wt% K and the one containing both Sb and K showed the least catalytic activity, with selectivity values equal to zero for maleic anhydride.

It was concluded that Sb has a promoting effect on the gas-phase partial oxidation of furfural to maleic anhydride due to its diverse effects on active species, while K showed counterproductive effects, favoring combustion products due to the formation of inactive sites. Additional characterizations were proposed to precisely determine the chemical effects of promoter addition on V_2O_5/TiO_2 catalysts.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. Marco teórico	5
3.1. Reacción de oxidación parcial de furfural	5
3.2. Catalizadores de vanadio en la oxidación de furfural	6
3.3. Promotores en la oxidación parcial del furfural	7
3.4. Mecanismo de reacción	8
3.5. Caracterización de catalizadores	10
3.5.1. Área superficial específica: Método <i>BET</i>	10
3.5.2. Reducción a temperatura programada (<i>H₂-TPR</i>)	11
3.5.3. Difracción de rayos X (<i>XRD</i>)	11
3.5.4. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (<i>SEM-EDS</i>)	12
4. Metodología	13
4.1. Síntesis de catalizadores	13
4.1.1. Método de impregnación húmeda (promoción con <i>K</i>)	13
4.1.2. Método de impregnación secuencial (promoción con <i>Sb</i> y <i>K/Sb</i>)	14
4.2. Caracterización de catalizadores	15
4.2.1. Área superficial específica: Método <i>BET</i>	15
4.2.2. Reducción a Temperatura Programada (<i>H₂-TPR</i>)	15
4.2.3. Difracción de rayos X (<i>XRD</i>)	16
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (<i>SEM-EDS</i>)	16
4.3. Ensayos catalíticos en reactor	16
5. Resultados y discusión	18
5.1. Caracterización	18

5.1.1.	Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (<i>SEM-EDS</i>)	18
5.1.2.	Área <i>BET</i>	20
5.1.3.	Difracción de rayos X (<i>XRD</i>)	21
5.1.4.	Reducción a temperatura programada (<i>TPR</i>)	23
5.2.	Ensayos catalíticos	26
5.2.1.	Estabilidad de catalizadores	26
5.2.2.	Efecto de la temperatura en actividad catalítica	27
5.2.3.	Variación de tiempo de residencia para V_2O_5/TiO_2	31
5.3.	Adición de promotores	33
5.3.1.	Efecto de la promoción con <i>Sb</i>	33
5.3.2.	Efecto de la promoción con <i>K</i>	35
6.	Conclusiones	39
7.	Recomendaciones	40
8.	Referencias	41
9.	Anexos	44
9.1.	Detalle de gases y calibraciones controladores de flujo	44
9.2.	Pruebas previas a ensayos catalíticos	46
9.3.	Calibración <i>TPR</i>	47
9.4.	Equilibrio termodinámico en saturador y cálculo de flujos de cada componente .	49
9.5.	Compilación calibraciones cromatógrafo de gases	52
9.6.	Expresiones para el tratamiento de datos catalíticos	55
9.7.	Balance de carbono en el sistema	57
9.8.	Resultados <i>SEM – EDS</i>	59
9.9.	Compilado de análisis <i>SEM-EDS</i> con figuras enfocadas	77
9.10.	Resumen de resultados cinéticos	78
9.11.	Propiedades superficiales de los catalizadores obtenidas a partir de <i>BET</i> y <i>SEM-EDS</i>	79
9.12.	Gráficos de estabilidad de los catalizadores y valores del estado estacionario . . .	81
9.13.	STY's para productos de combustión	82
9.14.	Figuras efecto de la adición de K y Sb	83

Índice de figuras

3.1. Ruta de reacción propuesta para la oxidación de furfural hacia anhídrido maleico.	9
3.2. Variación en la energía de activación de acuerdo con el rango de temperaturas. .	9
4.1. Diagrama esquemático del sistema de reacción: (a) Sistema de reacción para la oxidación de oxidación parcial de furfural y (b) Programa de temperaturas utilizado en la reacción.	16
5.1. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>VTi</i> . .	19
5.2. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>K(0,4)–VTi</i>	19
5.3. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>Sb(0,4)–VTi</i>	19
5.4. Isotermas de adsorción-desorción para los catalizadores: (a) <i>TiO₂</i> , (b) <i>VTi</i> , (c) <i>K(0,1) – VTi</i>	21
5.5. Comparación análisis <i>XRD</i> para catalizadores de <i>V₂O₅</i> y <i>V₂O₅</i> con diferentes cargas de <i>Sb</i> y/o <i>K</i> . En negro: Patrón de <i>TiO₂</i> de la base de datos RRUFF como referencia.	22
5.6. Perfiles <i>TPR</i> de catalizadores de <i>V₂O₅/TiO₂</i> con (a) diferentes cargas de <i>K</i> y (b) diferentes cargas de <i>Sb</i>	23
5.7. Concentración volumétrica del flujo a la salida del reactor para las diferentes temperaturas experimentadas por el catalizador: (a) <i>VTi</i> , (b) <i>K(0,1) – VTi</i> . .	26
5.8. Efecto de la temperatura en conversión de furfural, rendimientos hacia <i>AM</i> , <i>CO</i> y <i>CO₂</i> para los catalizadores:(a) <i>VTi</i> , (b) <i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	27
5.9. Efecto de la temperatura en conversión de furfural, rendimientos hacia <i>AM</i> , <i>CO</i> y <i>CO₂</i> para los catalizadores: (a) <i>Sb(0,1) – VTi</i> , (b) <i>Sb(0,4) – VTi</i>	28
5.10. Efecto de la temperatura en conversión de furfural, rendimientos hacia <i>AM</i> , <i>CO</i> y <i>CO₂</i> para los catalizadores: (a) <i>K(0,1) – VTi</i> , (b) <i>K(0,4) – VTi</i>	29
5.11. Comparación de efecto de la temperatura de reacción sobre el <i>STY</i> normalizado por contenido de vanadio teórico, con flujo total=60ml/min y $P_{O_2}/P_{Fur} = 20$ para (a) 150mg de catalizadores de <i>V₂O₅/TiO₂</i> promovidos con <i>K</i> y/o <i>Sb</i> (b) 40mg de catalizadores de <i>V₂O₅/ZrO₂</i> y <i>V₂O₅/γAl₂O₂</i> promovidos con <i>NiO</i> o <i>CuO</i> ($CuO = 0,49\% p/p$; $NiO = 0,46\% p/p$ para <i>V₂O₅/ZrO₂</i> y $CuO = 1,40\% p/p$; $NiO = 1,31\% p/p$ para <i>V₂O₅/γAl₂O₂</i>)	30

5.12. Efecto de W/F sobre conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a diferentes temperaturas: (a) 350°C, (b) 335°C, (c) 320°C, (d) 305°C.	31
5.13. Arrhenius plot para el catalizador VTi con $W/F = 0,66$	32
5.14. Efecto de la carga másica de Sb sobre la conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a temperaturas de: (a) 350°C, (b) 305°C.	33
5.15. Efecto de la carga másica de K sobre la conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a temperaturas de: (a) 350°C, (b) 305°C.	36
9.1. Curva de calibración MFC-23.	45
9.2. Curva de calibración MFC-01.	45
9.3. Curva de calibración MFC-101.	45
9.4. Programa de temperaturas para la prueba 1.	46
9.5. Curva de calibración 1.	47
9.6. Curva de calibración 2.	48
9.7. Curvas de calibración para furfural, AM , CO y CO_2 obtenidas por Lagos.	52
9.8. Curvas de calibración para furfural, CO y CO_2 obtenidas por Vargas	53
9.9. Curva de calibración para furfural obtenida para el presente trabajo.	54
9.10. Imágenes SEM para el catalizador $K(0,1) - VTi$	59
9.11. Imágenes SEM para el catalizador $K(0,4) - VTi$	60
9.12. Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,1) - VTi$	61
9.13. Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,4) - VTi$	62
9.14. Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$	63
9.15. Imágenes SEM para el catalizador VTi	64
9.16. Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,1) - VTi$ (Prueba 2).	65
9.17. Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $K(0,1) - VTi$	66
9.18. Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $Sb(0,1) - VTi$	67
9.19. Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $K(0,4) - VTi$	68
9.20. Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $Sb(0,4) - VTi$	69
9.21. Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$	70

9.22. Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador <i>VTi</i>	72
9.23. Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador <i>Sb(0,1) – VTi</i> (Prueba 2).	74
9.24. Segundo mapeo elemental para el catalizador <i>VTi</i>	74
9.25. Segundo mapeo para el catalizador <i>Sb – V₂O₅/TiO₂</i> (0,1 %).	75
9.26. Tercer mapeo elemental para el catalizador <i>Sb – V₂O₅/TiO₂</i> (0,1 %).	76
9.27. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>VTi</i>	77
9.28. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>K(0,1) – VTi</i>	77
9.29. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>K(0,4) – VTi</i>	77
9.30. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	77
9.31. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>Sb(0,1) – VTi</i>	77
9.32. Imágenes <i>SEM</i> , mapeo de elementos y espectro <i>EDS</i> para el catalizador <i>Sb(0,4) – VTi</i>	77
9.33. Isotermas de adsorción-desorción para los catalizadores: (a) <i>TiO₂</i> , (b) <i>VTi</i> , (c) <i>K(0,1) – VTi</i> , (d) <i>K(0,4) – VTi</i> , (e) <i>Sb(0,1) – VTi</i> , (f) <i>Sb(0,4) – VTi</i> , (g) <i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	79
9.34. Distribución de tamaño de partícula del soporte, para cada uno de los catalizadores obtenida a partir de la medición de partículas en imágenes <i>SEM</i> usando el software <i>ImageJ</i>	80
9.35. Concentración de cada componente a lo largo del tiempo para los catalizadores: (a) <i>VTi</i> , (b) <i>K(0,1) – VTi</i> , (c) <i>K(0,4) – VTi</i> , (d) <i>Sb(0,1) – VTi</i> , (e) <i>Sb(0,4) – VTi</i> , (f) <i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	81
9.36. Concentración de cada componente a lo largo del tiempo para los catalizadores: (a) <i>VTi</i> , (b) <i>K(0,1) – VTi</i> , (c) <i>K(0,4) – VTi</i> , (d) <i>Sb(0,1) – VTi</i> , (e) <i>Sb(0,4) – VTi</i> , (f) <i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	82
9.37. Concentración de cada componente a lo largo del tiempo para los catalizadores: (a) <i>VTi</i> , (b) <i>K(0,1) – VTi</i> , (c) <i>K(0,4) – VTi</i> , (d) <i>Sb(0,1) – VTi</i> , (e) <i>Sb(0,4) – VTi</i> , (f) <i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	82

- 9.38. Efecto de la carga másica de Sb sobre la conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a temperaturas de: (a) $350^\circ C$, (b) $335^\circ C$, (b) $320^\circ C$ y (b) $305^\circ C$. 83
- 9.39. Efecto de la carga másica de K sobre la conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a temperaturas de: (a) $350^\circ C$, (b) $335^\circ C$, (b) $320^\circ C$ y (b) $305^\circ C$. 84

Índice de tablas

4.1. Composición de peso y razones molares promotor/vanadio para los catalizadores preparados.	15
5.1. Diámetros de partícula del soporte TiO_2 calculados a partir de análisis XRD y SEM	22
5.2. Consumo de H_2 para cada catalizador a partir de experimentos TPR	25
9.1. Composición de gases utilizados en los experimentos catalíticos.	44
9.2. Calibración controlador MFC-23 ($N_{2,carr}$, Kofloc D8500).	44
9.3. Calibración controlador MFC-01 ($N_{2,sat}$, Kofloc D8500).	44
9.4. Calibración controlador MFC-101 (Aire sintético, Kofloc D8700).	44
9.5. Experimentos de calibración con CuO con atenuación 32.	47
9.6. Experimentos de calibración con CuO con atenuación 32, con datos actualizados al cambio de posición del equipo.	48
9.7. Balance de carbono para el catalizador VTi	57
9.8. Balance de carbono para el catalizador $Sb(0,1) - VTi$	57
9.9. Balance de carbono para el catalizador $Sb(0,4) - VTi$	57
9.10. Balance de carbono para el catalizador $K(0,1) - VTi$	57
9.11. Balance de carbono para el catalizador $K(0,4) - VTi$	58
9.12. Balance de carbono para el catalizador $K - Sb - V_2O_5/TiO_2$ (0,1%)	58
9.13. Rendimientos hacia AM para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.	78
9.14. Rendimientos hacia CO_2 para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.	78
9.15. Rendimientos hacia CO para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.	78
9.16. Selectividad hacia AM para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.	78
9.17. Propiedades superficiales para cada uno de los catalizadores, incluido su soporte.	79
9.18. Variación entre ambas condiciones de $350^\circ C$ para cada catalizador en función de la conversión de furfural.	81

1. Introducción

Uno de los desafíos más importantes de los últimos años, sobre todo en los países en vías de desarrollo, es el de frenar el cambio climático provocado por calentamiento global, como consecuencia de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). El aumento indiscriminado de las emisiones de estos gases ha provocado, entre otros, aumento en las temperaturas a nivel global, cambios en la frecuencia de las lluvias, calentamiento global y efectos nocivos en la salud de la población. Debido a esto, muchas partes del mundo han experimentado sequías que han provocado que sus terrenos ya no sean viables para la agricultura [1]. Entre los principales GEI se encuentran el CO_2 y el CH_4 , cuya principal fuente de emisión es la quema de combustibles fósiles para la generación de energía y electricidad [2].

La creciente preocupación por el suministro de energía y los problemas ambientales ha llevado a la investigación de nuevas alternativas para el suministro sostenible de combustibles y productos químicos [3]. Una de las estrategias para la disminución de los GEI es la migración de una economía basada en el uso de recursos fósiles, hacia una bioeconomía [4], que reduzca el uso de los mismos, tanto para la producción de energía como para la producción de componentes básicos presentes en amplias gamas de materiales. Estos componentes son la base para materiales como plásticos, resinas, fibras sintéticas, lubricantes, geles, entre otros [5]. Algunos de los componentes básicos más utilizados son el etileno, propileno, benceno, entre otros. Sin embargo, la producción de la mayoría de estos involucra combustibles fósiles. En el caso del etileno, cuyo consumo ascendió a las 150 millones de toneladas por año en 2017, es producido principalmente a través del craqueo a vapor de etano y nafta. La alta endotermicidad de las reacciones de craqueo, así como los complejos esquemas de separación criogénica, hacen que estos procesos sean muy intensivos en energía y carbono, emitiendo entre 1 y 2 toneladas de CO_2 por cada tonelada de etileno producida, dependiendo de la materia prima [6].

Otro componente básico utilizado a escala mundial es el anhídrido maleico. Este compuesto es un intermediario químico versátil con aplicaciones en diversos campos de la química industrial, principalmente en la síntesis de otros productos químicos como los ácidos fumárico y tartárico, ciertos productos químicos agrícolas (por ejemplo, hidrazida maleica o malatión), lubricantes, agentes tensoactivos, resinas en diferentes productos, intermedios de colorantes, productos farmacéuticos, etc. [7]. La forma actual de producir anhídrido maleico en la industria es a través de la oxidación en fase gas de benceno y/o n-butano, siendo la última de estas la más predominante en la industria, ya que el benceno es demasiado caro, además de cancerígeno y produce

grandes cantidades de dióxido de carbono dada la pérdida de dos de sus átomos de carbono en el proceso de oxidación [8]. En cualquier caso, ambas materias primas califican como recursos no renovables.

En los últimos años, ha aumentado la evaluación de diversas fuentes de energía renovable, destacándose la biomasa. Esta fuente es económica, fácilmente accesible y considerada neutra en su huella de carbono, lo que significa que su uso no agrega emisiones a la atmósfera. La biomasa lignocelulósica, compuesta por residuos forestales, agrícolas y sólidos municipales, es una opción ideal para la producción de materiales y energía sin competir con cultivos alimentarios. El interés global en la biorrefinería, transformando biomasa no alimentaria en productos valiosos, está en constante crecimiento. La biomasa lignocelulósica se puede utilizar de manera eficiente para sintetizar diversos productos de alto valor añadido, para promover una economía verde y reducir la dependencia de las refinerías petroquímicas, uno de estos productos es el furfural [9].

El furfural (*FUR*), un aldehído aromático que posee una estructura en anillo cuya fórmula química es $C_5H_4O_2$, puede ser obtenido a partir de residuos lignocelulósicos. Este compuesto muestra propiedades interesantes como materia prima para la producción de productos utilizados en campos como la farmacéutica, plásticos, pesticidas, refinación de petróleo y síntesis orgánica [10]. Asimismo, posee propiedades que hacen que su biodegradabilidad en el ambiente, en caso de liberación a los suelos, sea rápida debido a que no se concentra bajo condiciones aeróbicas ni condiciones anaeróbicas. Así mismo, no se concentraría en seres vivos tanto en los océanos como en la vida silvestre, ya que se elimina rápidamente ante casos de inhalación y exposiciones orales [11]. El furfural puede ser utilizado como base para la síntesis de otros compuestos químicos, por lo que es considerado como una molécula plataforma. Este tipo de moléculas poseen la capacidad de ser transformadas en una amplia variedad de productos, convirtiéndolas en una opción atractiva para la producción de productos químicos de alto valor agregado. Gracias a esto, el furfural es utilizado para la producción de biocombustibles, productos bioquímicos, biopolímeros, entre otros. Uno los productos que pueden obtenerse a partir de esta molécula es el anhídrido maleico.

Se han desarrollado varios sistemas para la conversión de furfural a anhídrido maleico, los cuales generalmente utilizan peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular como oxidantes. Los catalizadores utilizados en sistemas de fase líquida suelen tener ciertas desventajas. Los catalizadores homogéneos utilizados para esta reacción exhiben selectividades menores al 50 %, las cuales son extremadamente bajas, mientras que los heterogéneos presentan altas selectividades, pero baja

estabilidad, dada la lixiviación de metales durante la reacción. En contraste con lo anterior, se han estudiado sistemas de producción de anhídrido maleico a partir de furfural en fase gaseosa, ya que esta presenta ventajas frente a la fase líquida, como temperaturas de operación más altas, aislamiento de productos más fácil y la posibilidad de reutilizar el catalizador, pues en estos sistemas no ocurre la lixiviación [12]. Por tanto, en un contexto en donde se desea aumentar la producción de componentes básicos de la industria a partir de materias primas renovables, se hace necesaria la investigación de catalizadores más estables y que mejoren las selectividades en la producción de anhídrido maleico a partir de furfural.

Los catalizadores vanadio han demostrado ser eficaces para la oxidación selectiva parcial de alcanos ligeros en fase gaseosa, destacando por su costo razonable y bajo impacto ambiental. Entre ellos, los catalizadores de vanadio soportados han sido extensamente investigados, buscando mejorar su eficiencia y actividad en la oxidación selectiva de alcanos. En consecuencia, se ha demostrado que el vanadio en el estado de oxidación 5^+ es necesario para la oxidación de alcanos [13]. Por otra parte, en el ámbito de los promotores, Eversfield et al. [14] estudiaron la oxidación selectiva de *o*-xileno a anhídrido ftálico en catalizadores de óxido de vanadio soportados en TiO_2 promovidos con tungsteno, antimonio, potasio y estaño. De entre los cuales, *K* es el promotor más eficiente porque proporciona las mayores actividades y selectividades.

Recientemente, Wellman et al. [15] investigaron efecto de los promotores *Cs* y *Sb* en las vías de oxidación del *o*-xileno a anhídrido ftálico. El descubrimiento más notable reveló que, por debajo de $360^\circ C$, el paso determinante de la velocidad es la primera abstracción de hidrógeno de los grupos metilo del xileno; mientras que por encima de esa temperatura es la reoxidación de las especies activas de vanadio. Además, encontraron que el efecto promotor de Sb^{4+} está relacionado con un aumento en la disponibilidad de oxígeno a altas temperaturas para la reoxidación de los sitios de V mientras que el efecto de Cs^+ potencia la reoxidación de los sitios de vanadio y aumenta la proporción de oxígeno nucleofílico respecto al oxígeno electrofílico en la superficie.

Tomando en cuenta los antecedentes mostrados, es tentativo estudiar el efecto de promotores en la reacción de furfural a anhídrido maleico, dada la similitud de este producto y el anhídrido ftálico, específicamente con promotores de costo razonable. Es así que el presente trabajo se fundamenta en los hallazgos recientes ya expuestos y evalúa el efecto de promotores *K* y *Sb* en la cinética de oxidación de furfural a anhídrido maleico sobre catalizadores de V_2O_5 soportados en TiO_2 , con contenido de 1,42 % de V y razones molares de promotor/vanadio entre 0,06 y 0,75.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Analizar el efecto de K y/o Sb como promotores en la actividad, selectividad, rendimientos y conversión de catalizadores de V_2O_5/TiO_2 utilizados para la oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar las propiedades químicas y estructurales de los catalizadores V_2O_5/TiO_2 con diferentes cargas de K y/o Sb , a través de fisisorción de N_2 (BET), reducción de temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido ($SEM - EDS$).
- Comparar la influencia de K y/o Sb en el desempeño catalítico de los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 .
- Sugerir las posibles razones fisicoquímicas detrás del comportamiento de los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 promovidos con K y/o Sb en cargas máxicas de 0,1-0,86 %.

3. Marco teórico

3.1. Reacción de oxidación parcial de furfural

La producción actual de anhídrido maleico se realiza mediante la oxidación en fase gaseosa del n-butano o el benceno [8]. Además, investigaciones han demostrado la posibilidad de obtener anhídrido maleico a partir de hidroximetilfurfural (HMF), un componente que se puede extraer de la biomasa [16].

Aunque el rendimiento de anhídrido maleico a partir de *HMF* puro es satisfactorio, los complicados procesos de aislamiento y purificación durante la síntesis de *HMF* y además, su alto valor limitan la viabilidad de la producción a gran escala de *AM*. Por otro lado, el furfural, que posee una estructura de anillo furano similar al *HMF*, se plantea como un precursor alternativo para la síntesis de *AM* [17]. Además, el furfural puede obtenerse a partir de diversas materias primas presentes en la biomasa lignocelulósica [9]. es por ello que el furfural es considerado una mejor materia prima que el *HMF* para la síntesis de anhídrido maleico a partir de biomasa.

Se han investigado diversos sistemas catalíticos para producir anhídrido maleico a partir de furfural. Entre los sistemas más estudiados se encuentran los sistemas en fase líquida y los sistemas en fase gaseosa. Por un lado, los sistemas en fase líquida logran altos rendimientos en condiciones favorables, pero enfrentan desafíos en términos de separación, impacto ambiental y, en particular, la reutilización de catalizadores. Además, un inconveniente significativo de los óxidos de metales de transición, como los óxidos de *V*, *Mo* y *Ti*, es su inestabilidad en sistemas de reacción líquida debido a la lixiviación de especies metálicas activas [18].

Por otra parte, ha habido poca investigación en los sistemas catalíticos en fase gaseosa, y los estudios existentes han arrojado resultados con bajas selectividades. En los casos en los que se han alcanzado selectividades más elevadas, estas se lograron con concentraciones bajas en la alimentación, lo que ha limitado la producción a volúmenes reducidos [17].

Debido a lo expuesto, resulta atractivo investigar sistemas catalíticos en fase gaseosa para la conversión de furfural a anhídrido maleico. Un aspecto crucial en estos sistemas es el tipo de catalizador utilizado. Por ende, se abordará en la siguiente sección el papel de los catalizadores en las reacciones de oxidación, con especial énfasis en las reacciones de oxidación del furfural.

3.2. Catalizadores de vanadio en la oxidación de furfural

Los catalizadores de vanadio son extensamente utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación. Los más usados corresponden a catalizadores de *VPO* y catalizadores de V_2O_5 soportados. En este contexto, Andrushkevich et al. [19] llevaron a cabo una investigación sobre la oxidación selectiva del etanol utilizando catalizadores de vanadio. En particular, se centraron en analizar cómo el soporte afecta esta reacción y evaluaron varios tipos de soportes, incluyendo SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , y TiO_2 .

Concluyeron que el soporte tiene un impacto significativo en la actividad y la distribución de las especies de vanadio. En los casos de SiO_2 y Al_2O_3 , observaron la formación de cristales de V_2O_5 , los cuales demostraron ser poco activos y exhibieron selectividad exclusiva hacia el acetaldehído. En cambio con TiO_2 y ZrO_2 se formaron estructuras de vanadio superficiales tanto monoméricas como poliméricas. En un rango de temperaturas entre 110 y 150°C, se encontraron altas actividades a favor del acetaldehído. Sin embargo, a 200°C, el mismo catalizador demostró ser eficaz en la oxidación del etanol a ácido acético, con una selectividad del 65%.

Teniendo en cuenta su rol en reacciones de oxidación, los catalizadores de vanadio han sido utilizados constantemente en la reacción de oxidación parcial de furfural. Por su parte, Li et al. [12] estudiaron la oxidación de furfural a anhídrido maleico en fase gaseosa sobre catalizadores de *VPO* en placa (VPO_{HT}). Encontrando que este tenía un plano cristalino preferencialmente expuesto y que este presentaba una actividad, selectividad y estabilidad drásticamente mejoradas en comparación con los catalizadores *VPO* convencionales y otros sistemas catalíticos. A 360°C con aire como oxidante, se obtuvo un rendimiento de *AM* de aproximadamente el 90% con un 10% vol. de furfural en la alimentación, un valor de concentración de furfural mucho más alto que los informados para otros sistemas catalíticos (< 2% vol.). El catalizador mostró una buena estabilidad a largo plazo y no hubo disminución en la actividad o selectividad para el *AM* durante 25 h.

Por otro lado, Fagúndez et al. [20] analizaron las condiciones para detener la desactivación del catalizador debido a la deposición de maleatos y resinas en su superficie. La regeneración completa se logra al quemar estos depósitos a 773K. Se demostró que si el contacto primario ocurre a temperaturas en las que la conversión del furfural es baja y luego la temperatura se incrementa de manera gradual, se produce deposición de maleatos y resinas, lo que se traduce en una rápida desactivación del catalizador. El aumento de la temperatura no elimina los depósitos, sino que acelera la deposición. Bajo este protocolo, el rendimiento de *AM* nunca superó el 30. En

contraste, si el catalizador entra en contacto primero con la mezcla de reacción a un alto potencial oxidante, la velocidad de deposición de maleatos y resinas es mucho más lenta, al igual que la desactivación, y el catalizador puede mostrar un rendimiento mayor de *AM* durante un período de tiempo más largo. Particularmente, encontraron que al poner en contacto el catalizador a $573K$ con una mezcla de 1 % en volumen de furfural y 20 % en volumen de O_2 , el rendimiento de anhídrido maleico fue inicialmente cercano al 75 % y superó el 60 % después de 15h.

Finalmente, Santander et al. [13] Estudiaron la influencia del soporte en la reacción de oxidación de *FUR* hacia *AM* en catalizadores de vanadio. Analizando soportes de SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 , se encontraron diferencias significativas sus comportamientos: los catalizadores en ZrO_2 y TiO_2 tenían alta reactividad, terminando en una reacción completa. Se logró demostrar que, al disminuir el potencial de oxidación de la fase gaseosa, el rendimiento hacia *AM* aumentó de casi cero ($O_2/FUR = 20$ y $320^\circ C$) a aproximadamente un 30 % ($O_2/FUR = 2,5$ y $280^\circ C$) para los catalizadores de ZrO_2 y TiO_2 . En los catalizadores de V_2O_5/SiO_2 y $V_2O_5/\gamma - Al_2O_3$, el rendimiento de *AM* aumenta de forma constante con la densidad superficial de *V* hasta 8 y 15 $at V/nm^2$. A cargas de *V* más altas, los rendimientos de *AM* disminuyen debido a reacciones consecutivas que descomponen el *AM*. Concluyendo que en los soportes inertes a la oxidación, como Al_2O_3 y el SiO_2 , la actividad está gobernada por la dispersión de las especies de vanadio, mientras que para ZrO_2 y TiO_2 , la mayor reactividad observada sugiere que estos soportes están participando en el ciclo catalítico.

3.3. Promotores en la oxidación parcial del furfural

Los promotores son especies que mejoran el efecto de los catalizadores y se dividen en dos clases: promotores estructurales, que ayudan a estabilizar ciertas estructuras superficiales del catalizador o a prevenir sinterización. Estos no participan en la reacción catalítica en sí y no tienen interacción con las especies reactivas. Los promotores químicos, en contraste, influyen en las especies reactivas en la superficie del catalizador [21, 22]. Se ha investigado la influencia de la concentración, la temperatura y otras condiciones de reacción en los catalizadores de V_2O_5 . Los promotores y su adición selectiva han llevado a la modificación de estas variables de interés.

Eversfield et al. [23] se inspiraron en descubrimientos relacionados con impurezas comunes en los catalizadores de vanadio, en particular *K* y *P*, y su influencia en el comportamiento catalítico. Llevaron a cabo investigaciones destinadas a analizar la estructura y las propiedades fisicoquímicas de sistemas de $V/Ti/O$ dopados con *K* a diferentes cargas, y cómo ello afecta a la oxidación selectiva de o-xileno hacia anhídrido ftálico.

Descubrieron que la incorporación de K en los catalizadores $V/Ti/O$ afecta la estructura de las especies de V en la superficie de los catalizadores. Notaron que se forma KVO_3 cristalino con una carga de $\approx 3\%$ p/p de K . Por otro lado, a una razón molar $K/V = 1$, las especies poliméricas de metavanadato desaparecen, y no se observa cambio de fase de anatasa a rutilo, pero sí se acelera a cargas bajas (0,03 y 0,21 % p/p).

Mediante estudios TPR , observaron que las especies dopadas con K se reducen a temperaturas más elevadas. Una baja adición de potasio (0,03 % p/p) muestra un efecto apenas detectable en las propiedades catalíticas de $V/Ti/O$. A razones molares $K/V = 1$ no se observa actividad catalítica debido a la transformación de las especies monoméricas responsables de la oxidación en especies de KVO_3 . Con 0.21 % p/p de K , la oxidación selectiva de o-xileno muestra una disminución en la selectividad de ftalida y CO_x (productos no deseados), así como un aumento en la selectividad de anhídrido ftálico. Motivados por estos hallazgos, hicieron estudios posteriores de la influencia de K , pero esta vez comparando con más promotores. En concreto se estudió la oxidación selectiva de o-xileno a anhídrido ftálico en catalizadores de vanadio promovidos con W , Sn y K [14].

Sn y W como promotores prevalecen en el estado de oxidación 4^+ , provocando un aumento de la acidez superficial, aunque Sn aumenta en mayor medida la acidez, comparado con W . Este aumento provoca la condensación del o-xileno y la formación de productos de mayor masa molar que se adsorben de manera irreversible en la superficie, disminuyendo así la selectividad. Con un 0.12 % en peso de WO_3 , la selectividad para el anhídrido ftálico pudo mejorar significativamente debido a un posible compromiso entre la accesibilidad de VO_x y la acidez restante. Teorizaron que la selectividad para el anhídrido ftálico aumenta debido a una mayor vida útil de los intermediarios en la superficie del catalizador monomolecular. Una mayor vida útil del anhídrido maleico parece causar su oxidación total y, por lo tanto, una disminución de la selectividad. Comparando todos los promotores, K es más eficiente, ya que proporciona las actividades y selectividades más altas, debido a que con el se alcanzaron una acidez baja y alta accesibilidad de V .

3.4. Mecanismo de reacción

Según bibliografía previa [13], [24], [25], el mecanismo de reacción de oxidación de furfural hacia anhídrido maleico ha sido explicado de tal manera que se simplificaron diversos pasos, exceptuando tres reacciones que se muestran en la Figura 3.1:

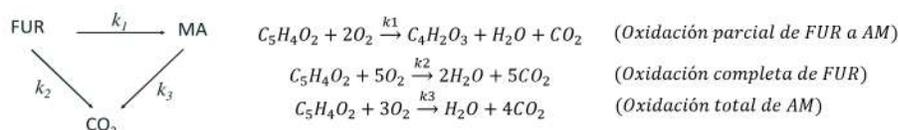


Figura 3.1: Ruta de reacción propuesta para la oxidación de furfural hacia anhídrido maleico [13].

La ruta descrita anteriormente se ha propuesto a través de diversos estudios. Sin embargo, la investigación realizada por Wellman et al. [15] arrojó resultados interesantes acerca de la influencia de promotores en el mecanismo de reacción de la oxidación de o-xileno. El estudio cinético llegó a la conclusión de que los promotores utilizados tienen un efecto significativo en el mecanismo de reacción a tal punto de modificar la etapa limitante, dependiendo del rango de temperatura en el que se esté realizando la reacción.

El mecanismo de reacción típico de la reacción de o-xileno consta de tres pasos elementales. En el primer paso, se produce la ruptura de un enlace $C - H$. En el segundo, se lleva a cabo la inserción de oxígeno y la ruptura de otro enlace $C - H$. Finalmente, el tercer paso implica la reoxidación de la especie V . El primer paso presenta una energía de activación (E_{act}) aproximada de $98 \pm kJ/mol$. En ensayos realizados en un rango de temperaturas de $330-360^\circ\text{C}$, se obtuvieron valores cercanos a esta cifra para todos los catalizadores. Esto permitió determinar que la etapa limitante corresponde al primer paso en dicho rango térmico. Sin embargo, al realizar ensayos en un rango de temperaturas de $360-430^\circ\text{C}$, se observaron diferencias en las energías de activación para los catalizadores de V/TiO_2 y VSb/TiO_2 . La energía de activación para estos ensayos fue aproximadamente de $185 kJ/mol$, la cual se relaciona con el tercer paso del mecanismo.

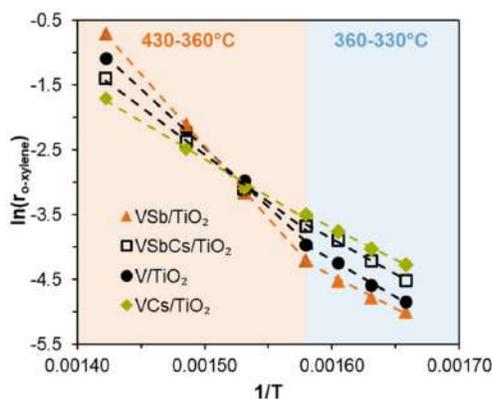


Figura 3.2: Variación en la energía de activación de acuerdo con el rango de temperaturas [15].

Lo descrito anteriormente se puede observar en la Figura 3.2, en la cual se ilustran de manera clara dos regiones de temperatura. En ellas se puede observar que, para todos los catalizadores, las pendientes del gráfico, que corresponden a las energías de activación de la reacción,

experimentan cambios significativos.

Mediante el análisis de propiedades redox a través de espectroscopia Raman in situ, caracterización y la comparación con la reacción de oxidación de p-xileno, se concluyó que el incremento de las velocidades de reacción al añadir el promotor Sb^{4+} en el rango de altas temperaturas se atribuye a una mayor disponibilidad de oxígeno para la reoxidación de los sitios de V . Por su parte, la introducción de Cs^+ en VO_x/TiO_2 mejora la selectividad al disminuir drásticamente las tasas de formación de CO_x . Además, facilita la reoxidación del catalizador y, al mismo tiempo, bloquea las especies de oxígeno electrofílicas capaces de oxidar anillos aromáticos. Estos efectos están relacionados con una fuerte donación electrónica de Cs^+ a VO_x , lo que aumenta la nucleofilia del oxígeno en la red y disminuye la capacidad de reducción de las especies de VO_x . Mientras que el bloqueo de los sitios $V = O$ por promotores alcalinos suele conducir a la inactivación parcial del catalizador, la fuerte donación electrónica de Cs^+ aumenta la nucleofilia del oxígeno puente $V - O - V$, generando sitios activos que compensan la pérdida de sitios $V = O$. Por lo tanto, concluyeron que los sitios $V - O - V$ y $V - O - Ti$ son los relevantes para la activación y oxidación selectiva de o-xileno a anhídrido ftálico.

Teniendo en cuenta que tanto el o-xileno como el furfural son especies orgánicas, a partir de los cuales se ha investigado la forma de obtener rendimientos más elevados de anhídrido ftálico y anhídrido maléico respectivamente, a través de su oxidación selectiva. Y además, considerando que ambos productos tienen un grupo funcional anhídrido en su estructura y finalmente, considerando que su obtención a través de oxidación exhibe mejores resultados en catalizadores de V_2O_5 soportados, se decide replicar las condiciones experimentales propuestas por Wellman et al., con el objetivo de examinar si se hacen hallazgos similares que gatillen la investigación sobre el cambio en la etapa limitante en la reacción de oxidación parcial de FUR hacia AM , pero con otros promotores encontrados en bibliografía.

3.5. Caracterización de catalizadores

3.5.1. Área superficial específica: Método *BET*

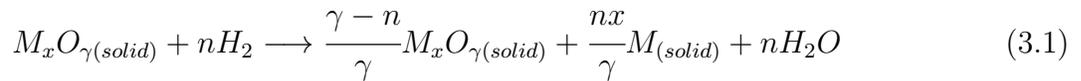
La superficie de un material se define a través de la fisisorción. La manera más usual de calcular esta área es mediante la cuantificación de la cantidad de N_2 que se adhiere a una cantidad específica del material. Este proceso se lleva a cabo a temperatura constante y baja de alrededor de $77K$, evaluando la adsorción en relación a la presión de N_2 . Generalmente, este fenómeno se describe utilizando la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (*BET*) [21].

3.5.2. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

Los métodos de reacción con temperatura programada (TPR) permiten la investigación de las propiedades redox de un catalizador. Son métodos destructivos y a menudo caracterizan no solo la superficie, sino también el “bulk” del catalizador [26].

Los análisis TPR consisten en someter a un catalizador que contiene un óxido a un aumento programado de temperatura, mientras se hace pasar una mezcla de gas reductor sobre él (generalmente, hidrógeno diluido en algún gas inerte). La tasa de reducción se mide continuamente monitoreando la composición del gas reductor en la salida del reactor [27].

La reducción es un paso inevitable en la preparación de catalizadores metálicos. Es a menudo también un paso crítico, porque si no se realiza correctamente, el catalizador puede sinterizar o no alcanzar su estado óptimo de reducción [21]. La reacción no siempre es total y está dada por la Ecuación 3.1:



En donde la reducción será completa si $n = \gamma$ [26]. El área bajo la curva de un experimento TPR representa el consumo total de hidrógeno y es comúnmente expresado en moles de H_2 consumidos por mol de átomos de metal (H_2/M) [22].

3.5.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más antiguas y frecuentemente aplicadas en la caracterización de catalizadores. Se utiliza para identificar fases cristalinas dentro de los catalizadores mediante parámetros estructurales de red y obtener una indicación del tamaño de las partículas.

La fórmula de Scherrer relaciona el ancho de banda de difracción (β) correspondiente al ángulo de Bragg (θ) utilizando una longitud de onda (λ), con el grosor del cristal (t) en una dirección perpendicular a los planos de difracción a través de la Ecuación 3.2.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

En donde convencionalmente, $\lambda = 0,1452 \text{ nm}$ y el valor de la constante K depende de la definición utilizada para β . Existen 2 definiciones para este parámetro, la primera lo define

como el ancho a la mitad de la altura del peak analizado. Para esta definición $K = 0,89$. La segunda lo designa como el ancho de un rectángulo que tiene la misma altura y la misma área que el peak analizado, en cuyo caso, $K = 1$. Se optará por la primera definición debido a su mayor facilidad para implementarla en los análisis [27].

3.5.4. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (*SEM-EDS*)

La microscopía electrónica de barrido (*SEM*) implica escanear un haz estrecho de electrones sobre una superficie y detectar electrones secundarios o retrodispersados según la posición del haz primario. El contraste surge de la orientación: las áreas que encaran el detector se ven más brillantes que aquellas cuyas superficies apuntan en dirección opuesta. Los electrones secundarios, de baja energía (5-50eV), provienen de la capa superficial de la muestra. Por otro lado, los retrodispersados, provenientes de capas más profundas, revelan la composición de la muestra, destacando elementos pesados que aparecen más brillantes en la imagen. *SEM* muestra contraste debido a la topología y composición de una superficie [22].

Los equipos de *SEM* a menudo están equipados con Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (*EDX* ó *EDS*), formando un conjunto *SEM – EDS*. En el sistema de *EDS*, un haz de alta energía se enfoca en un átomo de la muestra, excitando sus electrones en capas internas, expulsándolo de las mismas y creando huecos. Estos electrones y huecos generan pulsos de corriente cuyo tamaño depende de la cantidad de pares electrón-hueco creados, que depende a su vez de la energía del rayo X entrante, el cual varía según la composición de la muestra. El espectro resultante ofrece información sobre la composición elemental.

El resultado de un análisis *EDS* es un gráfico que muestra cuantas veces se recibe un rayo X para cada nivel de energía. Un espectro de *EDS* muestra peaks correspondientes a los niveles de energía para los cuales se han recibido la mayor cantidad de rayos X. Cada peak es único para un átomo, por lo tanto, corresponde a un solo elemento. Cuanto más alto sea un peak en un espectro, más concentrado está el elemento en la muestra [28].

El límite de detección en *EDS* depende de las condiciones de la superficie de la muestra; cuanto más suave sea la superficie, menor será el límite de detección. *EDS* puede detectar elementos principales y menores con concentraciones superiores al 10 % *p/p* (principales) y concentraciones menores (concentraciones entre 1 y 10 % *p/p*). El límite de detección para materiales a granel es del 0,1 % *p/p*, por lo tanto, *EDS* no puede detectar elementos traza [29].

4. Metodología

4.1. Síntesis de catalizadores

4.1.1. Método de impregnación húmeda (promoción con *K*)

Para el método de impregnación húmeda, se comenzó por la preparación del catalizador no promovido (*VTi*), siguiendo el procedimiento experimental descrito por Santander et al. [13].

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis del complejo vanadio/oxalato. Para ello, se calculó la cantidad necesaria de ácido oxálico dihidratado ($HO_2CCO_2H \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich) en función de la cantidad deseada de metavanadato de amonio (NH_4VO_3 , Sigma-Aldrich), considerando una cobertura objetivo de 1,9 veces la monocapa [15]. Se tuvo en cuenta la estructura que el vanadio adopta a coberturas por encima de una monocapa, que corresponde a una distribución de polivanadatos [30]. Luego, siguiendo una razón molar de 1:2 entre el ácido oxálico y el metavanadato de amonio, se disolvió la cantidad calculada de ácido oxálico en 100 *ml* de agua destilada. La solución se calentó gradualmente hasta alcanzar 80°C, con una agitación constante a 230 *rpm* para prevenir la precipitación. A esta solución se añadió de manera gradual el NH_4VO_3 hasta obtener una solución de color azul claro. Una vez formado el complejo vanadio/oxalato, la disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente, manteniendo la agitación continua para prevenir la precipitación.

Una vez a temperatura ambiente, se añadieron 5 *g* de soporte de anatasa (TiO_2 , Sigma-Aldrich) y se mantuvo en agitación durante 5 minutos. A continuación, la solución se sometió a un proceso de secado en un rotoevaporador (Laborata 4002, Heidolph) a una temperatura de 80°C durante 2 horas. Posteriormente, el sólido resultante se secó durante 12 horas a 105°C. Finalmente, se procedió a la calcinación en una mufla (Lindberg/Blue M, Thermo Scientific) a una temperatura de 500°C durante 3 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C/*min*.

Para la preparación de los catalizadores promovidos con *K*, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente, con la diferencia de que se disuelve ácido oxálico en 50 *ml*, para posteriormente poder agregar una solución acuosa de 50 *ml* de acetato de potasio (CH_3COOK , Merck) con la cantidad deseada del mismo, luego de agregar el soporte. Todo lo anterior con el objetivo de alcanzar siempre un volumen de 100 *ml* de solución.

4.1.2. Método de impregnación secuencial (promoción con *Sb* y *K/Sb*)

Para el método de impregnación secuencial, se utilizó el procedimiento descrito por Du et al. [31]. Este procedimiento consta de dos etapas. La primera consiste en la impregnación del óxido de antimonio en el soporte y la segunda, consiste en la deposición de V_2O_5 a dicho soporte.

En la primera etapa, se masó la cantidad calculada de acetato de antimonio ($Sb(CH_3COO)_3$, Sigma Aldrich) y se le añadieron 100 ml de metanol. Luego, esta solución se calentó con agitación a 300 rpm hasta alcanzar una temperatura de $50^\circ C$, garantizando la completa disolución del acetato. Posteriormente, se incorporaron 5 g de soporte de anatasa. A continuación, se empleó ultrasonido durante 30 minutos a temperatura ambiente y con una potencia del 70% para asegurar una mezcla efectiva. Luego, la solución se sometió secado en un roto evaporador a $50^\circ C$ durante 2 horas. El sólido resultante se secó durante 12 horas a $105^\circ C$. Para finalizar, se procedió a la calcinación a $500^\circ C$ durante 5 horas, con un incremento de temperatura de $10^\circ C/min$.

Para la segunda etapa, se comenzó pesando la cantidad calculada de ácido oxálico, la cual se disolvió en 100 ml de agua destilada. Luego, se procedió a calentar gradualmente esta solución con agitación constante a 230 rpm hasta alcanzar una temperatura de $80^\circ C/min$. En este punto, se añadió de manera gradual la cantidad calculada de metavanadato de amonio hasta que la solución adquirió un tono azul claro. Posteriormente, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez que la solución estuvo fría, se añadió el soporte impregnado y se procedió a mezclarlo en un baño de ultrasonido durante 30 minutos a temperatura ambiente y con una potencia del 70%. Luego de esta etapa, la solución se secó en un roto evaporador a $80^\circ C$ durante 2 horas. El sólido obtenido en este proceso se secó adicionalmente durante 12 horas a $105^\circ C$. Finalmente, el sólido resultante se sometió a una etapa de calcinación a $500^\circ C$ durante 5 horas, con un aumento de temperatura de $10^\circ C/min$.

Para la promoción con *K* y *Sb*, se empleó el mismo procedimiento mencionado anteriormente, con la única diferencia de que, además de agregar el soporte impregnado con la cantidad requerida de antimonio (calcinado previamente) una vez la solución de NH_4VO_3 y $HO_2CCO_2H \cdot 2H_2O$ se enfrió, también se añadió una solución acuosa con la cantidad deseada de acetato de potasio. A partir de este punto, el proceso continuó siguiendo los pasos descritos anteriormente.

En la Tabla 4.1 se presentan los % p/p de cada promotor, V_2O_5 y TiO_2 para cada catalizador sintetizado con la metodología descrita anteriormente.

Tabla 4.1: Composición de peso y razones molares promotor/vanadio para los catalizadores preparados.

Catalizador	K (%p/p)	Sb (%p/p)	V ₂ O ₅ (%p/p)	TiO ₂ (%p/p)	Razón molar K/V	Razón molar K/Sb
<i>VTi</i>	0	0	1,42	98,58	0	0
<i>K(0,1) – VTi</i>	0,1	0	1,42	98,48	0,19	0
<i>K(0,4) – VTi</i>	0,4	0	1,42	98,18	0,75	0
<i>Sb(0,1) – VTi</i>	0	0,1	1,42	98,48	0	0,06
<i>Sb(0,4) – VTi</i>	0	0,4	1,42	98,18	0	0,24
<i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	0,28	0,86	1,42	97,44	0,49	0,49

4.2. Caracterización de catalizadores

4.2.1. Área superficial específica: Método *BET*

Con el objetivo de determinar la distribución de tamaño de poros y el área específica de los catalizadores utilizando el método *BET*, se llevaron a cabo análisis de fisisorción de N_2 a $77K$. Estos análisis se realizaron en el laboratorio CARBOCAT, perteneciente al departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, utilizando un dispositivo Micromeritics Gemini VII 2390 t. Previo a cada prueba, se sometieron entre 0,2 y 0,5 g de muestra a un proceso de desgasificación a $150^\circ C$, utilizando un flujo continuo de N_2 puro (99,999% Airliquide Chile) durante toda la noche.

4.2.2. Reducción a Temperatura Programada (H_2 -TPR)

Previo a la realización de esta prueba, se tamizó el catalizador para obtener muestras con un tamaño de partícula entre 106-380 μm . Se empleó un analizador de quimisorción ChemBET TPR/TPD de Quantachrome con un detector de conductividad térmica (TCD) para llevar a cabo la disminución controlada de temperatura mediante hidrógeno. Para la realización de estos experimentos, se utilizó una masa de alrededor de 0,5g de catalizador para cada muestra. Estas se colocaron en un reactor de tubo de cuarzo en forma de “U”, intercaladas entre dos capas de lana de cuarzo. Luego, se realizó una etapa de limpieza de la superficie del catalizador. Para ello se hizo pasar un flujo de Argón puro a razón de 30,5 ml/min , al mismo tiempo que se calentaba la muestra a un paso de $5^\circ C/min$, hasta los $120^\circ C$. Luego, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se realizó el TPR con un flujo de 10% H_2/Ar a 30,5 ml/min , llegando a $700^\circ C$ a una razón de $5^\circ C/min$, para finalmente enfriar la muestra a temperatura ambiente.

4.2.3. Difracción de rayos X (*XRD*)

Se utilizó un difractómetro Bruker AXS modelo D4 Endeavour (Bruker AXS GmgH, Karlsruhe, Germany) para obtener patrones *XRD* de los catalizadores. Los patrones se registraron en el rango $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y barridos a 1 s/paso . La radiación utilizada fue monocromática con una longitud de onda de $0,15418 \text{ nm}$ y una señal generada a 40 kV y 20 mA .

4.2.4. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (*SEM-EDS*)

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *ZEISS GeminiSEM 360*. Se montó la muestra en el portamuestra, para posteriormente cargarla en la cámara del microscopio. Se utilizó el detector *SE2* y una apertura de 1. Los parámetros seteados para el análisis fueron: Voltaje de aceleración ($EHT = 15 \text{ kV}$), magnificaciones ($1 \mu\text{m}$, 400 nm y 200 nm) y distancias de trabajo ($WD = 9,4 \text{ nm}$; $9,2 \text{ nm}$; $9,1 \text{ nm}$; $8,8 \text{ nm}$; $4,4 \text{ nm}$)

4.3. Ensayos catalíticos en reactor

Para llevar a cabo los análisis de la reacción de oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico, se utilizó un reactor tubular de acero inoxidable ($3/8''$ de diámetro interno) en el Laboratorio de Carbono y Catálisis (CARBOCAT) del Departamento de Ingeniería Química (DIQ) de la Universidad de Concepción. Previo a la realización de los ensayos, se montó el sistema esquematizado en la Figura 4.1 (a):

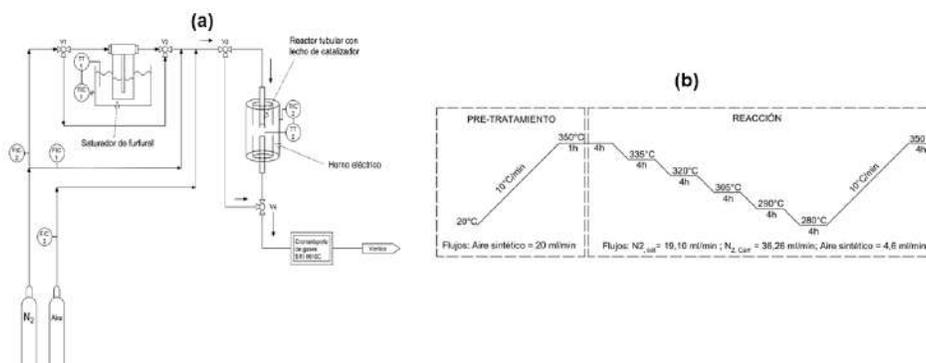


Figura 4.1: Diagrama esquemático del sistema de reacción: (a) Sistema de reacción para la oxidación de oxidación parcial de furfural [32], (b) Programa de temperaturas utilizado en la reacción.

En la Figura 4.1 (a) se aprecia la disposición del reactor, el cual se introduce a un horno eléctrico

dispuesto verticalmente que es regulado por un control de temperatura (OMEGA CN7200) a partir de una termocupla colocada en el exterior del reactor adyacente al lecho catalítico. Los gases que se introducen al sistema y sus flujos son regulados por controladores Kofloc D8500 para el nitrógeno que pasará por el saturador ($N_{2,sat}$) y el que se añadirá a la salida del mismo ($N_{2,carr}$) y Kofloc D8700 para el aire sintético. Los detalles de estos gases y la calibración de sus correspondientes controladores se pueden encontrar en el Anexo 9.1

Para obtener el furfural a su presión de vapor, se utiliza un flujo de nitrógeno que pasa a través de un saturador de teflón que se ubica en un baño de agua caliente a 25°C (utilizando un dispositivo XMTD-204, modelo HH-1). Para analizar la composición de los productos resultantes, la corriente de salida del reactor se direcciona hacia un cromatógrafo de gases (GC) (modelo SRI 8610C), que está equipado con dos columnas empaquetadas, una columna capilar y tres tipos de detectores: un detector de ionización de llama (FID), un detector de ionización de llama con metanizador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD). El gas portador utilizado en el GC es helio, y el gas de ignición para los detectores FID se genera mediante un equipo generador de hidrógeno (SRI H2-100).

Para asegurar la precisión de la composición del flujo de entrada, se incorpora un desvío de corriente que omite el reactor y el saturador, permitiendo que la corriente fluya directamente hacia el GC, como se ilustra en la Figura 4.1. Además, se han instalado cintas calefactoras a lo largo de todas las tuberías, desde la salida del saturador hasta la entrada del GC, con el fin de prevenir la condensación del furfural y de posibles subproductos. Esto se hace para evitar que se vea afectada la reacción y para proteger el equipo contra posibles daños. Adicionalmente, y con este mismo objetivo, en las situaciones en las cuales no hubo ensayos catalíticos (periodos de tiempo entre pruebas) se realizó un bypass al reactor, manteniendo un flujo mínimo de furfural en conjunto con gran cantidad de flujo carrier, para asegurar que el furfural se encuentre circulando por el sistema.

Para preparar el sistema antes de llevar a cabo las experiencias, se realizó lo siguiente:

1. **Preparación cama inferior:** Se añadió una capa inferior de lana de cuarzo al reactor, asegurándose que quede fija, sin aperturas y en la mitad del lecho catalítico.
2. **Carga al reactor:** Se cargó el lecho catalítico sobre la cama inferior utilizando una mezcla de catalizador (previamente tamizado en un diámetro de partícula de 106 a 380 μm) y arena de cuarzo (Sigma-Aldrich con tamaño de partícula entre 210 a 297 μm). Se masaron 150mg de catalizador y se agregaron 1,5g de arena de cuarzo, de tal forma que se alcanzara una

razón másica de 1:10 (*catalizador : cuarzo*).

3. **Incorporación del reactor al sistema:** Se dispuso el reactor dentro del horno eléctrico, asegurándose de que el reactor se encuentre en el centro del mismo. Asimismo, se dispuso la termocupla de tal manera que la misma estuviera en contacto con el centro del reactor, en donde se encuentra el lecho catalítico.
4. **Inspección de fugas:** Se utilizó un medidor de burbujas para un flujo conocido de gases en el reactor, haciendo bypass al saturador.
5. **Inspección de nivel en baño:** Se revisó que el nivel del baño maria estuviera siempre cubriendo lo más posible al saturador y se encendió hasta que alcanzara la temperatura deseada de 25°C. Se revisó también el nivel de agua en el generador de hidrógeno y el color del material desecante en el mismo.

Una vez realizado todo lo descrito anteriormente, se configuró el controlador de temperatura (CN7200) para que el sistema pasara por todas las etapas especificadas. Dichas etapas se describen en la Figura 4.1 (b). Terminado la última etapa del programa, nuevamente se hace pasar la corriente por el bypass del reactor para realizar mediciones de la composición de la corriente por 90 minutos, con el objetivo de obtener datos desde el GC con respecto a la corriente de alimentación que circula en el sistema.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización

5.1.1. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (*SEM-EDS*)

En las Figuras 5.1 a 5.3 se muestran ejemplos de las imágenes *SEM*, los espectros *EDS* y el mapeo de elementos de las muestras analizadas. Se seleccionaron las imágenes *SEM* más enfocadas para ser presentadas en esta sección, habiéndose realizado de 3 a 4 análisis por muestra. Todas las imágenes *SEM*, junto con sus respectivos espectros *EDS* se encuentran en los anexos Anexo 9.8 y 9.9 .

Todos los catalizadores muestran estructuras irregulares con una tendencia a formar partículas con forma similar a una esfera. Se ha informado que TiO_2 en su fase de anatasa, obtenida comercialmente, presenta esta morfología característica [33], lo que sugiere que la estructura observada en las partículas corresponde principalmente al soporte. Esto es esperable ya que en

los catalizadores, la proporción de los promotores es mínima en comparación con el soporte.

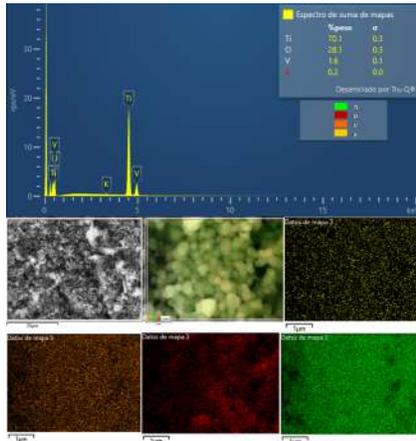


Figura 5.1: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador VTi .

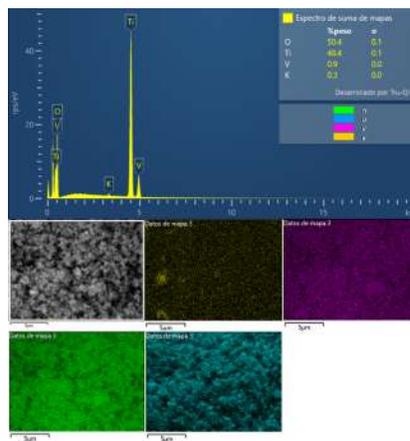


Figura 5.2: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador $K(0,4) - VTi$.

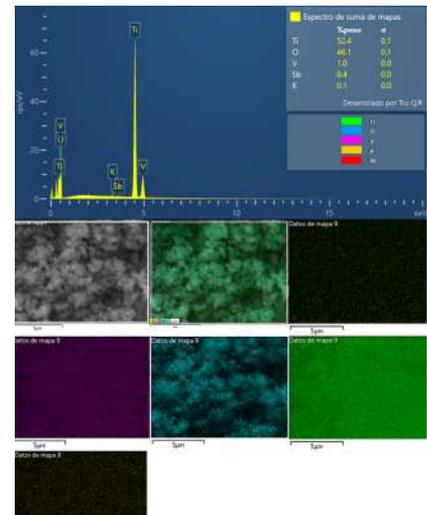


Figura 5.3: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador $Sb(0,4) - VTi$.

Adicionalmente, para todos los catalizadores, exceptuando el catalizador $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$, se observaron estructuras tubulares o con forma de aguja, se recomienda revisar el Anexo 9.8 para visualizar la presencia de estas para aquellos catalizadores en las cuales se presentan. Estudios anteriores han demostrado que para cargas bajas de vanadio, es común la presencia de estructuras de V_2O_5 con este tipo de morfología, las cuales disminuyen al aumentar la carga de vanadio [33].

La ausencia de estructuras tubulares de V_2O_5 no descarta la presencia de V. De hecho, el mapeo de elementos en las muestras indica una dispersión adecuada del vanadio, incluso en las imágenes donde no se observaron estas estructuras. Por otro lado, en el mismo mapeo se observa una buena dispersión de todos los elementos, aunque existe una ligera tendencia hacia la no homogeneidad con respecto al oxígeno. Los espectros EDS muestran los peaks característicos de cada elemento y reportan los porcentajes en masa observados. Comparándolos con la Tabla 4.1, se observa una cercanía considerable entre los porcentajes en masa medidos y los propuestos para los promotores, por lo que la distribución y carga de promotores es la esperada.

En particular, para los catalizadores VTi , $Sb(0,4) - VTi$ y $Sb(0,1) - VTi$ se observaron trazas de potasio en la superficie (ver Figuras 5.1, 5.3 y 9.31). Para este ultimo se realizó el análisis en dos ocasiones, en las cuales, no se logró detectar Sb en la superficie. Es importante considerar el límite de detección para ambos análisis, el cual es de alrededor del 0,1 % p/p , como se mencionó en la Sección 3.5.4. Por lo tanto, identificar trazas de elementos se vuelve difícil, especialmente

considerando que la concentración másica mínima con la que se trabaja en estas muestras es del 0,1% *p/p*. Por tanto, la ausencia de detección por parte de *EDS* no indica necesariamente la ausencia del elemento. Es así que la detección de una concentración de este orden de *K* no implica la presencia del mismo. Eversfield et al. [23] han reportado que el *TiO₂* en su fase de anatasa comercial presenta ciertas impurezas comunes, siendo una de ellas el potasio. Por lo tanto, es probable que el *TiO₂* utilizado contenga pequeñas cantidades de potasio en su superficie.

Al comparar los espectros *EDS* obtenidos para las muestras que contienen *K* y/o *Sb*, se observa que los peaks de ambos elementos están relativamente cercanos e, incluso en ocasiones, un peak pareciera encontrarse en la misma posición que el otro. Esto sugiere la posibilidad de que, debido a las ínfimas cantidades de *K* y/o *Sb*, los peaks estén siendo mal interpretados como presencia de estos elementos. De hecho, el software que entrega los porcentajes marca en color rojo dicha medición cuando no puede asegurar que la detección que está realizando de un elemento en cuestión es precisa o no. Esto se observa en la mayoría de las muestras, lo que indica que las concentraciones de estos elementos son tan bajas que resulta difícil identificarlas mediante este análisis.

Finalmente, en la Figura 9.34 del Anexo 9.11 se observa la distribución de tamaños de partícula para cada uno de los catalizadores, obtenido utilizando el software *ImageJ* para medir el tamaño de partículas de la superficie. Además, se utilizó el software *OriginPro* para obtener histogramas y los valores del promedio de los diámetros de partícula medidos. Se observa claramente que no hay una diferencia en la distribución de tamaños de partícula entre cada una de las muestras, por lo que la diferencia en actividad catalítica no está determinada por este parámetro. Esto era lo esperado ya que, debido a las bajas cargas de promotores, la influencia de los mismos en el tamaño de las partículas es mínima y en general, como se verá con las demás caracterizaciones, la influencia de los promotores a nivel estructural sobre el catalizador, es mínima. Los diámetros de partícula se reportan en la Tabla 5.1 y son discutidos en conjunto con los diámetros de partícula encontrados utilizando la ecuación de Scherrer, en la Sección 5.1.3.

5.1.2. Área *BET*

Mediante análisis de fisorción de *N₂* a 77K en el equipo Gemini VII se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción para cada uno de los catalizadores preparados, así como para el soporte utilizado. Los resultados para algunas de las muestras se muestran en la Figura 5.4. Adicionalmente, en conjunto con las isothermas de todas las muestras, en la Tabla 9.17 del Anexo 9.11 se

presentan las propiedades superficiales del catalizador, extraídas directamente desde la planilla Excel que entrega Gemini VII, que haciendo uso de el método *BET* entrega el área superficial específica (*SBET*) y adicionalmente, con el método *BJH* (adsorción) utilizando Harkins-Jura en conjunto con la corrección de Faas, entrega la distribución de tamaño de poros y el volumen de los mismos.

La Figura 5.4 muestra isothermas similares para todos los catalizadores, clasificadas como Tipo II según la IUPAC. Según esta clasificación, el material podría ser meso o no-poroso. Las áreas superficiales son bajas, con la mayor siendo $7,99 \text{ m}^2/\text{g}$ para el soporte sin vanadio ni promotores. Es importante considerar el rango de error, ya que los valores de área, tamaño y volumen de poros están dentro de el rango de error del equipo ($6 \text{ m}^2/\text{g}$, $1,5 \text{ nm}$ y $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente). Aunque los tamaños de poros informados indican microporosidad, la forma de las isothermas y el área sugieren un carácter meso o no-poroso. Se atribuye la discrepancia a la inexactitud de los modelos matemáticos utilizados. Se opta por ignorar la posible existencia de un lazo de histéresis, ya que las pequeñas diferencias entre las cantidades adsorbidas y desorbidas están dentro del error de medición del equipo.

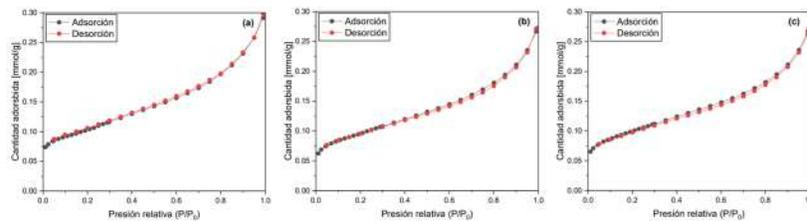


Figura 5.4: Isothermas de adsorción-desorción para los catalizadores: (a) TiO_2 , (b) VTi , (c) $K(0,1) - VTi$.

Considerando lo anterior, no se puede afirmar con certeza que el efecto de los promotores se refleje en las áreas obtenidas. Sin embargo, puede concluirse que la influencia en estos parámetros está dada principalmente por el soporte y que no hay diferencias significativas en las áreas obtenidas.

5.1.3. Difracción de rayos X (*XRD*)

En la Figura 5.5 se exhiben los patrones de difracción obtenidos para las muestras de catalizadores analizadas. Para procesar los datos y poder identificar la presencia o no de fases cristalinas a partir de los mismos, se utilizó el software *X'Pert Highscore* en conjunto con las dos bases de datos: COD y RRUFF.

El patrón identificado para todas las muestras fue 5000223 y R060277, para las bases de datos COD y RRUFF respectivamente. Ambos patrones corresponden a TiO_2 en su fase de anatasa,

dicho patrón se encuentra graficado con una línea de color negro en la Figura 5.5.

En primer lugar, se observa que los difractogramas de cada una de las muestras no presentan diferencias significativas. Cada uno de los catalizadores analizados muestra peaks principales de anatasa a valores de 2θ de alrededor $25,3^\circ$, $37,8^\circ$, $48,0^\circ$, $54,0^\circ$, $55,1^\circ$ y $62,7^\circ$. Todas las muestras, incluyendo las que contienen potasio, exhiben los mismos peaks. Esto permite asegurar que no hubo un cambio de fase cristalina desde anatasa a rutilo, que puede darse a altas temperaturas en presencia de potasio según lo reportado en distinta bibliografía [14, 23, 34].

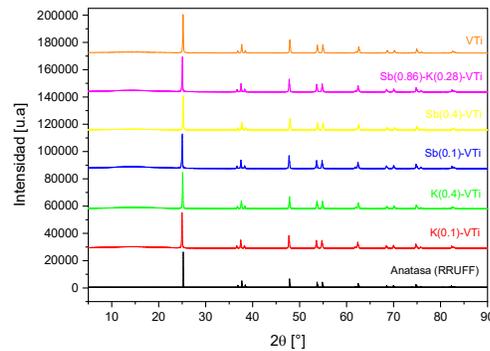


Figura 5.5: Comparación análisis *XRD* para catalizadores de V_2O_5 y V_2O_5 con diferentes cargas de *Sb* y/o *K*. En negro: Patrón de TiO_2 de la base de datos RRUFF como referencia.

Por otro lado, no se observan señales cristalinas de características de V_2O_5 en las posiciones $20,3^\circ$ o $26,1^\circ$ [35], ni de especies cristalinas relacionadas con los con los promotores. Todo lo anterior se debe tanto a la baja carga de vanadio en el catalizador (alrededor de 1.42% *p/p*) como al bajo contenido másico de los promotores. Asimismo, indica que tanto el vanadio como los promotores se encuentran bien dispersos a lo largo de la superficie del catalizador. Esto está en línea con el hecho de que estructuras cristalinas de V_2O_5 son detectables por *XRD* a densidades atómicas mayores a $15at\ V/nm^2$ cuando el soporte del catalizador corresponde a TiO_2 [13].

Tabla 5.1: Diámetros de partícula del soporte TiO_2 calculados a partir de análisis *XRD* y *SEM*.

Catalizador	Diám. partícula ¹ (XRD) [nm]	Diám. partícula (SEM) ² [nm]	N° SEM
<i>VTi</i>	30,4	103,60	88
<i>K(0,1) – VTi</i>	31,6	111,12	89
<i>K(0,4) – VTi</i>	30,1	108,23	57
<i>Sb(0,1) – VTi</i>	30,7	103,68	89
<i>Sb(0,4) – VTi</i>	30,4	106,08	63
<i>Sb(0,86) – K(0,28) – VTi</i>	31,1	119,29	62

¹ Calculado a partir de la ecuación de Scherrer para los peaks de TiO_2 detectados en la Figura 5.5.

² Diámetro promedio del número de partículas indicado en la columna “N° SEM” utilizando el software ImageJ.

En la Tabla 5.1 se presentan los diámetros calculados de los catalizadores mediante la ecuación

ción de Scherrer. La comparación de estos valores revela que no hay diferencias significativas, confirmando que la adición de promotores no afectó la estructura cristalina del soporte, respaldando observaciones previas. Además, se incluye el diámetro calculado a partir de imágenes SEM, evidenciando una diferencia sustancial entre ambos métodos. Sin embargo, no se observa variación significativa dentro de cada método, sugiriendo que las disparidades podrían deberse a tolerancias y sesgos.

5.1.4. Reducción a temperatura programada (*TPR*)

En la Figura 5.6 se observan los perfiles de análisis *TPR* realizados para cada una de las muestras, en los cuales se observa la cantidad consumida de hidrógeno de acuerdo con la temperatura. En primer lugar, se puede observar el efecto de los promotores en la temperatura máxima de reducción. El catalizador no promovido exhibe una temperatura máxima de reducción de alrededor de 501°C, mientras que los catalizadores promovidos con potasio muestran temperaturas máximas de reducción de 501 y 524°C para contenidos de 0,1 y 0,4% *p/p*, respectivamente. Por otro lado, los catalizadores promovidos con *Sb* exhiben temperaturas máximas de reducción de 488 y 470°C para contenidos de 0,1 y 0,4% *m/m* respectivamente. Finalmente, el catalizador promovido con *K* y *Sb* presenta una temperatura máxima de reducción de 509°C.

Para ambos promotores se observa que la influencia en las temperaturas máximas de reducción es pequeña. La tendencia de la promoción con *K* es a aumentarla, mientras que la tendencia de *Sb* es disminuirla. Si bien las influencias son mínimas, se puede decir que el potasio tiende a dificultar la reducción del catalizador, mientras que el antimonio tiende a facilitarla. Ambos efectos han sido observados previamente por Dae Wong et al. [36] y Eversfield et al. [14], para los promotores *Sb* y *K* respectivamente.

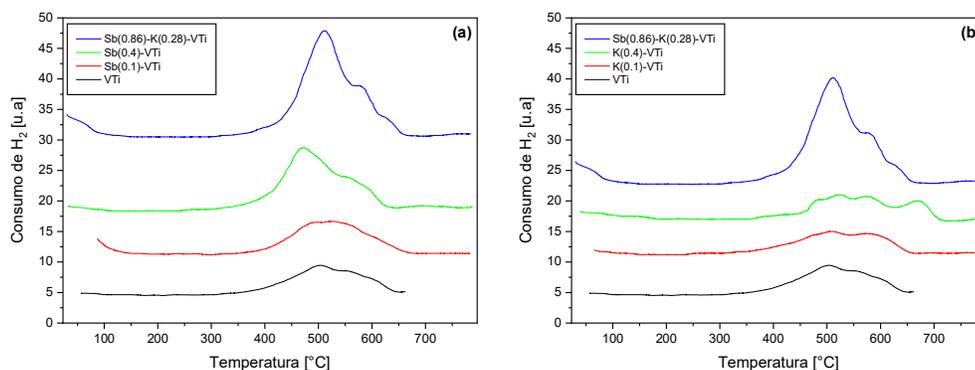


Figura 5.6: Perfiles *TPR* de catalizadores de V_2O_5/TiO_2 con (a) diferentes cargas de *K* y (b) diferentes cargas de *Sb*.

Por otro lado, se puede observar el efecto de los distintos promotores en la forma e intensidad de los peaks de reducción. En la Figura 5.6 (a) y (b) se puede observar que, para el catalizador no promovido, existe un único peak prominente, el cual ha sido atribuido a la reducción de V_2O_5 y corresponde al paso desde un estado de oxidación V^{5+} a V^{3+} [35, 36, 37, 38].

Con respecto a la Figura 5.6 (b), se puede observar que usando K como promotor ocurren cambios drásticos tanto en la forma como en la intensidad de los peaks de reducción. Se observa una disminución en la intensidad de los peaks, a la par que la complejidad de estos aumenta de manera notable, especialmente en el catalizador con un K 0,4 % p/p , donde se aprecian múltiples peaks de reducción. Eversfield et al. [14] han relacionado estos peaks con sitios $K - O - V = O$ que sustituyen a los sitios $Ti - O - V = O$ en el catalizador, los cuales son generados gracias a interacciones electrostáticas $(Ti - O -)_3V = O^{\delta-} \dots K^{\delta+} - O$. Asimismo, otros estudios [23, 34] han recalcado la fuerte interacción entre el soporte TiO_2 con K . Este fenómeno explica el incremento en la complejidad de los peaks en el catalizador con un 0,4 % de K , debido a la presencia de diversas especies de vanadio modificadas con potasio. Por otro lado, a cargas muy elevadas de K (con una razón atómica $K/V > 1$), puede formarse KVO_3 cristalino, lo que resultaría en la aparición de un peak adicional a temperaturas superiores a los 750°C [23, 34, 39].

Observando la Figura 5.6 (a), se puede ver que la adición de Sb aumenta la intensidad considerablemente y modifica la forma de los peaks de tal manera que un “hombro” se hace visible, el cual es más notorio a cargas más altas de Sb . Como ya se mencionó, el catalizador de VTi presenta un solo peak de reducción. Sin embargo, si se analiza V_2O_5 puro, se observan diversos peaks de reducción. En concreto, se presentan 3 correspondientes a la secuencia: $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$, $V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4$, $V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$ [40]. Es al soportar V_2O_5 en TiO_2 que la reducción se da en un solo paso. En una primera instancia el hombro observado podría atribuirse a la reducción de especies SbO_x , sin embargo, Zhang et al. [41] reportaron que estas especies necesitan temperaturas mucho más altas que 700°C para reducirse, por lo que el hombro no podría pertenecer a dichas especies. En su lugar, el hombro puede pertenecer a especies de vanadio en estado 4^+ reduciéndose a estado 3^+ . Según lo informado por Kwon et al. [35], la adición de Sb aumenta la concentración de iones V^{4+} en la superficie del catalizador, dado que su presencia produce puentes $Sb - O$, desmantelando los enlaces entre $V = O$, produciendo así especies de V no estequiométricas (V^{4+}). Es así que la adición de Sb facilita la conversión de iones V^{5+} a V^{4+} . Teniendo en cuenta lo anterior, se propone que el primer peak de reducción en los catalizadores con Sb corresponde a la reducción de V^{5+} a V^{3+} y el “hombro” es la reducción del V^{4+} formado, hacia V^{3+} .

En la Tabla 5.2 se presentan los datos sobre la cantidad de moles de H_2 y V_2O_5 que se reducen en el TPR con diferentes catalizadores. Se realizó una calibración utilizando CuO (expuesta en Anexo 9.3) para determinar la cantidad de hidrógeno consumido en muestras de pesos variados. La Ecuación 5.1 permite establecer una relación entre el área y los moles de H_2 consumidos, aplicable a otras muestras.



Luego de calcular la cantidad de moles de H_2 consumidos a partir del área medida en los gráficos TPR se puede comparar con los moles de H_2 teóricos calculados a partir de la Ecuación 5.2 que describe la reducción de vanadio de V^{5+} a V^{3+} . Al calcular la cantidad de moles consumidos con la Ecuación 5.2, se asume que todo el material reducido corresponde al vanadio, ya que la cantidad de promotor es pequeña. Existe la posibilidad de que las áreas bajo las curvas de diferentes compuestos se superpongan o estén contenidas unas dentro de otras.



Tabla 5.2: Consumo de H_2 para cada catalizador a partir de experimentos TPR .

Muestra	Área	H_2 consumido a partir de TPR [μmol]	Masa catalizador [g]	V_2O_5 cargado ³ [μmol]	Consumo teórico de H_2 ⁴ [μmol]	$\frac{\text{Consumo } H_{2,real}}{\text{Consumo } H_{2,teo}}$
VTi	722,82	66,25	0,5006	39,11	78,21	0,85
$K(0,1) - VTi$	655,54	60,08	0,5007	39,11	78,22	0,77
$K(0,4) - VTi$	672,80	61,67	0,5003	39,08	78,16	0,79
$Sb(0,1) - VTi$	826,72	75,77	0,5004	39,09	78,18	0,97
$Sb(0,4) - VTi$	1302,92	119,42	0,5001	39,07	78,13	1,53
$Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$	1918,36	175,83	0,5001	39,07	78,13	2,25

³ Calculado teóricamente a partir de la masa de catalizador utilizada.

⁴ Calculado a partir de la Ecuación 5.2.

Las razones de consumo de H_2 varían considerablemente entre cada uno de los catalizadores. Para el catalizador no promovido, se observa que la razón es cercana a la unidad, por lo que se puede decir en primer lugar, que el vanadio teórico está presente en la cantidad calculada y que además, se reduce en su totalidad a V^{3+} . En el caso de muestras promovidas con K , el consumo real de H_2 es mucho menor al esperado. Esto está directamente relacionado a la disminución de la intensidad de los peaks debido a la formación de sitios modificados, así como al carácter contaminante de K , aspecto que será abordado posteriormente en el efecto del mismo en la actividad catalítica, dentro de la Sección 5.3.2. Para los catalizadores con Sb , se reduce mucho mas V que el esperado. Esto podría ser provocado por la formación de sitios modificados con Sb , así como el efecto donante de oxígeno del Sb que se abordará en la Sección 5.3.1.

5.2. Ensayos catalíticos

Los resultados catalíticos de las secciones posteriores se obtuvieron con las expresiones descritas en el Anexo 9.6.

5.2.1. Estabilidad de catalizadores

Para los experimentos realizados se consideraron las etapas descritas en la Figura 4.1 (b), en donde cada condición se mantuvo por 4h con el objetivo de alcanzar el estado estacionario para todos los compuestos y así poder desprejir el termino de acumulación en el balance de materia del reactor. Utilizando las áreas entregadas por el Software *PeakSimple* conectado al cromatógrafo de gases para cada producto y haciendo uso de sus respectivas curvas de calibración (Anexo 9.5) se pudieron obtener concentraciones volumétricas de cada uno de ellos en la corriente de salida del reactor. Con ello, se construyeron los gráficos de la Figura 5.7. A partir de ellos, se extrajeron puntos para cada condición que alcanzaran el estado estacionario, ignorando aquellos que no lograran alcanzar dicha condición.

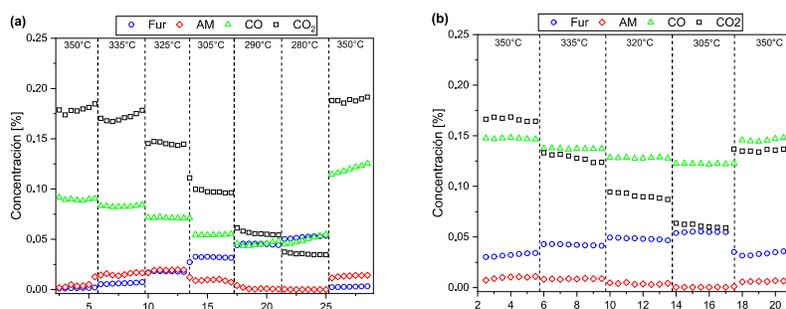


Figura 5.7: Concentración volumétrica del flujo a la salida del reactor para las diferentes temperaturas experimentadas por el catalizador: (a) *VTi*, (b) *K(0,1) - VTi*

Como se observa en la Figura 5.7 y en la Figura 9.35 en el Anexo 9.12, todos los catalizadores presentaron valores estables para todos los compuestos en cada una de las temperaturas recorridas en la reacción. Basándose en los valores del estado estacionario del Anexo 9.7 se obtuvieron las conversiones expuestas en la Tabla 9.18 de Anexo 9.12 para poder evaluar la desactivación de los catalizadores. Para el catalizador *VTi* se observa una variación del -2,23 %, lo que indica que no hubo una desactivación significativa. En el caso de *K(0,1) - VTi*, se tiene una desactivación de alrededor de -1.98 % indicando que existe mayor concentración de furfural en la segunda etapa de 350°C con respecto a la primera, pero la desactivación no es significativa.

Es llamativo el efecto de una carga de *K* 0,4 % *p/p*, pues tiene una variación de 9.62 %, esto implica una disminución de furfural en la ultima condición de temperatura en comparación a la primera. Sin embargo y como se aprecia en la Figura 5.7, este aumento en conversión fue a

favor de una mayor formación de CO y no hubo variación en la concentración de AM . Esto podría indicar envenenamiento de sitios activos por potasio, lo que se discute en mayor medida posteriormente.

Los catalizadores con Sb exhiben una tendencia inversamente proporcional entre la carga de Sb y la desactivación. Por su parte, el catalizador $Sb(0,1) - VTi$ mostró una variación del 1,52 %, por lo que puede decirse que no hubo un cambio en las concentraciones de furfural. El catalizador en $Sb(0,4) - VTi$ es el catalizador que exhibió la menor variación de todos, con un valor de 1,09 %. Con lo anterior, puede decirse que la adición de Sb estabiliza el catalizador, mientras que el K no posee propiedades estabilizadoras. En el catalizador con ambos promotores, existe una variación positiva del 7.33 %. Sin embargo esto ocurre por la misma razón que en el catalizador $K(0,4) - VTi$, ya que hubo un aumento en la formación de CO .

5.2.2. Efecto de la temperatura en actividad catalítica

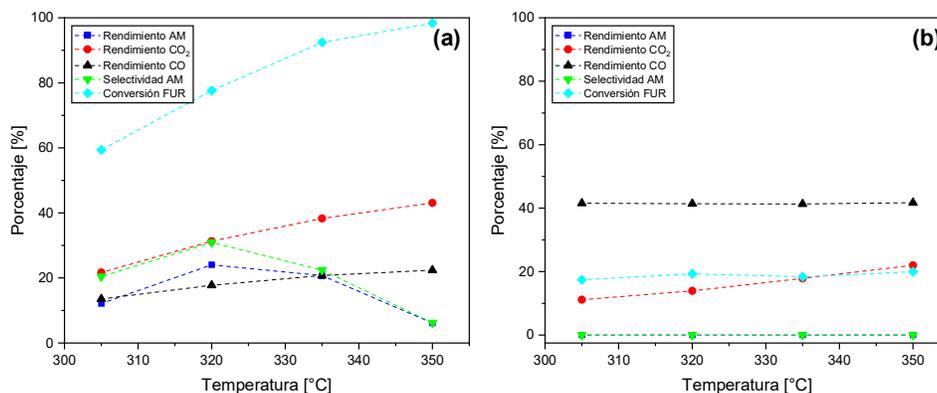


Figura 5.8: Efecto de la temperatura en conversión de furfural, rendimientos hacia AM , CO y CO_2 para los catalizadores: (a) VTi , (b) $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$.

En la Figura 5.8 (a) se presenta el efecto de la temperatura para el catalizador VTi . en la conversión de furfural, selectividad hacia AM y los rendimientos para AM , CO y CO_2 . Se observa un aumento de la conversión con un aumento de la temperatura. Esto es un comportamiento general y el orden decreciente de las conversiones máximas para cada catalizador es: $VTi > Sb(0,1) - VTi > Sb(0,4) - VTi > K(0,1) - VTi > Sb(0,86) - K(0,28) - VTi > K(0,4) - VTi$.

Para VTi se aprecia una disminución considerable de las selectividades hacia AM por sobre los $320^\circ C$, esto quiere decir que, por encima de esta temperatura, se favorecen las reacciones laterales de formación de CO y CO_2 , disminuyendo la selectividad hacia AM . Esto también puede verse reflejado en el balance de carbono para este catalizador en la Tabla 9.7 (ver Anexo 9.7 para observar el balance de carbono para cada catalizador), en donde se puede observar que

a 350 °C, el flujo de salida de CO_2 es alrededor de 3 veces mayor que los flujos observados a 305°C, siendo este catalizador el que muestra los mayores rendimientos hacia CO_2 , lo mismo ocurre para CO . Mientras que los catalizadores promovidos, específicamente promovidos con Sb , dichas relaciones disminuyen, lo que implica un comportamiento más estable en cuanto a la producción de CO_x a temperaturas altas.

En el balance de carbono, se observa que todos los valores son bastante cercanos al 100%. Para VTi los valores son algo menores, mientras que todos los catalizadores promovidos exhiben valores ligeramente mayores al 100%. Esto podría deberse a que, para el catalizador no promovido, ocurre una deposición de resinas furánicas producidas a partir de furfural o por la deposición de carbono en la superficie del catalizador, lo que podría conllevar una desactivación y además, implica que la adición de Sb o K inhibe la formación de resinas y/o la deposición de carbono en la superficie del catalizador.

En la Figura 5.9 se observa el efecto de la temperatura en las muestras promovidas con Sb en la actividad catalítica. La conversión disminuye con respecto al catalizador no promovido y exhibe el mismo comportamiento: un aumento a medida que aumenta la temperatura. Se observan mejoras sustanciales en el rendimiento hacia AM y además, estas son proporcionales a la adición de promotor, siendo los catalizadores promovidos con Sb los que presentaron los mayores rendimiento hacia AM de entre todos los catalizadores. Con respecto a los productos de combustión, se observa una disminución de la producción de CO_2 , que es proporcional a la adición de promotor. Con respecto a CO , se ve un ligero aumento de su producción en comparación con VTi ; sin embargo, es un aumento ligero y no es proporcional a la adición de promotor, manteniéndose constante y prácticamente en el mismo valor, sin importar la concentración de Sb . El catalizador con Sb 0,4% p/p mantiene a raya las producciones de CO .

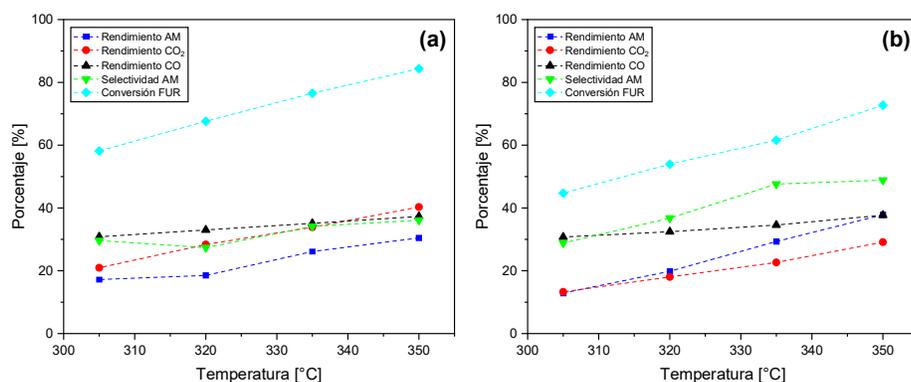


Figura 5.9: Efecto de la temperatura en conversión de furfural, rendimientos hacia AM , CO y CO_2 para los catalizadores: (a) $Sb(0,1) - VTi$, (b) $Sb(0,4) - VTi$.

Por otro lado, en la Figura 5.10 se observa el efecto de la temperatura en los catalizadores promovidos con K en la actividad catalítica. Se observa una disminución considerable de las conversiones con respecto a VTi . Estos catalizadores presentan, en general, una disminución para los rendimientos hacia AM . Además, hay disminuciones con respecto a los rendimientos de CO_2 , acompañados de aumentos de los rendimientos hacia CO , que superan en todo momento a los rendimientos de AM . Observando la Figura 5.8 (b), se nota un comportamiento prácticamente idéntico entre los catalizadores $K(0,4) - VTi$ y $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$: rendimientos nulos hacia AM , conversiones del orden de 20% y rendimientos hacia CO superiores con respecto a los demás productos, siendo los catalizadores con peor desempeño catalítico.

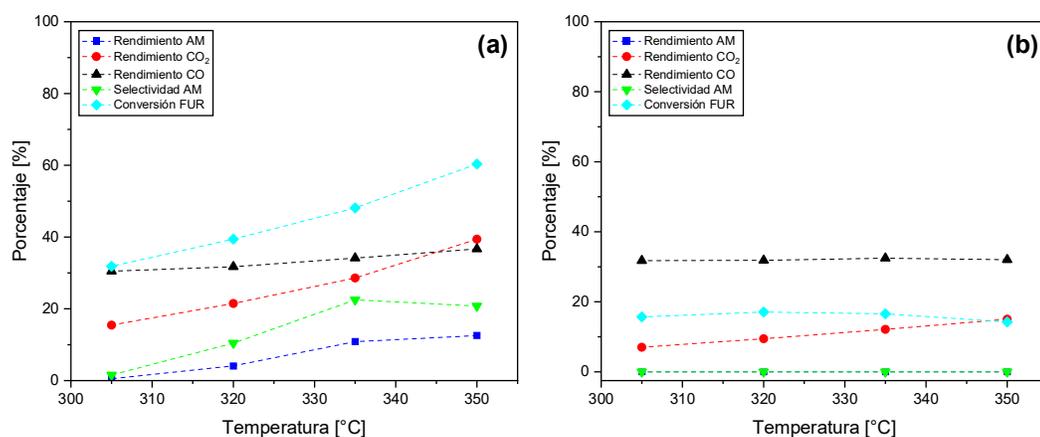


Figura 5.10: Efecto de la temperatura en conversión de furfural, rendimientos hacia AM , CO y CO_2 para los catalizadores: (a) $K(0,1) - VTi$, (b) $K(0,4) - VTi$.

Observando trabajos anteriores es posible comparar la influencia del soporte y promotores utilizados. Con respecto al catalizador no promovido, se observan comportamientos similares a lo obtenido por Rivera [32] y Vargas [42], en donde se observaron bajas en el rendimiento de AM en catalizadores de V_2O_5 soportados tanto en ZrO_2 como Al_2O_3 a temperaturas altas. Además, se observan valores comparativamente altos para los promotores utilizados en este trabajo, sobre todo para Sb , llegando a selectividades de AM cercanas al 50% y rendimientos del orden de 36% a conversiones de FUR del 72% para el catalizador con 0,4% en Sb , mientras que la selectividad hacia AM , rendimientos, y conversiones de Rivera fueron 37, 28 y 77%, respectivamente para el catalizador $CuO - V_2O_5/\gamma - Al_2O_3$, que exhibió los mejores resultados.

Para analizar la eficiencia de los catalizadores sintetizados, se calculó el rendimiento de tiempo espacial (STY) normalizado por la cantidad de vanadio teórico cargado y se graficó en la Figura 5.11, en conjunto y para realizar una comparación, se encuentra graficado el mismo parámetro calculado usando los valores obtenidos para los catalizadores estudiados por Rivera [32].

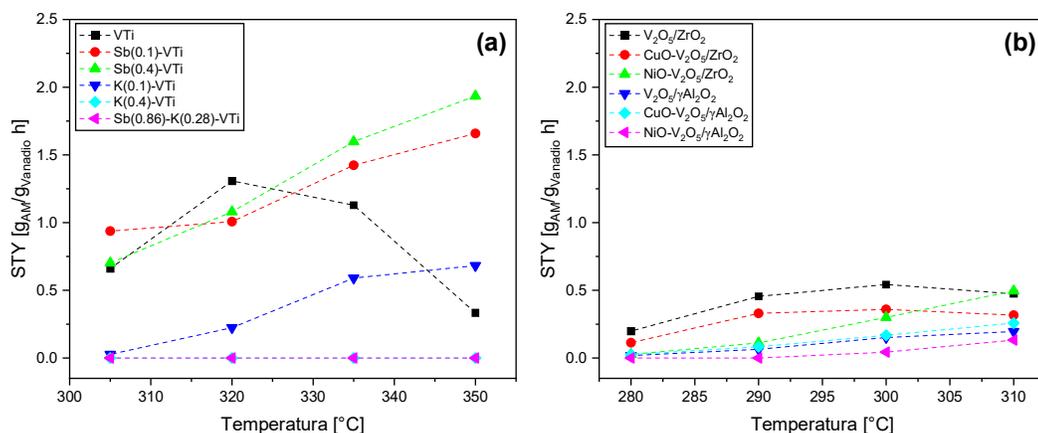


Figura 5.11: Comparación de efecto de la temperatura de reacción sobre el STY normalizado por contenido de vanadio teórico, con flujo total=60ml/min y $P_{O_2}/P_{F_{ur}} = 20$ para (a) 150mg de catalizadores de V_2O_5/TiO_2 promovidos con K y/o Sb (b) 40mg de catalizadores de V_2O_5/ZrO_2 y $V_2O_5/\gamma Al_2O_2$ promovidos con NiO o CuO ($CuO = 0,49\%$ p/p; $NiO = 0,46\%$ p/p para V_2O_5/ZrO_2 y $CuO = 1,40\%$ p/p; $NiO = 1,31\%$ p/p para $V_2O_5/\gamma Al_2O_2$)

Se observa que VTi muestra una buena producción de AM a temperaturas bajas, para luego tener comportamientos contraproducentes a temperaturas por sobre los 320 °C, ya que los valores de STY para AM disminuyen, lo que podría indicar la ruta de oxidación directa es favorecida para este catalizador, esto es respaldado por las Figuras 9.36 y 9.37 del Anexo 9.13 en donde se muestran los STY con respecto a CO y CO_2 , dicho comportamiento ha sido observado en trabajos previos [32, 42]. Por su parte, todos los catalizadores promovidos exhiben la misma tendencia: valores pequeños de STY a temperaturas bajas para luego mostrar mejores comportamientos al operar a temperaturas altas. El catalizador que produce la mayor cantidad de AM con respecto a la masa de catalizador ingresada al sistema es $Sb(0,4) - VTi$. Además, este es el catalizador que mantiene a raya las producciones de COx con rendimientos hacia AM altos, ya que los demás, en caso de disminuir considerablemente la producción de CO disparan las producciones de CO_2 o viceversa y, en caso de mantener a raya ambos, muestran bajos rendimientos para AM y bajas conversiones (ver Figuras 9.36 y 9.37 del Anexo 9.13)

Es evidente que al añadir un promotor, sea cual sea, se obtienen mejores producciones de AM . Además, tomando en cuenta las observaciones de las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10, se evidencia que este aumento en la producción de AM viene acompañado de una disminución de los rendimientos hacia CO_2 . Lo anterior podría significar que al agregar un promotor, se inhiba de alguna forma la ruta de oxidación directa del furfural o que disminuya la cantidad de sitios activos para la misma. Esto también se discute en la Sección 5.2.3 y las razones detrás de ello son discutidas en las Secciones 5.3.1 y 5.3.2.

Es importante considerar los valores de STY en perspectiva con la cantidad de vanadio teórica cargada al sistema. Observando la Figura 5.11, se tienen valores comparativamente mayores de STY para AM en los catalizadores estudiados para este trabajo, con respecto a los estudiados por Rivera, esto quiere decir que se obtiene mas AM por una cantidad menor de vanadio utilizada en cada experiencia. En concreto, para este trabajo se utilizaron 150mg de catalizador con una carga teórica de $1,42\%$ p/p , lo que equivale a $2,13\text{mg}$ de vanadio por experimento, mientras que en los experimentos realizados por Rivera, se tienen $12,8$ y $4,48\text{mg}$ de vanadio teórico para los catalizadores soportados en Al_2O_3 y ZrO_2 respectivamente.

El catalizador con el mayor STY para AM en este estudio es $Sb(0,4) - VTi$, con un valor de $1,93\text{ g}_{AM}/\text{g}_{Vanadio}\text{ h}$ a 350°C , mientras que para Rivera es el catalizador V_2O_5/ZrO_2 con un valor de $0,54\text{ g}_{AM}/\text{g}_{Vanadio}\text{ h}$ a 300°C , es decir, en este trabajo se obtuvieron $3,6$ veces mas AM con un contenido 2 veces menor de V . Es decir, este catalizador es mas productivo por contenido de V , lo que está en línea con lo observado por Wellman et al., quienes determinaron que una carga de $1,9$ veces la monocapa de V es la optima, ya que a cargas mayores la influencia de los promotores en la accesibilidad de especies de V no es significativa, es decir, al momento de trabajar con promotores, es recomendable utilizar cargas bajas de vanadio [15].

5.2.3. Variación de tiempo de residencia para V_2O_5/TiO_2

En la Figura 5.12 se muestra el efecto de la relación masa de catalizador/flujo total de alimentación (W/F) en la conversión de furfural y los rendimientos de AM , CO y CO_2 a diferentes temperaturas en el catalizador VTi . Los tiempos de residencia se manipularon variando tanto la masa del catalizador como el flujo total de alimentación en el sistema. Se realizaron tres pruebas con distintos tiempos de residencia: $150\text{ mg} @ 40\text{ ml/min}$ ($W/F = 3,75$), $40\text{ mg} @ 60\text{ ml/min}$ ($W/F = 0,66$) y $150\text{ mg} @ 60\text{ ml/min}$ ($W/F = 2,5$). Sin embargo, debido a restricciones de tiempo, no se pudieron llevar a cabo experimentos similares para los catalizadores promovidos.

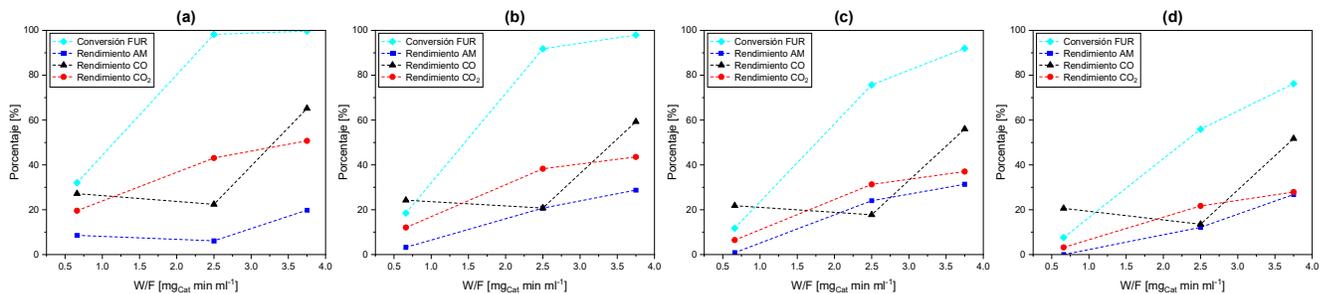


Figura 5.12: Efecto de W/F sobre conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a diferentes temperaturas: (a) 350°C , (b) 335°C , (c) 320°C , (d) 305°C .

Se observa un comportamiento consistente en todas las temperaturas. A temperaturas altas ($335 - 350^{\circ}\text{C}$), se produce un incremento drástico en la conversión de *FUR* desde tiempos de residencia más cortos, donde la conversión es baja hacia tiempos de residencia más largos (iguales o mayores a $2.5 \text{ mg}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{ml}$), en donde la conversión es más alta y se mantiene prácticamente constante. Por otro lado, a temperaturas bajas ($305-320^{\circ}\text{C}$) también se observa este comportamiento, aunque el aumento que se da en este rango es más gradual y tiende a ser lineal. Este tipo de comportamiento es esperable ya que un mayor tiempo de residencia implica una mayor interacción del catalizador con la corriente de reacción. Se ve un aumento lineal en los rendimientos hacia *AM* con el tiempo de residencia a diversas temperaturas, aunque estos son los más bajos para este catalizador. Lo mismo ocurre con los rendimientos de CO_2 , que son mayores en comparación con *AM* en todas las temperaturas y tiempos de residencia.

En cuanto al *CO*, se evidencia una disminución a tiempos de residencia intermedios, seguida de un aumento abrupto en los tiempos de residencia más prolongados. Esta variación contrasta con el comportamiento del rendimiento hacia CO_2 , lo que sugiere que, al menos para este catalizador, en tiempos de residencia prolongados podría favorecerse una combustión incompleta de los gases de reacción. Esto posiblemente se deba a la limitada disponibilidad de oxígeno después de que este ha reaccionado para formar *AM*. Esto plantea la posibilidad de que, si se hubieran realizado experimentos similares con el catalizador promovido con *Sb*, el efecto donador de oxígeno del mismo, como se expuso en la Sección 5.1.4 y se verá a continuación en la Sección 5.3.1, pudiera haber dado lugar a un comportamiento diferente en estas condiciones.

Adicionalmente, se realizó un Arrhenius plot para el catalizador con el menor W/F para el cual se consiguieron conversiones bajas de furfural y se pudieron medir concentraciones bajas de *AM*.

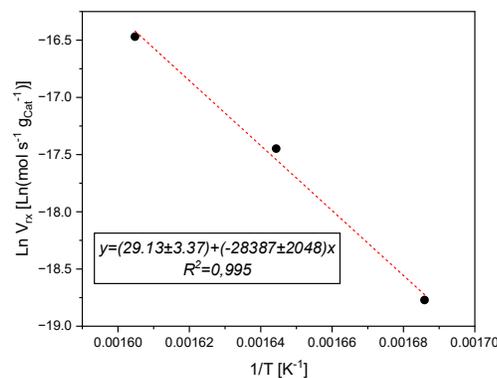


Figura 5.13: Arrhenius plot para el catalizador *VTi* con $W/F = 0,66$.

La Figura 5.13 muestra un ajuste lineal de gran precisión con un valor de $R^2 = 0,995$. Para este

catalizador, se calculó una E_{act} de 236 kJ/mol . Según informes de Wellman et al., la oxidación selectiva de o-xileno ocurre en tres pasos elementales: 1) Primera ruptura de un enlace $C - H$, 2) Inserción de oxígeno (incluyendo una segunda ruptura de enlaces $C - H$) y 3) Reoxidación de especies V . Desde la misma perspectiva y considerando que este mecanismo ha sido estudiado específicamente para catalizadores de V_2O_5 soportados, se observa que la E_{act} obtenida para este catalizador es similar y cercana a la reportada por Gimeno et al. para la reoxidación de una monocapa de VO_x en TiO_2 [15]. Esto sugiere la posibilidad de que, en los catalizadores preparados en este estudio, esta etapa pueda ser la limitante.

5.3. Adición de promotores

5.3.1. Efecto de la promoción con Sb

La Figura 5.14 muestra el efecto de la carga de Sb en los diferentes parámetros relacionados a la actividad del catalizador a 350°C y 305°C . La tendencia general observada en todo el rango de temperaturas (ver Figura 9.38 en Anexo 9.14 para las demás temperaturas estudiadas) es: disminución de la conversión a medida que aumenta la carga de Sb , acompañada con aumentos en los rendimientos de AM , disminución de los rendimientos con respecto a CO_2 y un aumento leve de rendimientos hacia CO que, de todas formas, tiende a estancarse en valores constantes para cargas por sobre el $0,1\% \text{ p/p}$. Con respecto al rendimiento de CO_2 debe notarse que sus valores presentan la misma tendencia para todas las temperaturas, sin embargo, disminuyen a medida que disminuye la temperatura, mientras que los rendimientos hacia CO mantienen un mismo comportamiento y valores muy cercanos en todo el rango de temperaturas.

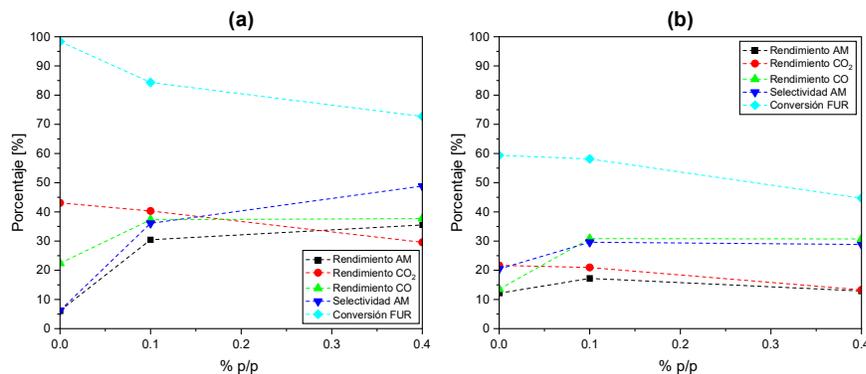


Figura 5.14: Efecto de la carga másica de Sb sobre la conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a temperaturas de: (a) 350°C , (b) 305°C .

A temperaturas altas ($350\text{-}335^\circ\text{C}$) los rendimientos hacia AM aumentan considerablemente, igualando y superando los rendimientos de CO y CO_2 , respectivamente, para cargas altas de Sb .

Concretamente, *VTi* exhibe rendimientos de *AM* del 6 %, mientras que se obtienen rendimientos de 36 % hacia *AM* cuando la carga de *Sb* es de 0,4 % mientras que los rendimientos de *CO* a esta temperatura son de 37 % (que permanece constante desde 0,1 % en adelante), siendo el mayor rendimiento detectado entre los productos de reacción no deseados. A temperaturas bajas (320-305°C), se tiene un comportamiento similar, sin embargo, el aumento de los rendimientos de *AM* no es tan pronunciado, pues no logran superar a los de *CO*, aunque si logran estar a la par de los mostrados para *CO*₂.

La tendencia general a temperaturas altas es mostrar estancamientos tanto de la conversión como de los rendimientos hacia *CO*, mientras que los rendimientos hacia *CO*₂ disminuyen y las selectividades de *AM* aumentan. Esto sugiere que es posible trabajar con cargas mas altas en *Sb*, ya que la conversión pareciera no disminuir considerablemente al aumentar la carga desde 0,1 a 0,4 % *p/p*, por lo que cabe la posibilidad de obtener selectividades mayores al 50 % a cargas mas altas. Sin embargo y como se vio en la Sección 5.2.2, se debe tener en cuenta que adiciones de *Sb* cercanas a 0,86 % pueden provocar selectividades nulas de *AM*. Teniendo esto en cuenta, es posible la existencia de un optimo de carga de *Sb*, probablemente entre 0,4 y 0,86 % *p/p*, que permita maximizar las selectividades, a conversiones altas. Aún así, es posible que 0,86 % no sea el límite, pues no se puede ignorar el efecto que pueda estar teniendo *K*.

Como se calculó en la Sección 5.2.3, la E_{act} para el catalizador de *VTi* se estima en aproximadamente 236 *kJ/mol*. Wellman et al. han informado que la E_{act} correspondiente a la etapa de reoxidación de una monocapa de VO_x en la oxidación parcial de o-xileno hacia anhídrido ftálico en catalizadores de V_2O_5/TiO_2 es de alrededor de 185 *kJ/mol* [15]. Esto sugiere la posibilidad de que esta etapa sea la limitante en los catalizadores examinados. En la misma línea, descubrieron que esta etapa se convierte en la limitante a temperaturas superiores a las investigadas en este trabajo. Por lo tanto, existe la posibilidad de que, debido a que la molécula a oxidar es diferente, la oxidación parcial de *FUR* hacia *AM* tenga, en todos los rangos de temperaturas, la reoxidación de la monocapa de VO_x como etapa limitante.

Si bien la bibliografía sobre efecto de *Sb* como promotor es variada y en algunos casos contradictoria, diversos autores destacan que el *Sb* actúa como donante de oxígeno, favoreciendo así la disociación de O_2 en la superficie del catalizador [15, 36]. Es así que, si la etapa limitante correspondiera a la reoxidación de VO_x , el hecho de que haya mayor disociación de O_2 gracias a *Sb*, facilitaría este paso, favoreciendo así la actividad catalítica.

Por otro lado, se ha demostrado que, con la adición de *Sb*, la acidez de la superficie disminuye, lo

que implicaría una menor interacción entre el reactante, intermediarios de reacción y productos con la superficie del catalizador, lo que se traduce en tiempos de residencia menores, evitando la sobreoxidación [41, 43, 44]. Esto está en línea con lo observado en este trabajo, pues para los catalizadores con 0,1 y 0,4% de *Sb* disminuye considerablemente el rendimiento hacia CO_2 en favor a rendimientos mas altos de *AM*.

Otro fenómeno que ha explicado el desempeño de *Sb* sobre catalizadores en oxidación parcial es el aislamiento de sitios. El depositar *Sb* sobre la superficie del catalizador, disminuye la concentración de sitios $V-O-V$, para formar especies del tipo $Sb-O-V$, interrumpiendo los clusters de $V-O-V$, que quedan inactivos por la presencia de *Sb*, haciendo que la sobreoxidación u oxidación completa sea menos probable [36, 43, 45]. Esta podría ser la razón por la cual se obtienen mayores rendimientos de *CO*, ya que la combustión completa no es posible debido a la poca presencia de sitios activos para la misma en la superficie del catalizador. Esto está en línea con lo observado en *TPR*, en donde se planteó la existencia de sitios de *V* modificados con *Sb*, que consumirían mayor hidrógeno al someter el catalizador a condiciones de reducción.

Finalmente, algo que se planteó en la Sección 5.1.4 fue el aumento proporcional de especies V^{4+} con el aumento en carga de *Sb*, que se vió reflejado en la formación de un hombro adicional en el peak de reducción, atribuible a especies de *V* en estado de oxidación 4^+ . Con respecto a esto, se ha encontrado que la presencia de V^{4+} aumenta la selectividad en reacciones de oxidación parcial de metanol a formaldehído [41]. Sin embargo este aumento en la selectividad es acompañado con una disminución en la actividad del catalizador dado el menor potencial de oxidación que tiene esta forma de vanadio en comparación con las especies V^{5+} [41, 46], esto esta en línea con lo observado en los catalizadores con presencia de *Sb*, ya que se observan menores conversiones de furfural en comparación con el catalizador no promovido. Es así que, los catalizadores con mayor contenido de *Sb* y por tanto, una formación de V^{4+} promovida por este mismo, presentan mejores selectividades hacia *AM* pero conversiones mas bajas de *FUR*.

Habiendo revisado todo lo anterior, es posible concluir que la adición de *Sb* tiene un efecto promotor en los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 utilizados en la reacción de oxidación parcial de furfural hacia *AM*.

5.3.2. Efecto de la promoción con *K*

La Figura 5.15 muestra el efecto de la carga de *K* en los diferentes parámetros relacionados a la actividad del catalizador a 350°C y 305°C. Se observa que, al igual que con *Sb*, la adición de

K como promotor provoca una disminución de la conversión a medida que la carga del mismo aumenta. Esto es observable para todo el rango de temperaturas (ver Figura 9.39 en Anexo 9.14 para las demás temperaturas estudiadas).

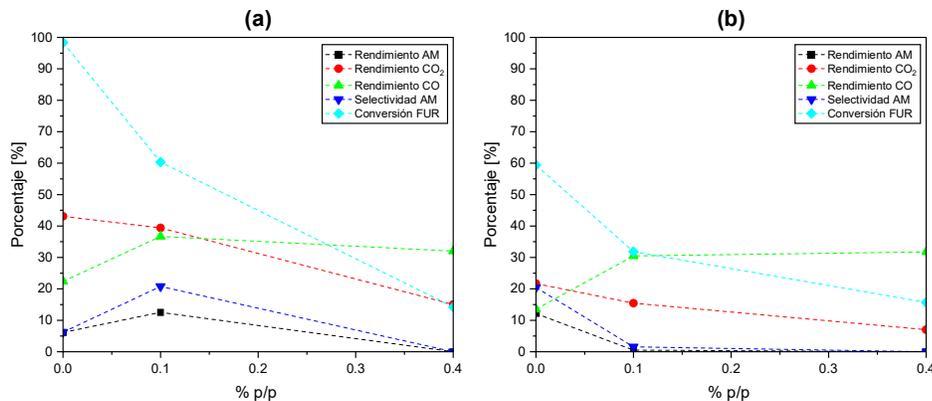


Figura 5.15: Efecto de la carga másica de K sobre la conversión de furfural y rendimientos de AM , CO y CO_2 a temperaturas de: (a) 350°C , (b) 305°C .

Inicialmente, para temperaturas altas, se observa un aumento de los rendimientos hacia AM cuando la carga de promotor es $0,1\% p/p$ desde 6% hacia 13% con un aumento de los rendimientos hacia CO que se mantienen aproximadamente constantes de 22% hacia 32% . Si bien se observa el mismo efecto en la conversión que al agregar Sb , en el caso de K el declive es mucho más abrupto y disminuye increíblemente cuando la carga de promotor es $0,4\%$, cayendo desde el 98 al 14% para temperaturas de 350°C .

En ningún caso los rendimientos hacia AM logran superar a los rendimientos de CO_x , si bien esto también se observa para Sb , con K como promotor las diferencias más sustanciales. A 350°C y una carga de $0,4\% p/p$ el rendimiento hacia AM es de 0% mientras que el rendimiento hacia CO , que corresponde al producto no deseado cuyos rendimientos fueron altos en todo el rango de temperaturas, es de 32% . A pesar de este mal comportamiento, a cargas de $0,1\% p/p$ se observan mejoras en los rendimientos de AM con respecto al VTi , pero aún bajo estas condiciones, dichos rendimientos son superados por los de CO y además, se dan a conversiones comparativamente bajas con respecto a VTi . Es claro que la adición de K empeora el desempeño catalítico y aunque existe una pequeña ventana en donde el catalizador promovido con $0,1\% p/p$ a temperaturas altas muestra rendimientos hacia AM mayores en comparación con VTi , se observan también rendimientos altos hacia CO que además son constantes a partir de dicha concentración.

Existe variada bibliografía con efectos contradictorios de K en reacciones de oxidación parcial. Sin embargo pareciera haber diferencias en el comportamiento de los catalizadores promovidos

con potasio según la molécula que se desea oxidar.

Por un lado, Eversfield et al. [23] estudiaron la reacción de oxidación parcial de o-xileno a anhídrido ftálico, encontrando efectos favorables de cargas bajas de K (alrededor de 0,21 % p/p), para las cuales se observaron aumentos en la selectividad hacia PA (producto deseado) y disminución en los rendimientos de CO_x . Adicionalmente y como parte de otro estudio relacionado, compararon con el efecto de otros promotores en la misma reacción, encontrando que, entre K , Sn y W , K resultó siendo el mejor promotor, ya que ofreció mejores actividades y selectividades hacia el producto deseado [14]. Por otro lado, Zhu et al. [34] estudiaron catalizadores de V_2O_5/TiO_2 , pero en la oxidación parcial de tolueno, encontrando resultados similares a los expuestos en este trabajo, en los cuales K disminuyó la actividad del catalizador y empeoró las selectividades.

Para comprender los resultados obtenidos, se debe tener en cuenta que la adición de metales alcalinos como promotores conlleva un envenenamiento parcial del catalizador al bloquear los sitios $V = O$, generalmente considerados activos para la oxidación parcial [15]. Este tema se exploró con mayor detalle en la Sección 5.1.4, donde se planteó que la adición de K no solo modifica estos sitios, si no que interactúa fuertemente con el soporte, llevando incluso al mismo a cambiar su fase cristalina a rutilo o a formar fases cristalinas de KVO_3 .

En los estudios de Zhu et al., se encontró que la actividad del catalizadores disminuía a cargas muy altas de K , siendo la razón atómica $K/V = 0,4$ el límite donde a valores mayores, la actividad decae drásticamente. Adicionalmente, a cargas altas de K , es posible observar señales de sitios $K - O - V$, las cuales no aparecen a bajas concentraciones, dado a la gran dispersión de K . Para la oxidación del tolueno, los productos de acoplamiento oxidativo desaparecen al aumentar la concentración de potasio, a favor de la formación de CO_x , resultados que están en línea con lo observado en este trabajo. Es así que se propone que el mal desempeño de estos catalizadores puede deberse a que se desactivación los sitios activos o que K facilita la combustión de los reactivos que se depositan en la superficie del catalizador debido a que se ha encontrado que la adición de K puede provocar la formación de nuevos sitios que facilitan la sobreoxidación de los intermediarios [34].

Por otro lado, se ha mostrado que K disminuye las concentraciones de especies electrofílicas de oxígeno (O_2^- y O^-) en pos del aumento de especies nucleofílicas de oxígeno (O^{2-}), de las cuales, las electrofílicas son caracterizadas por promover la combustión de los elementos mientras que las nucleofílicas son responsables por la oxidación selectiva [23, 47]. Con respecto a la característica

de las especies/enlaces de oxígeno, se ha reportado que, en catalizadores metálicos, puede haber diversos tipos de entornos en donde el oxígeno se comporta de diferentes maneras: puede formar un puente entre dos átomos de metal, $M-O-M$, o estar presente en el extremo de la estructura $M=O$. En ambos de estos entornos, el oxígeno es nucleofílico y, en muchos casos, la oxidación selectiva es promovida por este oxígeno reticular fuertemente unido y nucleofílico. También puede adsorberse para formar superóxidos, O_2^- y O^- estas son especies electrofílicas [47].

Si bien el consenso general consiste en que los enlaces $M-O-M$ o $M=O$ son los responsables de la oxidación selectiva, en hidrocarburos con enlaces $C-H$ fuertes, se presentan más dificultades para romper estos mismos en caso de querer oxidarlos, por lo que oxígenos con enlaces fuertes no proveen la energía suficiente para romperlos. Es por ello que se necesitan oxígenos radicales [47]. Los superóxidos y los peróxidos de H son considerados como oxígenos radicales. Adicionalmente, se ha reportado que en el caso de la oxidación de benceno hacia AM , se requiere la presencia de especies electrofílicas de oxígeno [48].

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se puede concluir que la adición de K no solo no presenta un efecto promotor para los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 , sino que empeora su desempeño y actividad, ya que tiene un efecto de envenenamiento en cuanto a sitios activos y provoca aparición de especies que pueden ser no activas o que promueven la sobreoxidación.

En el caso del catalizador promovido con Sb y K , aunque no exista una literatura específica que profundice en el efecto conjunto de ambos elementos en la actividad catalítica o si interactúan de manera que explique completamente el comportamiento del catalizador, es posible teorizar basándose en los hallazgos expuestos tanto para K como para Sb .

Como ya se mencionó, uno de los efectos del Sb en catalizadores es el aislamiento de sitios activos, creando zonas inactivas y disminuyendo la favorabilidad de la oxidación completa del reactivo. Este efecto también se ha observado en la presencia de K , donde envenena sitios y/o promueve la formación de sitios que facilitan la sobreoxidación.

Considerando que el catalizador con ambos promotores tiene el mayor contenido en masa de Sb (0,86% p/p), se podría sugerir que debido a la alta concentración del mismo, se aíslan demasiados sitios activos, dejando pocos disponibles para la reacción. Además, aunque la carga de potasio es intermedia (0,28% p/p), no se puede descartar su influencia en los sitios que no han sido afectados por el Sb , posiblemente agotando los sitios activos restantes. Esto podría explicar el mal desempeño catalítico, que se traduce en la nula producción de AM .

6. Conclusiones

La adición de promotores de *Sb* y *K* tuvo un impacto en la actividad de los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 . Se obtuvieron mejores producciones de *AM* por cantidad de vanadio para todos los catalizadores, en comparación con otros trabajos. La incorporación de *Sb* exhibió mejoras en el rendimiento hacia *AM*, mantuvo controlados los rendimientos hacia *CO* y disminuyó los rendimientos hacia *CO*₂. El catalizador con 0,4% *p/p* en *Sb* mostró los mejores resultados en este trabajo, obteniéndose selectividades de 49% a conversiones de furfural de 73%. Por el contrario, la adición de *K* como promotor empeoró el desempeño catalítico de las muestras, aumentando conversiones a favor de productos de combustión sin aumentos significativos en las selectividades hacia *AM*. El desempeño se vio empeorado con el aumento de la carga de *K*, llegando a mostrar selectividades nulas hacia *AM* cuando la carga de potasio fue de 0,4% *p/p*.

Mediante caracterizaciones se determinó la influencia estructural de la adición de promotores sobre el catalizador. Utilizando análisis *BET*, *XRD* y *SEM-EDS* fue posible concluir que la identidad de las muestras está dada casi exclusivamente por el soporte y que, teniendo salvedades en cuanto a los límites de detección de las caracterizaciones, las cargas de promotores fueron las esperadas y su distribución la óptima. Mediante análisis *TPR*, se pudo observar la influencia de la adición de *Sb* y *K* en las propiedades redox de los catalizadores. La adición de *Sb* aumentó los consumos de H_2 mientras que la adición de *K* los disminuyó.

Se teoriza que el buen desempeño de *Sb* podría deberse a: su rol como donante de O_2 para la etapa de reoxidación de las especies VO_x , la disminución de la acidez de la superficie que provoca tiempos de residencia menores para los intermediarios, haciendo menos probable la sobreoxidación, el aislamiento de sitios, que genera sitios inactivos para la sobreoxidación y la motivación de formación de especies de vanadio más selectivas hacia *AM*.

Por otro lado, el mal desempeño de *K* como promotor puede deberse a: interacciones fuertes entre soporte y promotor, que generan especies inactivas y/o que favorecen la sobreoxidación y a la disminución de especies de oxígeno claves en la oxidación de furfural hacia *AM*. Adicionalmente, el mal desempeño del catalizador con ambos promotores podría explicarse gracias a la presencia de efectos de aislamiento/perdida de sitios que poseen *K* y *Sb*.

De lo anterior, se concluye que *Sb* tiene propiedades promotoras para catalizadores de V_2O_5/TiO_2 , ya que aumenta selectividades y disminuye rendimientos de productos de combustión, mientras que *K* ofrece efectos contraproducentes, favoreciendo la sobreoxidación de los productos.

7. Recomendaciones

Como se vio en el presente trabajo, en general las caracterizaciones realizadas tuvieron limitaciones que no permitieron identificar con exactitud las cantidades de promotores depositadas en la superficie de los catalizadores. Por ello se recomiendan caracterizaciones que puedan identificar de mejor manera la presencia de vanadio y promotores en bajas cantidades.

Para identificar la naturaleza de las especies de vanadio se recomienda realizar espectroscopia Raman in situ pues, mediante el análisis de la intensidad de las bandas, podrían identificarse especies específicas de vanadio, así como estructuras cristalinas relacionadas a los soportes.

Adicionalmente, dadas las implicancias de la adición de *Sb*, resultaría de utilidad realizar Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (*XPS*), lo que permitiría identificar diferentes estados de valencia de *V*, para esclarecer aun mas los efectos de la adición de *Sb*.

Con respecto a las especies de oxígeno y su rol en la oxidación selectiva, no existe una caracterización que entregue información completa de las especies activas de oxígeno. Caracterizaciones como espectroscopias Raman, infrarroja (IR) y UV (UV-vis) permitirían obtener información cuantitativa sobre las especies de oxígeno. Específicamente, permitirían identificar diferencias entre especies de oxígeno $M = O$ o $M-O-M$ y O_2^- o O_2^{2-} . Asimismo, resonancia paramagnética electrónica (EPR) ha sido utilizada para observar especies con electrones desapareados. Mediante dicha caracterización, enlaces e interacciones entre especies O^- y O_2^- y muchos metales u óxidos de metales han sido estudiados, incluyendo TiO_2 y óxido de molibdeno soportado en sílice. Sin embargo, para la identificaciones de especies activas de oxígeno es necesario utilizar muchas de estas técnicas en conjunto. Un montaje propuesto implicaría la realización de un intercambio de isótopos de oxígeno, que permitiría investigar si las especies de oxígeno de la red y/o de la superficie son responsables de la actividad catalítica. Este sistema debería de incluir espectroscopia infrarroja, seguida de una espectrómetro de masas, de manera que se puedan recopilar datos sobre los tipos de especies superficiales, así como datos relacionados con los productos. El espectrómetro de masas mostraría qué productos (si los hay) contienen el oxígeno marcado isotópicamente y, trabajando hacia atrás con la información sobre los tipos de estructuras superficiales impartida por las bandas de IR, se podrían clarificar las especies activas de oxígeno. A partir de esto, se podría realizar un perfil *XPS* para caracterizar la estructura de los óxidos presentes en conjunto con *EPR*, que ayudaría a esclarecer el papel de las especies de oxígeno presentes [47].

8. Referencias

- [1] K. O. Yoro and M. O. Daramola, *CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect*, pp. 3–28. Elsevier, 1 2020.
- [2] L. Jeffry, M. Y. Ong, S. Nomanbhay, M. Mofijur, M. Mubashir, and P. L. Show, “Greenhouse gases utilization: A review,” *Fuel*, vol. 301, 10 2021.
- [3] X. Ge, C. Chang, L. Zhang, S. Cui, X. Luo, S. Hu, Y. Qin, and Y. Li, *Conversion of Lignocellulosic Biomass Into Platform Chemicals for Biobased Polyurethane Application*, vol. 3, pp. 161–213. Elsevier Inc., 1 2018.
- [4] J. Blanco, M. Linares, M. L. Granados, I. Agirre, I. Gandarias, P. L. Arias, J. Iglesias, J. Moreno, and A. García, “Integrated environmental and exergoeconomic analysis of biomass-derived maleic anhydride,” *Advanced Sustainable Systems*, vol. 6, 9 2022.
- [5] A. Chauvel and G. Lefebvre, *Petrochemical Processes*. Hydrocarbon processing, Editions OPHRYS, 2001.
- [6] Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, C. Baroi, A. M. Gaffney, and F. Li, “Recent advances in intensified ethylene production - a review,” 9 2019.
- [7] D. Hernández-Moreno, I. de la Casa Resino, and F. Soler-Rodríguez, *Maleic Anhydride*, pp. 138–141. Elsevier, 1 2014.
- [8] A. Scarso and G. Strukul, *Catalytic Oxidation Processes*, vol. 6, pp. 177–221. Elsevier Ltd, 2013.
- [9] K. J. Yong, T. Y. Wu, C. B. T. L. Lee, Z. J. Lee, Q. Liu, J. M. Jahim, Q. Zhou, and L. Zhang, “Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 161, 6 2022.
- [10] L. Zhang, G. Xi, K. Yu, H. Yu, and X. Wang, “Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts,” *Industrial Crops and Products*, vol. 98, pp. 68–75, 4 2017.
- [11] R. A. Parent, “Furfural,” in *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)* (P. Wexler, ed.), pp. 394–397, New York: Elsevier, second edition ed., 2005.
- [12] X. Li, J. Ko, and Y. Zhang, “Highly efficient gas-phase oxidation of renewable furfural to maleic anhydride over plate vanadium phosphorus oxide catalyst,” *ChemSusChem*, vol. 11, pp. 612–618, 2 2018.
- [13] P. Santander, L. Bravo, G. Pecchi, and A. Karelavic, “The consequences of support identity on the oxidative conversion of furfural to maleic anhydride on vanadia catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 595, 4 2020.
- [14] P. Eversfield, T. Lange, M. Hunger, and E. Klemm, “Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride on tungsten, tin, and potassium promoted VO_x on TiO₂ monolayer catalysts,” *Catalysis Today*, vol. 333, pp. 120–126, 8 2019.
- [15] A. Wellmann, L. Grazia, R. Bermejo-Deval, M. Sanchez-Sanchez, and J. A. Lercher, “Effect of promoters on o-xylene oxidation pathways reveals nature of selective sites on TiO₂ supported vanadia,” *Journal of Catalysis*, vol. 408, pp. 330–338, 4 2022.
- [16] S. P. Teong, G. Yi, and Y. Zhang, “Hydroxymethylfurfural production from bioresources: Past, present and future,” 2014.

- [17] X. Li, B. Ho, and Y. Zhang, "Selective aerobic oxidation of furfural to maleic anhydride with heterogeneous Mo – V – O catalysts," *Green Chemistry*, vol. 18, pp. 2976–2980, 2016.
- [18] X. Zhang, S. Xu, Q. Li, G. Zhou, and H. Xia, "Recent advances in the conversion of furfural into biochemicals through chemo- and bio-catalysis," 7 2021.
- [19] T. V. Andrushkevich, V. V. Kaichev, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, and V. I. Buktiyarov, "Selective oxidation of ethanol over vanadia-based catalysts: The influence of support material and reaction mechanism," *Catalysis Today*, vol. 279, pp. 95–106, 1 2017.
- [20] N. Alonso-Fagúndez, M. Ojeda, R. Mariscal, J. L. Fierro, and M. L. Granados, "Gas phase oxidation of furfural to maleic anhydride on $V_2O_5/\gamma - Al_2O_3$ catalysts: Reaction conditions to slow down the deactivation," *Journal of Catalysis*, vol. 348, pp. 265–275, 2017.
- [21] J. Niemantsverdriet and K. Wandelt, "Spectroscopy in catalysis. an introduction," *Angewandte Chemie-English Edition*, vol. 34, no. 4, p. 495, 1995.
- [22] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*. John Wiley & Sons, 2017.
- [23] P. Eversfield, W. Liu, and E. Klemm, "Effect of potassium on the physiochemical and catalytic characteristics of V_2O_5/TiO_2 catalysts in o-xylene partial oxidation to phthalic anhydride," *Catalysis Letters*, vol. 147, pp. 785–791, 3 2017.
- [24] O. Gómez-Cápiro, L. Bravo, P. Lagos, P. Santander, G. Pecchi, and A. Karelavic, "Kinetic and structural understanding of bulk and supported vanadium-based catalysts for furfural oxidation to maleic anhydride," *Catalysis Science and Technology*, vol. 11, pp. 6477–6489, 10 2021.
- [25] M. S. Murthy and K. Rajamani, "Kinetics of vapour phase oxidation of furfural on vanadium catalyst," 1974.
- [26] M. Che and J. C. Védrine, *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity*. John Wiley & Sons, 2012.
- [27] F. Delannay, *Characterization of heterogeneous catalysts*. Marcel Dekker, 1 1984.
- [28] Q. Wei, F. Huang, and Y. Cai, *Textile surface characterization methods*, pp. 26–57. Elsevier Inc., 2009.
- [29] S. Nasrazadani and S. Hassani, *Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries*, pp. 39–54. Elsevier, 1 2015.
- [30] G. C. Bond and S. F. Tahir, "Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity," 1991.
- [31] X. Du, X. Gao, Y. Fu, F. Gao, Z. Luo, and K. Cen, "The co-effect of Sb and Nb on the SCR performance of the V_2O_5/TiO_2 catalyst," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 368, pp. 406–412, 2 2012.
- [32] S. Rivera, "Estudio cinético de la oxidación parcial de furfural sobre catalizadores de vanadio promovidos por cobre y níquel," bachelor's thesis, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2023.
- [33] K. V. Narayana, A. Venugopal, K. S. R. Rao, S. K. Masthan, V. V. Rao, and K. Rao, "Amoxidation of 3-picoline over V_2O_5/TiO_2 (anatase) system. ii. characterisation of the catalysts by DTA, SEM, FTIR, ESR and oxygen and ammonia chemisorption," 1998.

-
- [34] J. Zhu, S. Lars, and T. Andemson, "Influence of potassium on the catalytic properties of V, O₅/TiO₂ catalysts for toluene oxidation," 1989.
- [35] D. W. Kwon, D. H. Kim, and S. C. Hong, "Promotional effect of antimony on the selective catalytic reduction NO with NH₃ over V – Sb/Ti catalyst," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 40, pp. 2577–2587, 8 2019.
- [36] D.-W. Park, B.-K. Park, D.-K. Park, and H.-C. Woo, "Vanadium-antimony mixed oxide catalysts for the selective oxidation of H₂S containing excess water and ammonia," 2002.
- [37] R. Koeppel, J. Nickl, A. Baiker, M. Polisset, J. Nogier, J. Nick, and A. Baiker, "Characterization of V₂O₅/TiO₂ eurocat samples by temperature-programmed reduction," 1994.
- [38] I. E. Wachs, Y. Chen, J.-M. Jehng, L. E. Briand, and T. Tanaka, "Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides," 2003.
- [39] "Effect of potassium doping on the structural and catalytic properties of V/Ti-oxide in selective toluene oxidation," 2000.
- [40] H. Guo, D. Li, D. Jiang, H. Xiao, W. Li, and Y. Sun, "Characterization and performance of V₂O₅/TiO₂ catalysts prepared by rapid combustion method," vol. 158, pp. 439–445, 12 2010.
- [41] "Effective silica supported Sb – V mixed oxide catalyst for selective oxidation of methanol to formaldehyde," *Journal of Catalysis*, vol. 260, pp. 295–304, 12 2008.
- [42] A. Vargas, "Estudio cinético de la oxidación parcial de furfural sobre catalizadores de vanadio," bachelor's thesis, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2022.
- [43] U.-A. Schubert, F. Anderle, J. Spengler, J. Zühlke, H.-J. Eberle, R. K. Grasselli, and H. Knözinger, "Possible effects of site isolation in antimony oxide-modified vanadia/titania catalysts for selective oxidation of o-xylene," 2001.
- [44] J. Spengler, F. Anderle, E. Bosch, R. K. Grasselli, B. Pillep, P. Behrens, O. B. Lapina, A. A. Shubin, H. J. Eberle, and H. Knözinger, "Antimony oxide-modified vanadia-based catalysts-physical characterization and catalytic properties," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 10772–10783, 11 2001.
- [45] F. Cavani, C. Corteili, A. Frattini, B. Panzacchi, V. Ravaglia, F. Trifir6, C. Fumagalli, R. Leanza, and G. Mazzoni, "A new approach to the characterization of V species in doped-V/Ti/O catalysts by means of TPR and TPO measurements: a study of the effect of promoters in the oxidation of o-xylene," 2005.
- [46] P. Rybarczyk, H. Berndt, J. Radnik, M. M. Pohl, O. Buyevskaya, M. Baerns, and A. Brückner, "The structure of active sites in Me – V – O catalysts (Me = Mg, Zn, Pb)and its influence on the catalytic performance in the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane," *Journal of Catalysis*, vol. 202, pp. 45–58, 2001.
- [47] O. C. Williams and C. Sievers, "Active oxygen species in heterogeneously catalyzed oxidation reactions," 3 2021.
- [48] A. Bielafiski and M. N. B', "V₂O₅ – MoO₃ catalysts for benzene oxidation," 1997.
- [49] M. A. Vannice and W. H. Joyce, *Kinetics of catalytic reactions*, vol. 134. Springer, 2005.

9. Anexos

9.1. Detalle de gases y calibraciones controladores de flujo

Tabla 9.1: Composición de gases utilizados en los experimentos catalíticos.

Gas	Marca	Pureza/Composición
Helio (He)	Air Liquide	99,999 %
Nitrógeno (N_2)	Air Liquide	99,999 %
Aire sintético	Air Liquide	$O_2 = 21\%$; $N_2 = 79\%$

Tabla 9.2: Calibración controlador MFC-23 ($N_{2,carr}$, Kofloc D8500).

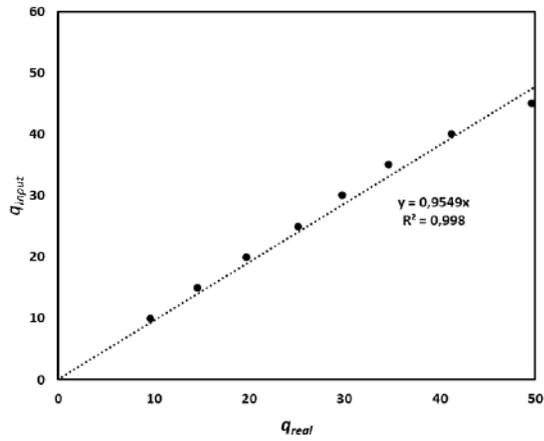
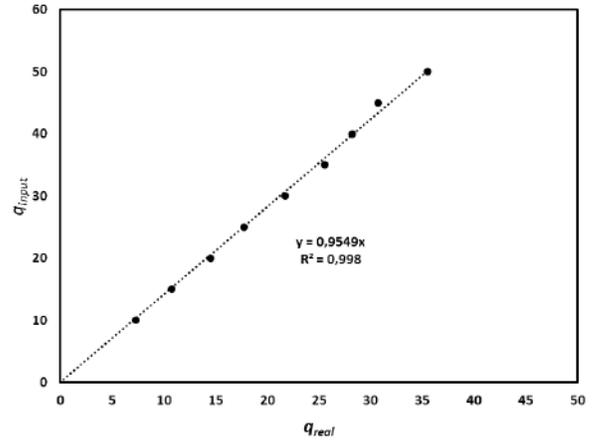
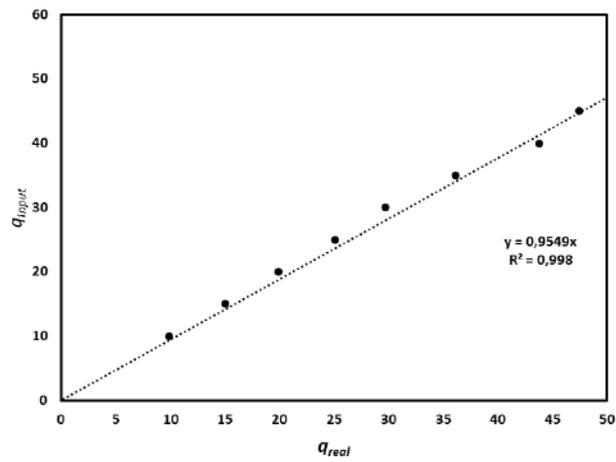
q_{input}	t_1 [s]	t_2 [s]	t_3 [s]	t_{prom} [s]	q_{real} [ml/min]
10	6,28	6,24	6,12	6,21	9,66
15	4,16	4,07	4,1	4,11	14,60
20	3,02	3,04	3,08	3,05	19,69
25	2,42	2,32	2,42	2,39	25,14
30	2,02	1,96	2,06	2,01	29,80
35	1,71	1,68	1,81	1,73	34,62
40	1,45	1,41	1,51	1,46	41,19
45	1,25	1,21	1,17	1,21	49,59
50	1,12	1,13	1,07	1,11	54,22

Tabla 9.3: Calibración controlador MFC-01 ($N_{2,sat}$, Kofloc D8500).

q_{input}	t_1 [s]	t_2 [s]	t_3 [s]	t_{prom} [s]	q_{real} [ml/min]
10	8,51	8,25	7,91	8,22	7,30
15	5,58	5,49	5,57	5,55	10,82
20	4,16	4,06	4,17	4,13	14,53
25	3,41	3,32	3,39	3,37	17,79
30	2,78	2,77	2,72	2,76	21,77
35	2,29	2,35	2,39	2,34	25,60
40	2,15	2,04	2,18	2,12	28,26
45	1,94	1,96	1,95	1,95	30,77
50	1,69	1,71	1,67	1,69	35,50

Tabla 9.4: Calibración controlador MFC-101 (Aire sintético, Kofloc D8700).

q_{input}	t_1 [s]	t_2 [s]	t_3 [s]	t_{prom} [s]	q_{real} [ml/min]
10	5,95	6,06	6,13	6,05	9,92
15	4,02	3,98	3,97	3,99	15,04
20	2,99	2,99	3,05	3,01	19,93
25	2,44	2,44	2,28	2,39	25,14
30	2,03	1,99	2,04	2,02	29,70
35	1,61	1,69	1,68	1,66	36,14
40	1,36	1,33	1,42	1,37	43,80
45	1,24	1,28	1,27	1,26	47,49
50	1,12	1,04	1,09	1,08	55,38

**Figura 9.1:** Curva de calibración MFC-23.**Figura 9.2:** Curva de calibración MFC-01.**Figura 9.3:** Curva de calibración MFC-101.

9.2. Pruebas previas a ensayos catalíticos

Previo a la realización de los ensayos catalíticos y dada la condición experimental del análisis a realizar en este trabajo, se decidió realizar una prueba para analizar el comportamiento del catalizador, la conversión que entrega y otras variables relevantes.

En la primera prueba, se decidió utilizar el programa de temperaturas descrito en la Figura 9.4. Para esta prueba, se utilizaron 150mg de catalizador y 1.5g de arena de cuarzo en el lecho. Una vez finalizada la prueba y analizados los resultados, se decidió modificar el perfil de temperaturas, ya que a temperaturas por debajo de los 305°C no se obtuvieron mediciones de AM, modificando así el programa de temperaturas al expuesto en la Sección 4.3.

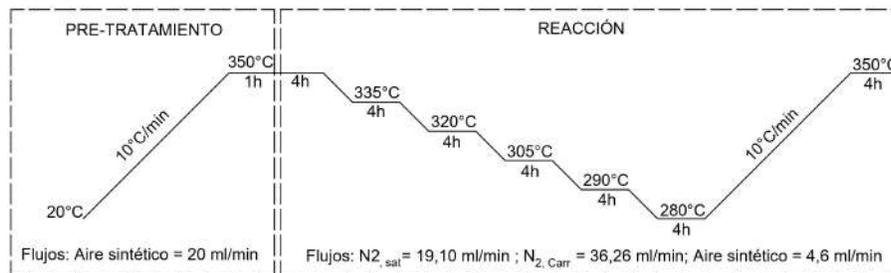


Figura 9.4: Programa de temperaturas para la prueba 1.

9.3. Calibración TPR

Luego de un análisis TPR se obtienen gráficos de consumo de H_2 en función de la temperatura. Mediante el uso del programa Origin es posible obtener el área bajo la curva de TPR.

Se utilizaron dos calibraciones entregadas por el laboratorio CarboCat, dado que se realizaron pruebas en periodos de tiempo separados por un cambio de ubicación del equipo, que implicó una calibración adicional. Para la primera calibración se tienen los siguientes datos y su curva de calibración respectiva:

Tabla 9.5: Experimentos de calibración con CuO con atenuación 32.

mmol CuO / mmol de H_2	mg CuO	Área Origin
0,045173591	3,5933	356,24524
0,066147045	5,2617	441,11795
0,190586875	15,1602	1439,12348
0,290401659	23,1000	2845,08975
0,360568884	28,6815	4392,29719

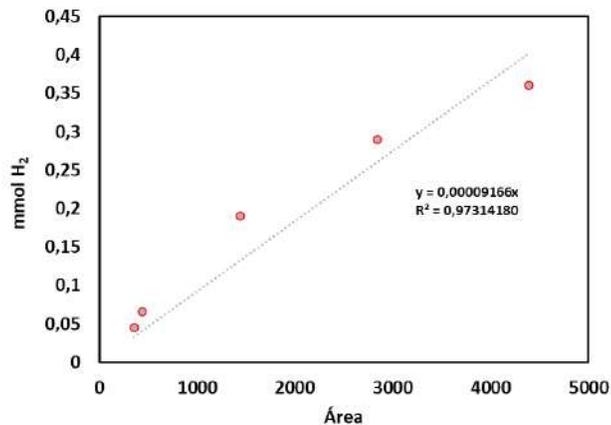


Figura 9.5: Curva de calibración 1.

Para el cambio de posición del equipo se sumaron experimentos a los datos anteriores, resultando en:

Tabla 9.6: Experimentos de calibración con CuO con atenuación 32, con datos actualizados al cambio de posición del equipo.

mmol CuO / mmol de H_2	mg CuO	Area Origin
0,045173591	3,5933	356,24524
0,066147045	5,2617	441,11795
0,125715004	10,0000	1532,5604
0,190586875	15,1602	1439,12348
0,290401659	23,1000	2845,08975
0,360568884	28,6815	4392,29719

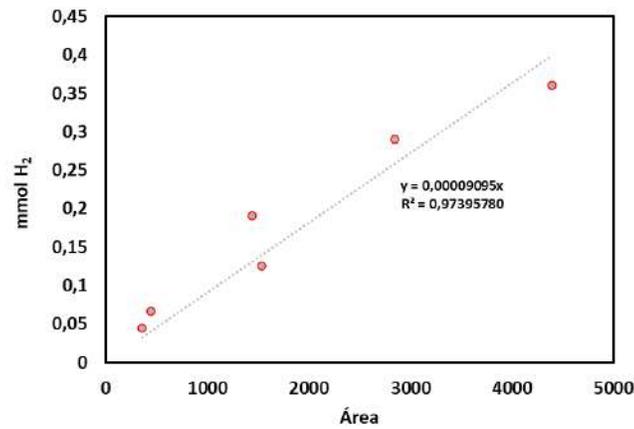


Figura 9.6: Curva de calibración 2.

Las ecuaciones para cada calibración son de la forma $y = m \cdot x$ y con ellas se puede extraer la cantidad de mmol de H_2 consumidos de la forma:

$$mmol H_2_{calib,1} = 0,00009166 \cdot \text{Área} \quad (9.1)$$

$$mmol H_2_{calib,1} = 0,00009095 \cdot \text{Área} \quad (9.2)$$

Con todo lo anterior se pudieron calcular los datos informados de la Tabla 5.2.

9.4. Equilibrio termodinámico en saturador y cálculo de flujos de cada componente

Suponiendo una mezcla ideal de furfural con $N_{2,sat}$, es posible utilizar la Ley de Raoult de la forma:

$$P \cdot y_F = p_F^\circ \cdot x_F \quad (9.3)$$

En donde:

- P : presión del sistema.
- y_F : fracción molar en fase gas del furfural en el saturador.
- P_F : Presión de vapor del furfural [bar].
- x_F : fracción molar en fase líquida del furfural.

La presión de saturación del furfural se puede obtener a partir de la ecuación de Antoine:

$$p_F^\circ[\text{bar}] = 10^{\frac{A - B}{T + C}} \quad (9.4)$$

En donde los parámetros A, B y C se pueden obtener de la base de datos NIST y corresponden a:

- $A = 4,09355$
- $B = 1430,133$
- $C = -84,449$

Y T es la temperatura absoluta del sistema. Para un sistema configurado a 25°C, la presión de saturación del furfural es:

$$p_F^\circ = 0,002519621 \text{ bar} = 0,251962075 \text{ kPa}$$

Y considerando que solo existe furfural en fase líquida y que la presión total del sistema es aproximadamente 1 bar, se tiene:

$$y_{F,sat} = \frac{p_F^\circ \cdot x_F}{P} = 0,002519621$$

Luego, considerando la presión parcial de furfural que se deseó mantener en el sistema (0,0804 kPa) y considerando una mezcla ideal en la alimentación para un sistema a presión atmosférica ($1 \text{ atm} \approx 100 \text{ kPa}$), la fracción molar del furfural es equivalente a la presión parcial del compuesto, por lo que puede calcularse de la forma:

$$y_F = \frac{0,0804 \text{ [kPa]}}{100 \text{ [kPa]}} = 8,04 \cdot 10^{-4}$$

Considerando el nitrógeno como gas ideal, se puede determinar la corriente de nitrógeno que debe entrar en el saturador para llevar al furfural a la presión de saturación ($N_{2,sat}$), utilizando la fracción molar del furfural en el saturador como la presión parcial del furfural:

$$y_{F,sat} = \frac{P_F}{P_F + P_{N_2}}$$

Despejando:

$$P_{N_2,sat} = \frac{P_F(1 - y_{F,sat})}{y_{F,sat}}$$

Luego, reemplazando:

$$P_{N_2,sat} = \frac{0,0804 \text{ [kPa]} \cdot (1 - 0,002519621)}{0,002519621} = 31,83 \text{ [kPa]}$$

$$y_{N_2,sat} = 0,3183$$

Como la razón de presiones parciales (P_{O_2}/P_{Fur}) es constante e igual a 20, se tiene:

$$y_{O_2} = y_F \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{Fur}} = 8,04 \cdot 10^{-4} \cdot 20 = 0,01608$$

La fracción de nitrógeno se puede calcular con la composición de aire sintético:

$$y_{N_2} = y_{O_2} \cdot \frac{79}{21} = 0,06049$$

Y luego, la composición del nitrógeno carrier se puede calcular de la forma:

$$y_{N_2,carr} = 1 - (y_F + y_{N_2,sat} + (y_{O_2} + y_{N_2})) = 0,6043$$

Ahora, para obtener los flujos de cada componente, se debe multiplicar el flujo total por cada una de las fracciones obtenidas anteriormente, así para el flujo de 60ml/min utilizado en los experimentos, se tiene:

$$F_{Fur} = y_F \cdot F_T = 8,04 \cdot 10^{-4} \cdot 60 \left[\frac{mL}{min} \right] = 0,04824 \left[\frac{mL}{min} \right]$$

$$F_{N_2,sat} = y_{N_2,sat} \cdot 60 \left[\frac{mL}{min} \right] = 19,097 \left[\frac{mL}{min} \right]$$

$$F_{aire} = (y_{O_2} + y_{N_2}) \cdot F_T = (0,01608 + 0,06049) \cdot 60 \left[\frac{mL}{min} \right] = 4,594 \left[\frac{mL}{min} \right]$$

$$F_{N_2,carr} = y_{N_2,carr} \cdot 60 \left[\frac{mL}{min} \right] = 36,259 \left[\frac{mL}{min} \right]$$

Posteriormente, se utilizaron estos valores en conjunto con las calibraciones del anexo 9.1 para obtener los valores que deberían ser ingresados en los controladores de flujo.

9.5. Compilación calibraciones cromatógrafo de gases

Para calcular los porcentajes volumétricos en la corriente de salida se utilizaron las calibraciones obtenidas por Patricio Lagos en su Memoria de título, las cuales se presentan a continuación.

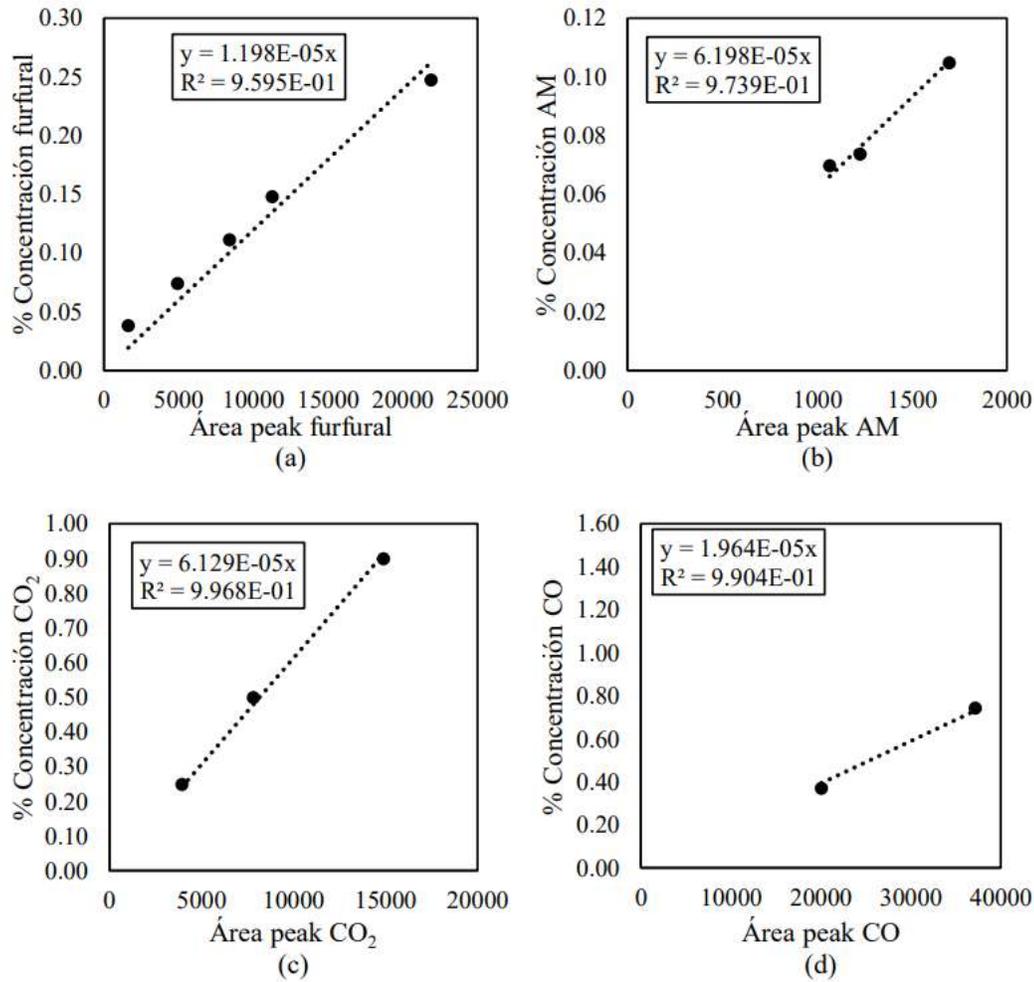


Figura 9.7: Curvas de calibración para furfural, AM, CO y CO₂ obtenidas por Lagos.

Adicionalmente, se presenta una recopilación de otras calibraciones, obtenidas por Alfonso Vargas en su memoria de título:

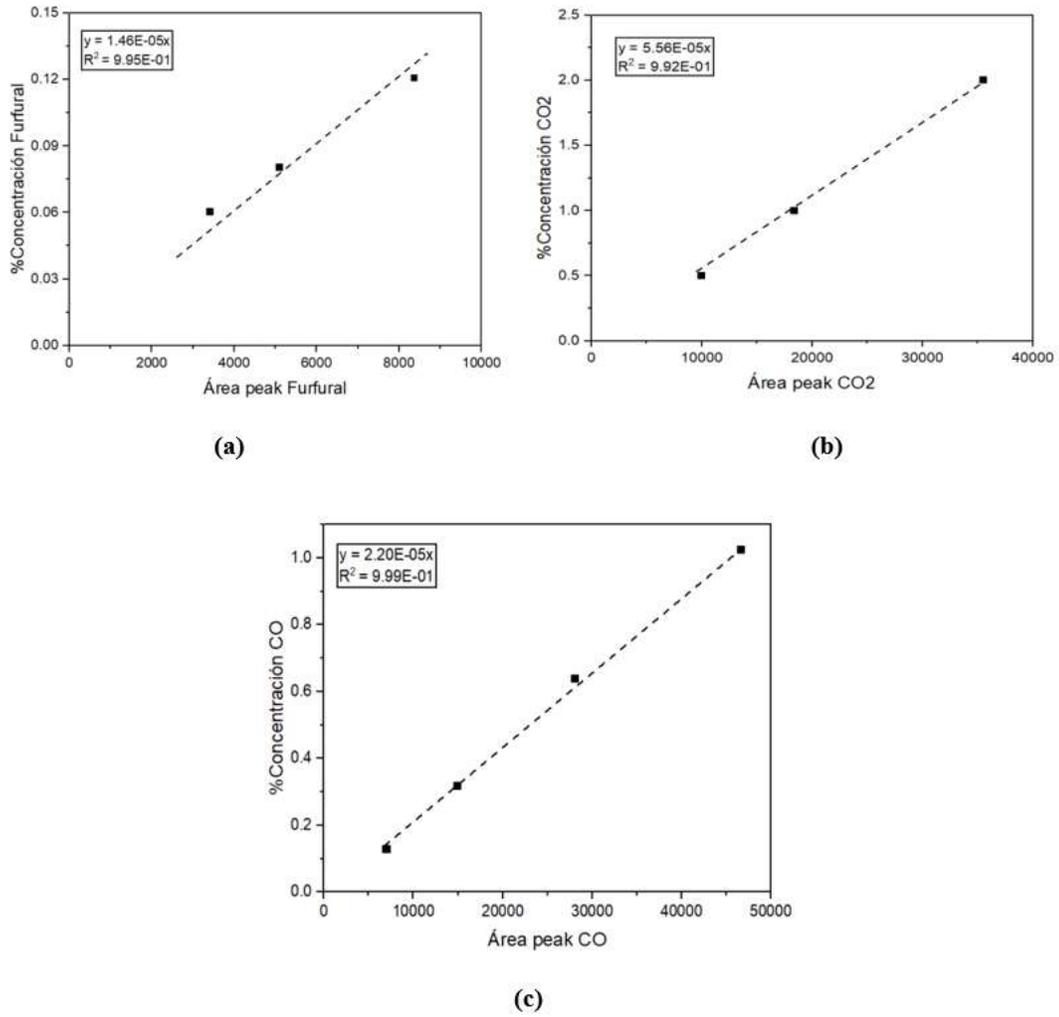


Figura 9.8: Curvas de calibración para furfural, CO y CO₂ obtenidas por Vargas

Finalmente, se presenta la calibración realizada para este trabajo con respecto al furfural, que además resultó bastante similar a las informadas anteriormente:

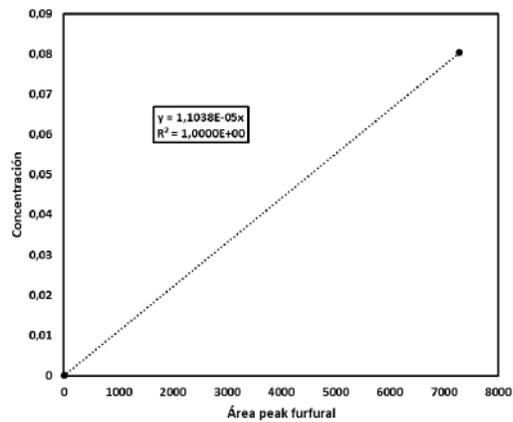
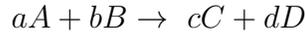


Figura 9.9: Curva de calibración para furfural obtenida para el presente trabajo.

9.6. Expresiones para el tratamiento de datos catalíticos

Para una reacción general de la forma:



Se define la conversión (X) con respecto a una especie A considerada como el reactivo limitante, como el número de moles de A que reaccionan por mol de A alimentado, de la forma:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}$$

Donde F_{A0} es el flujo molar de A de entrada al sistema [mol/s] y F_A es el flujo molar de A de salida del sistema [mol/s].

Por otro lado, se puede definir el rendimiento de una especie (Y) como los moles de producto por cantidad de moles de entrada de reactivo limitante

$$Y_D = \frac{F_D/d}{F_{A0}/a}$$

Donde F_D es el flujo molar del producto deseado que abandona el sistema [mol/s]. Además, se define el rendimiento de CO_2 (Y_{CO_2}) como el CO_2 formado mediante oxidación total de furfural y de AM (reacciones mostradas en la Figura 3.1) por lo que se sustrae lo liberado para formar AM .

$$Y_{CO_2} = \frac{CO_{2out} - AM_{out}}{5 \cdot FUR_{in}}$$

Otro parámetro catalítico utilizado en el presente trabajo es la Selectividad (S), que se puede definir como la cantidad de moles producidos de la especie deseada D por los moles consumidos del reactivo limitante A, considerando la relación estequiométrica entre ellos.

$$S_D = \frac{F_D/d}{(F_{A0} - F_A)/a}$$

El tiempo de residencia modificado se define como:

$$\tau_{mod} \left[\frac{mg_{cat}min}{mL} \right] = W/F$$

En donde

- W : Masa de catalizador [mg].
- F : Flujo volumétrico total del sistema [ml/min].

Además, se calculó el rendimiento de tiempo espacial, que se refiere a la cantidad de producto deseado por cantidad de catalizador (masa) utilizado por unidad de tiempo [49]:

$$STY \left[\frac{g_D}{kg_{cat}h} \right] = \frac{\dot{m}_D}{m_{cat}}$$

Donde $\dot{m}_D[g/h]$ es el flujo másico de producto deseado y $m_{cat}[kg]$ corresponde a la masa de catalizador utilizada. Para obtener los resultados de la Figura 5.11, se utilizó la expresión:

$$STY \left[\frac{g_D}{g_{Vanadio}h} \right] = \frac{\dot{m}_D}{m_{Vanadio}}$$

Donde $m_{Vanadio}[g]$ corresponde a la masa de vanadio calculada según la carga teórica.

9.7. Balance de carbono en el sistema

Utilizando las reacciones de la Figura 3.1, se desarrolló la siguiente expresión para el balance de carbono en el sistema:

$$\%C = \frac{5 \dot{n}_{FUR} + 4 \dot{n}_{AM} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CO}}{5 \dot{n}_{FUR, inicial}} \quad (9.5)$$

Tabla 9.7: Balance de carbono para el catalizador *VTi*

Temp	FUR [mol/s]	AM [mol/s]	CO [mol/s]	CO2 [mol/s]	Balance C
350	5,40E-10	2,02E-09	3,68E-08	7,28E-08	73,24
335	2,48E-09	6,81E-09	3,41E-08	6,97E-08	87,30
320	7,36E-09	7,89E-09	2,92E-08	5,93E-08	95,45
305	1,33E-08	3,99E-09	2,22E-08	3,96E-08	87,99
290	1,87E-08	1,45E-10	1,83E-08	2,27E-08	82,05
280	2,16E-08	0,00E+00	2,05E-08	1,42E-08	86,87
350	1,27E-09	5,64E-09	5,00E-08	7,67E-08	94,76

Tabla 9.8: Balance de carbono para el catalizador *Sb(0,1) – VTi*

Temp	FUR [mol/s]	AM [mol/s]	CO [mol/s]	CO2 [mol/s]	Balance C
350	5,14E-09	1,00E-08	6,13E-08	7,62E-08	123,70
335	7,71E-09	8,59E-09	5,77E-08	6,42E-08	118,56
320	1,07E-08	6,08E-09	5,42E-08	5,27E-08	112,27
305	1,38E-08	5,66E-09	5,06E-08	4,01E-08	110,83
350	4,64E-09	7,95E-09	6,14E-08	6,84E-08	112,48

Tabla 9.9: Balance de carbono para el catalizador *Sb(0,4) – VTi*

Temp	FUR [mol/s]	AM [mol/s]	CO [mol/s]	CO2 [mol/s]	Balance C
350	8,97E-09	1,17E-08	6,20E-08	6,03E-08	130,08
335	1,26E-08	9,64E-09	5,68E-08	4,68E-08	124,94
320	1,51E-08	6,52E-09	5,33E-08	3,61E-08	116,33
305	1,82E-08	4,24E-09	5,05E-08	2,61E-08	112,18
350	8,61E-09	1,06E-08	6,10E-08	5,26E-08	121,18

Tabla 9.10: Balance de carbono para el catalizador *K(0,1) – VTi*

Temp	FUR [mol/s]	AM [mol/s]	CO [mol/s]	CO2 [mol/s]	Balance C
350	1,30E-08	4,12E-09	6,03E-08	6,89E-08	128,27
335	1,70E-08	3,56E-09	5,61E-08	5,05E-08	125,42
320	1,99E-08	1,35E-09	5,21E-08	3,67E-08	117,91
305	2,24E-08	1,63E-10	5,01E-08	2,56E-08	114,59
350	1,37E-08	2,61E-09	5,95E-08	5,51E-08	117,75

Tabla 9.11: Balance de carbono para el catalizador $K(0,4) - VTi$

Temp	FUR [mol/s]	AM [mol/s]	CO [mol/s]	CO2 [mol/s]	Balance C
350	2,82E-08	0,00E+00	5,26E-08	2,47E-08	132,82
335	2,74E-08	0,00E+00	5,33E-08	1,99E-08	128,01
320	2,73E-08	0,00E+00	5,23E-08	1,55E-08	124,22
305	2,77E-08	0,00E+00	5,22E-08	1,15E-08	123,08
350	2,50E-08	0,00E+00	5,44E-08	2,36E-08	123,61

Tabla 9.12: Balance de carbono para el catalizador $K - Sb - V_2O_5/TiO_2$ (0,1%)

Temp	FUR [mol/s]	AM [mol/s]	CO [mol/s]	CO2 [mol/s]	Balance C 2
350	2,63E-08	0,00E+00	6,85E-08	3,61E-08	143,73
335	2,68E-08	0,00E+00	6,79E-08	2,94E-08	140,82
320	2,65E-08	0,00E+00	6,80E-08	2,29E-08	136,04
305	2,71E-08	0,00E+00	6,83E-08	1,83E-08	135,27
350	2,39E-08	0,00E+00	7,08E-08	3,31E-08	135,91

9.8. Resultados SEM – EDS

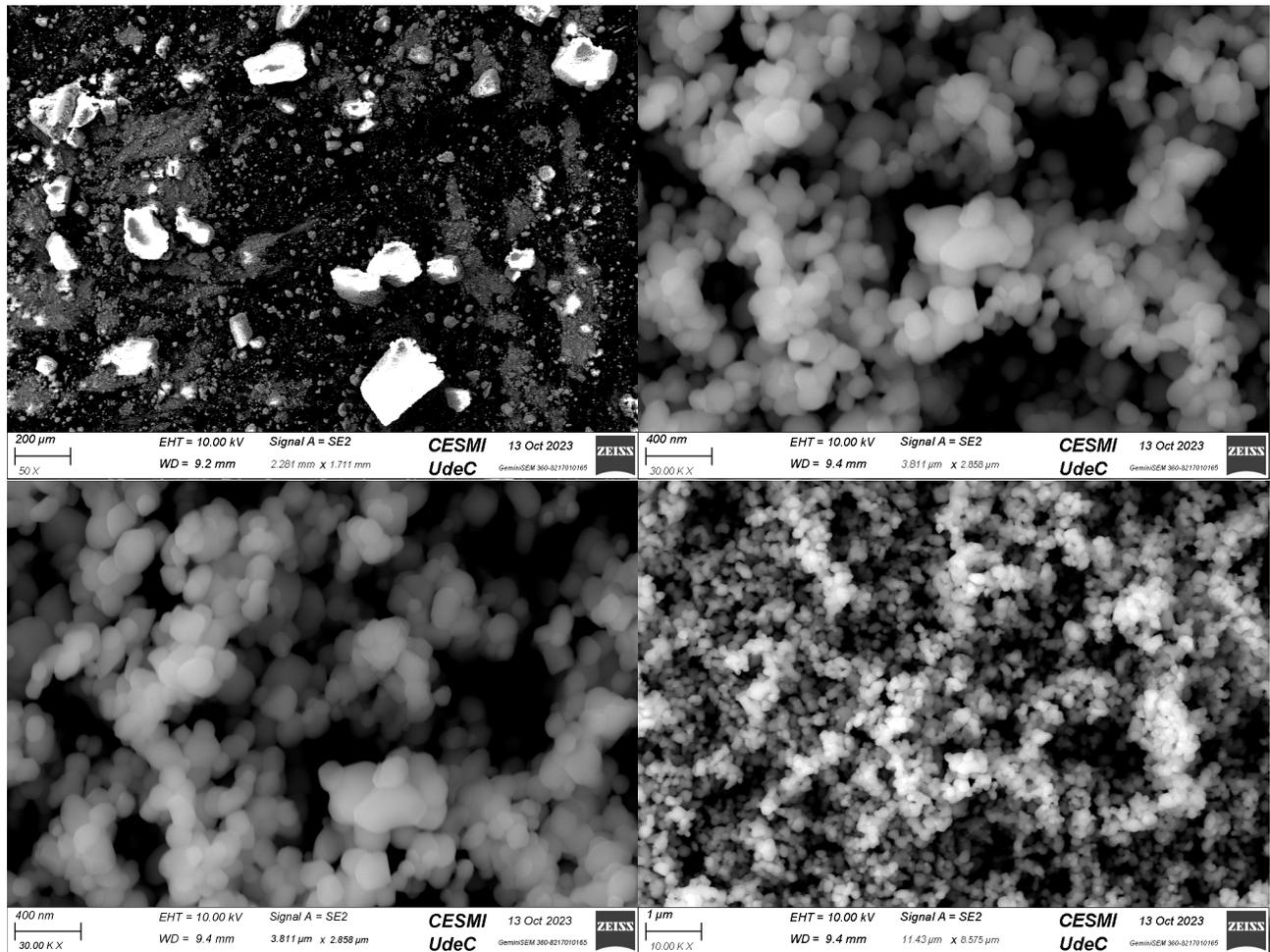


Figura 9.10: Imágenes SEM para el catalizador K(0,1) – VTi.

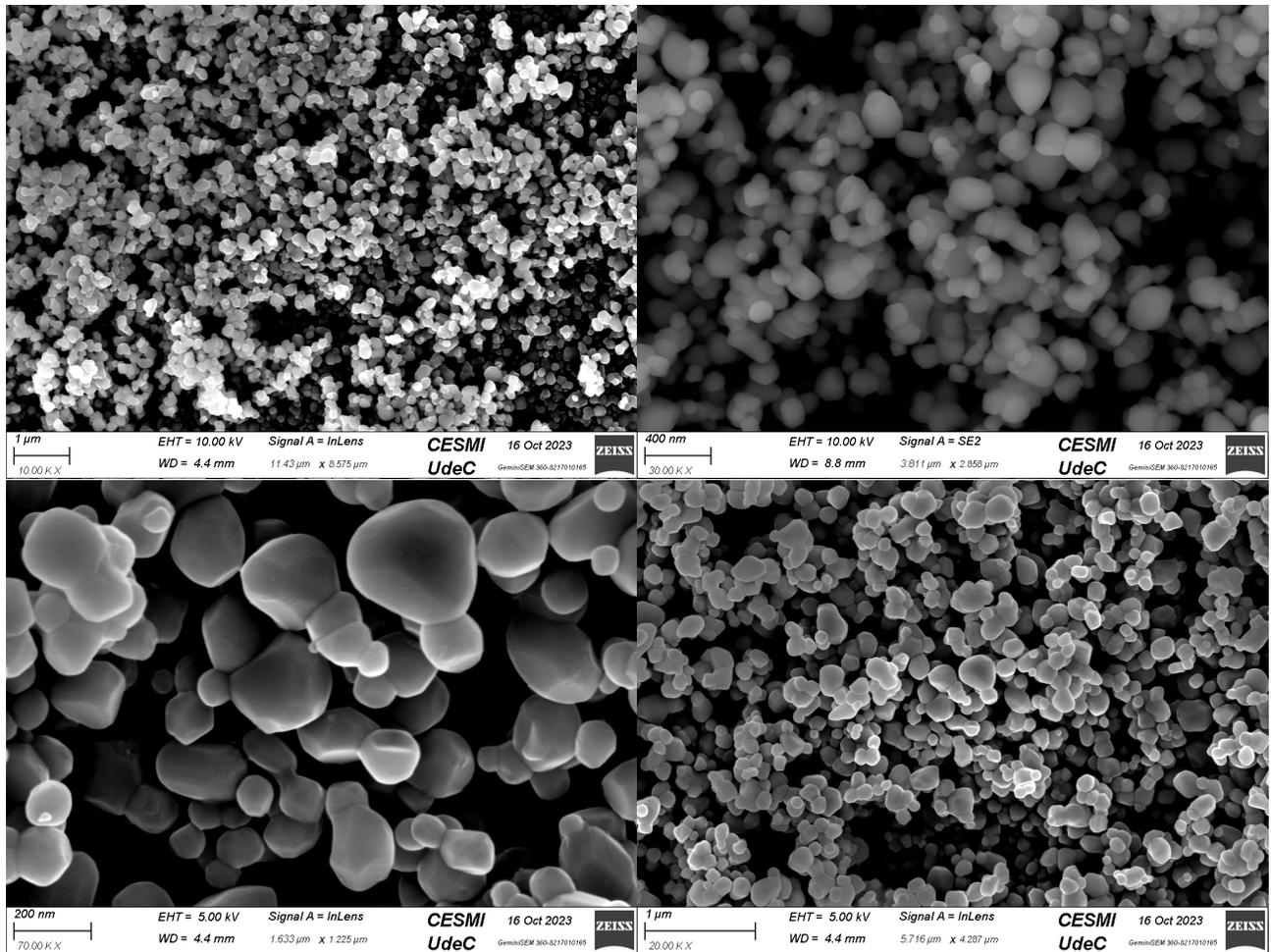


Figura 9.11: Imágenes SEM para el catalizador $K(0,4) - VTi$.

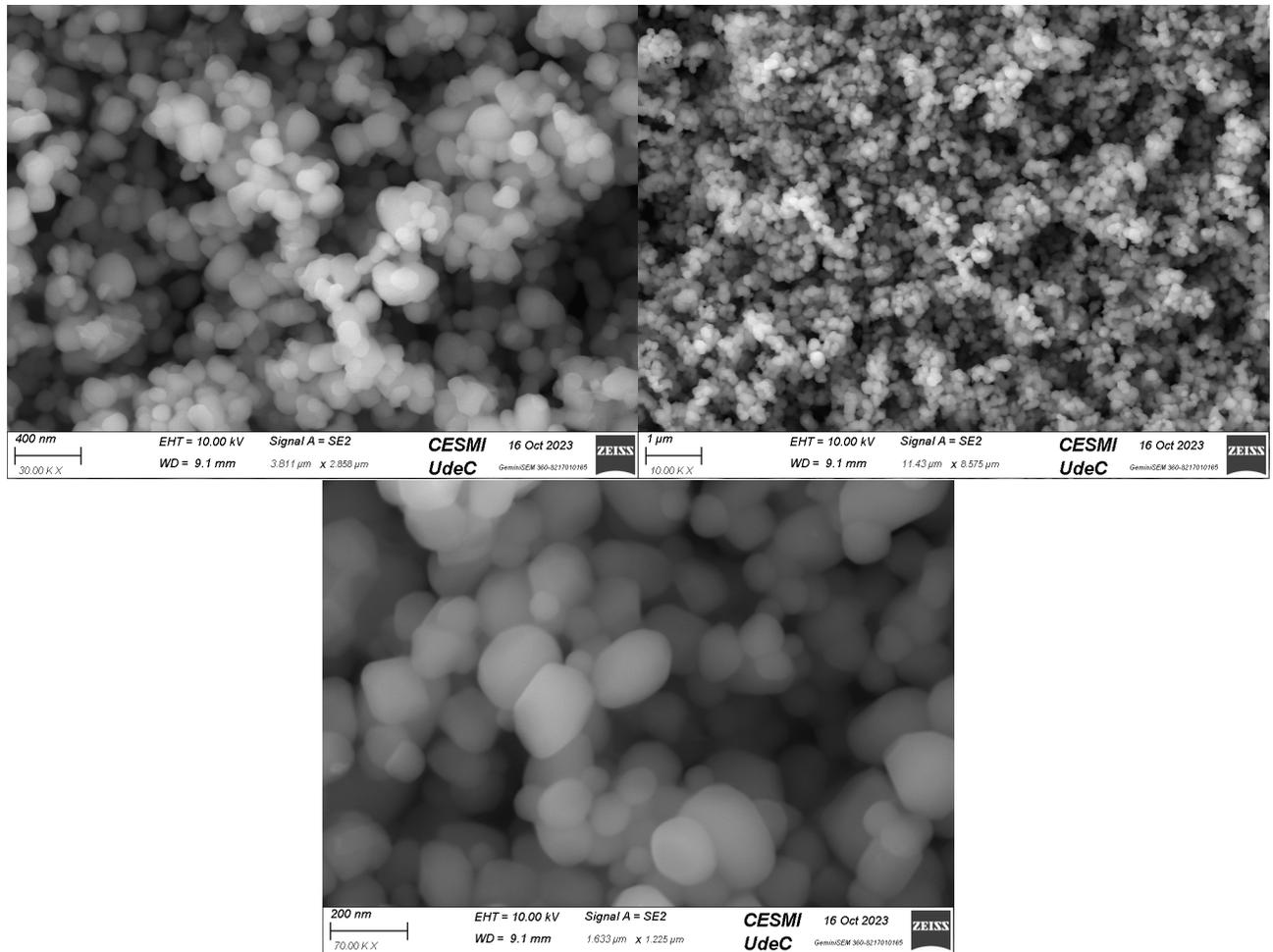


Figura 9.12: Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,1) - VTi$.

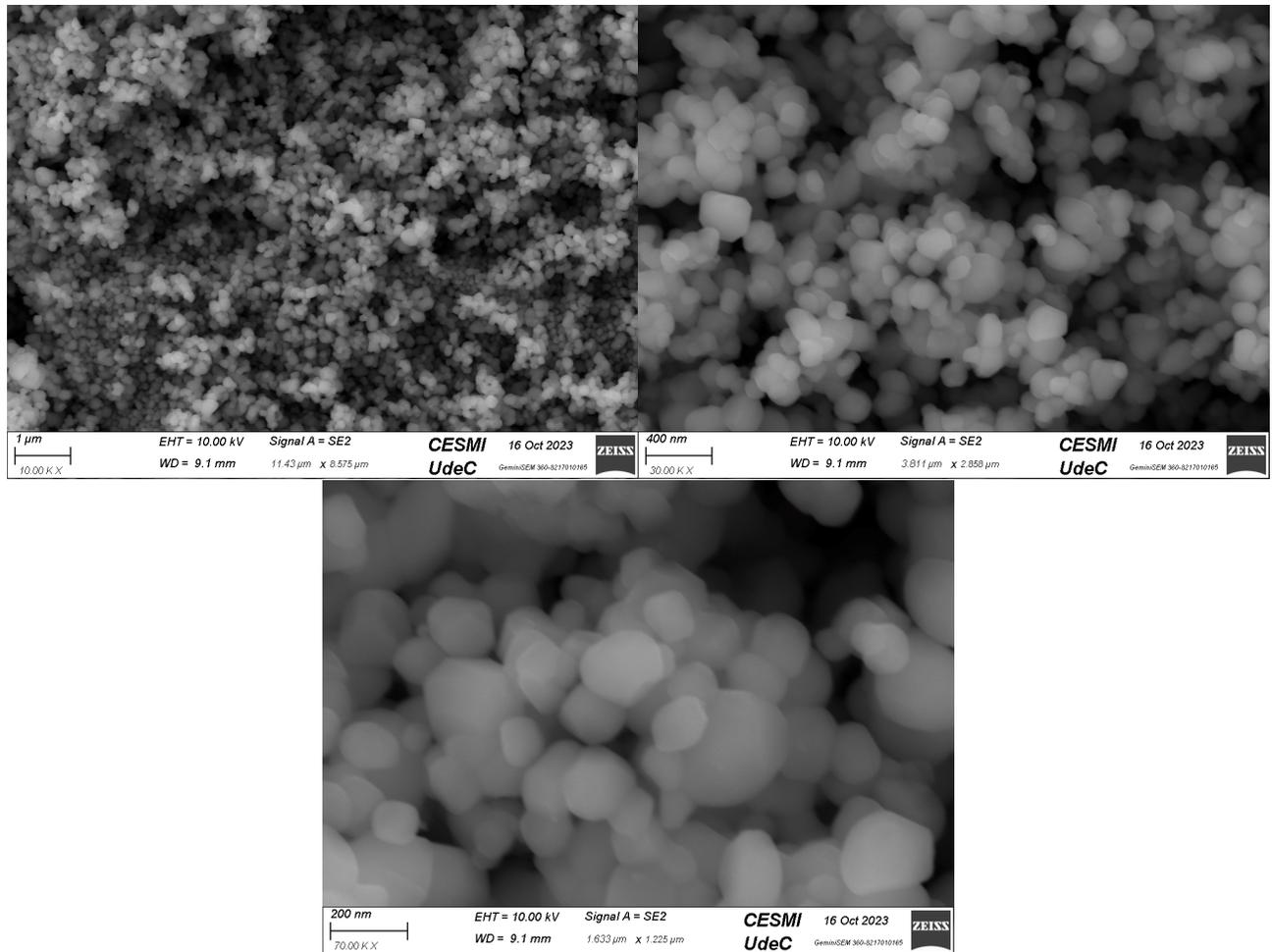


Figura 9.13: Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,4) - VTi$.

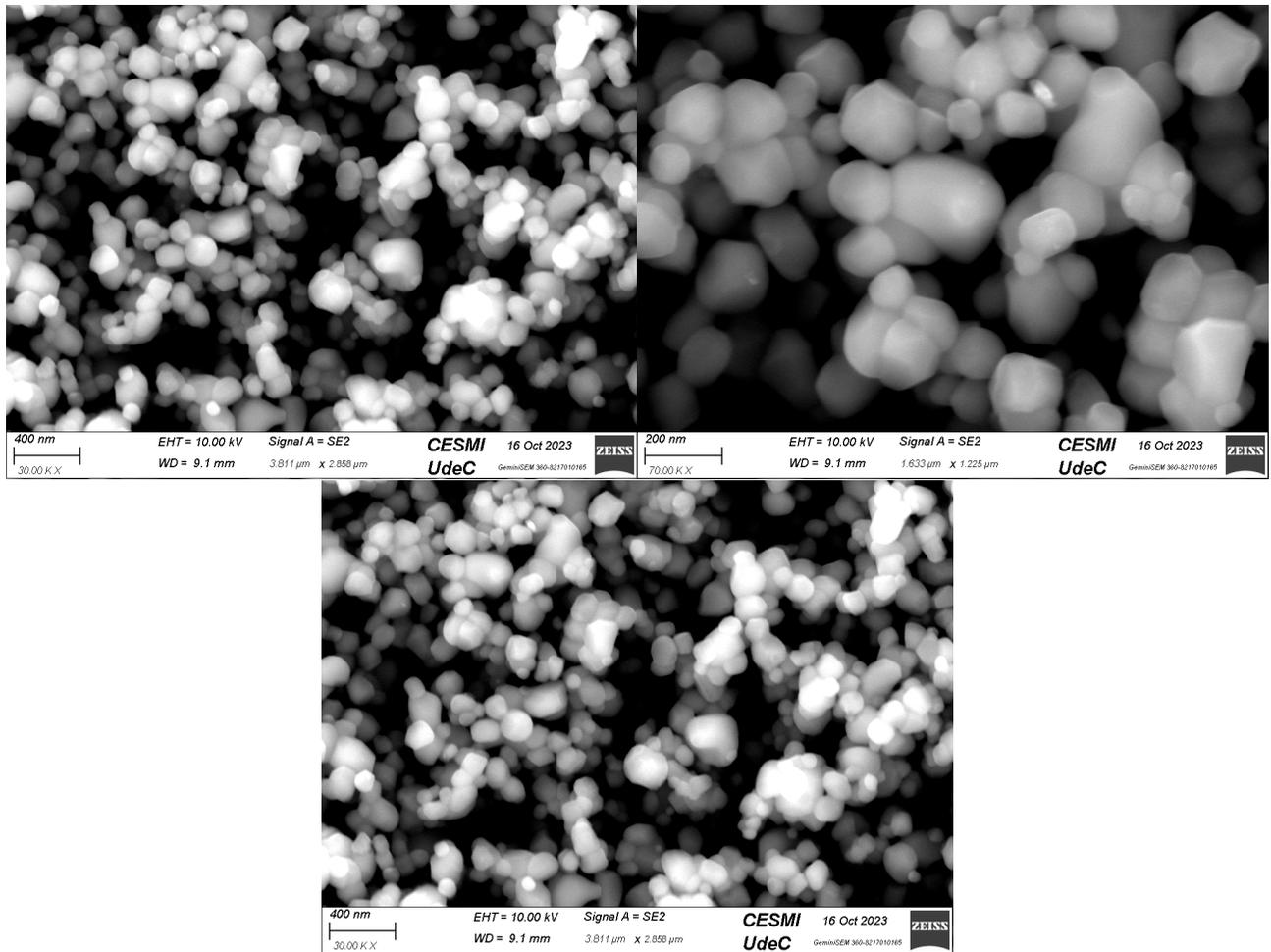


Figura 9.14: Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$.

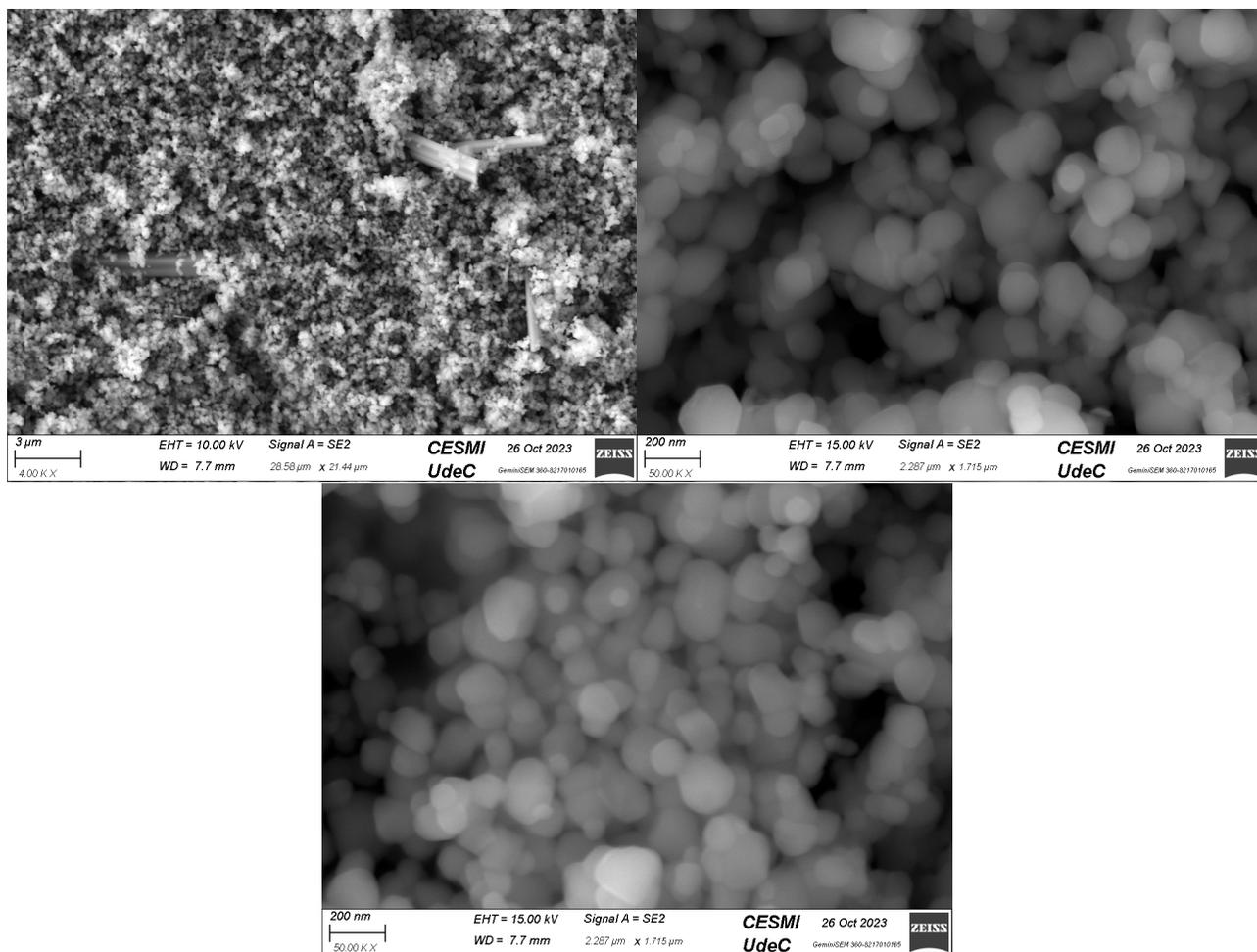


Figura 9.15: Imágenes SEM para el catalizador VTi.

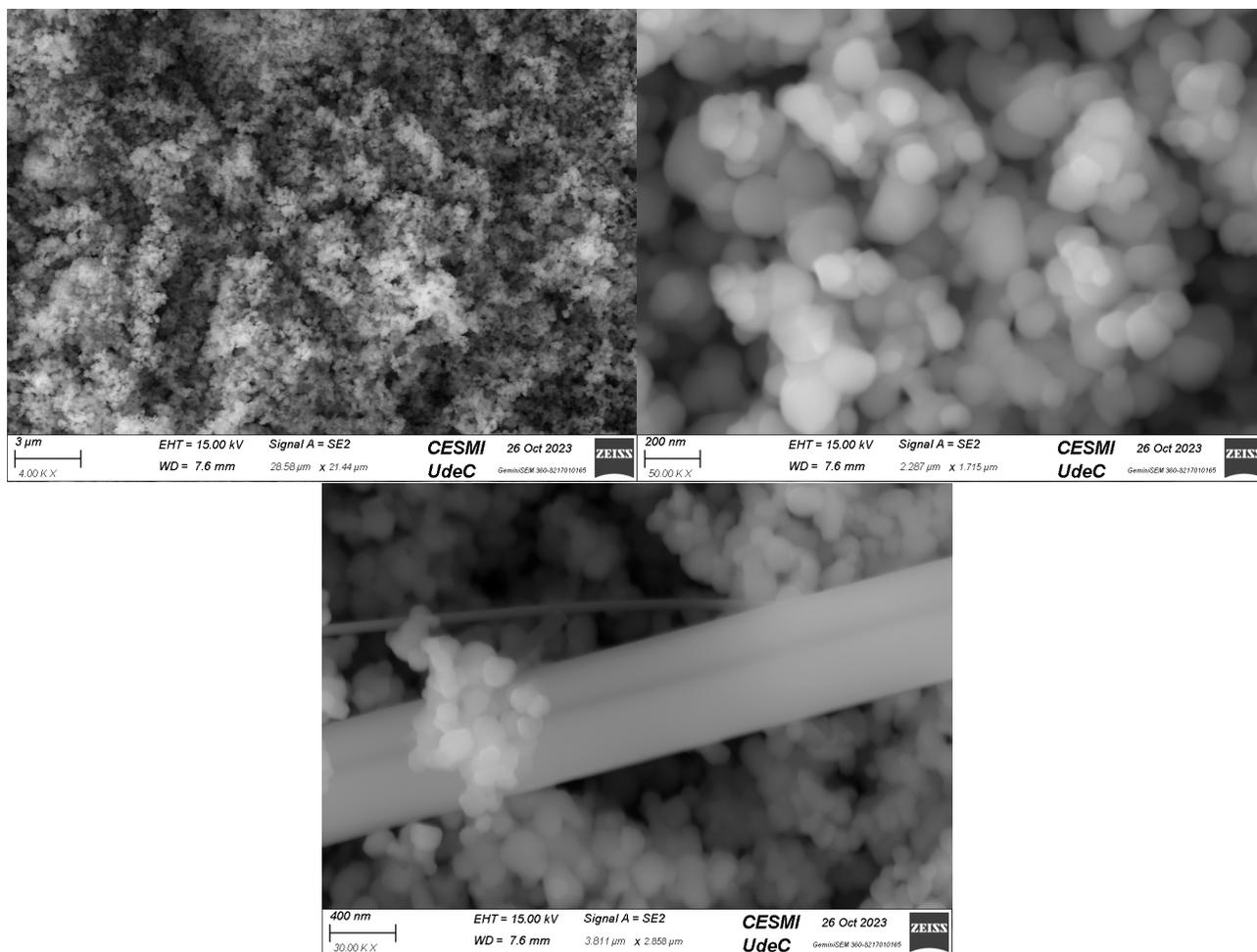


Figura 9.16: Imágenes SEM para el catalizador $Sb(0,1) - VTi$ (Prueba 2).

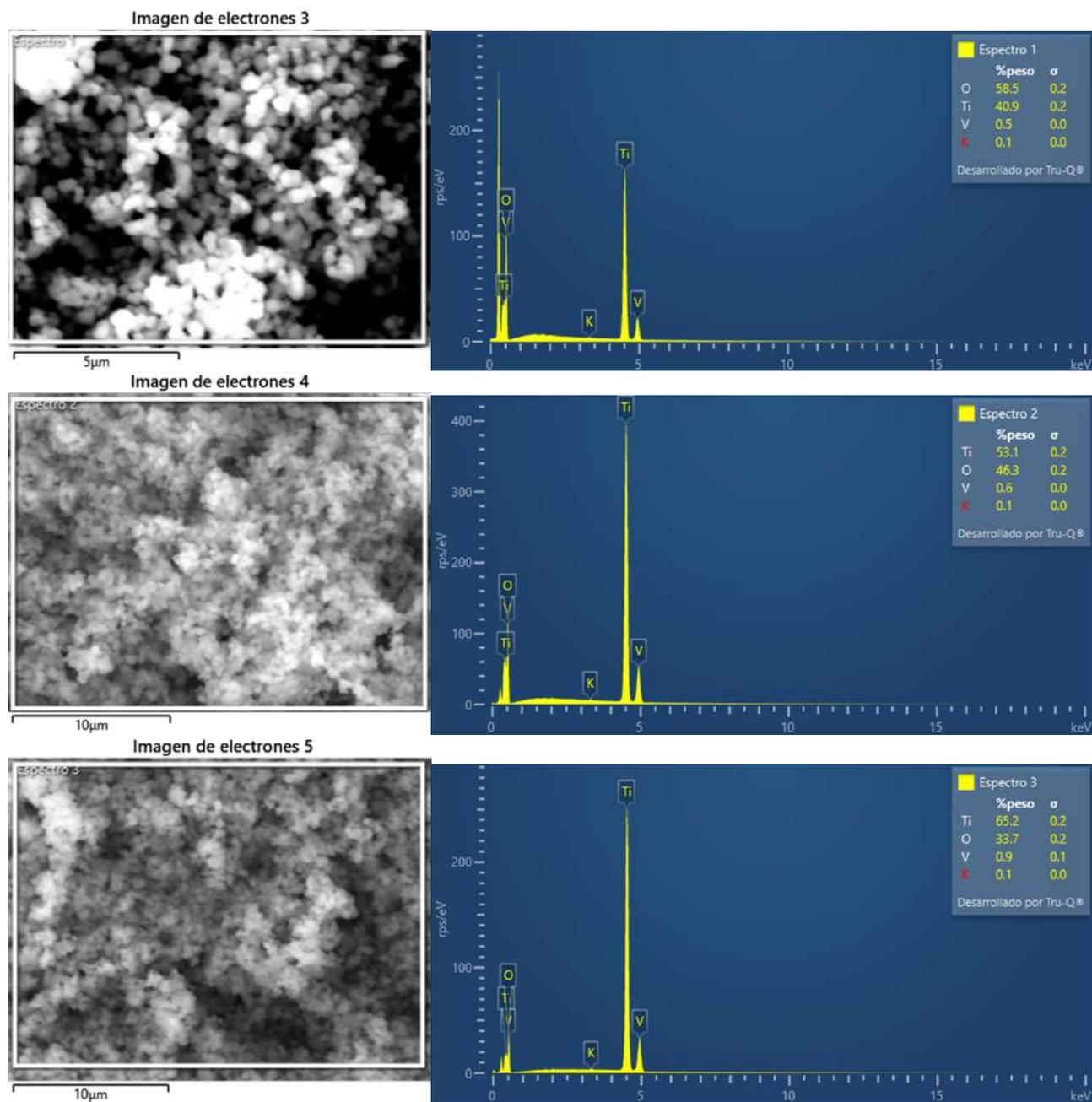


Figura 9.17: Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $K(0,1) - VTi$

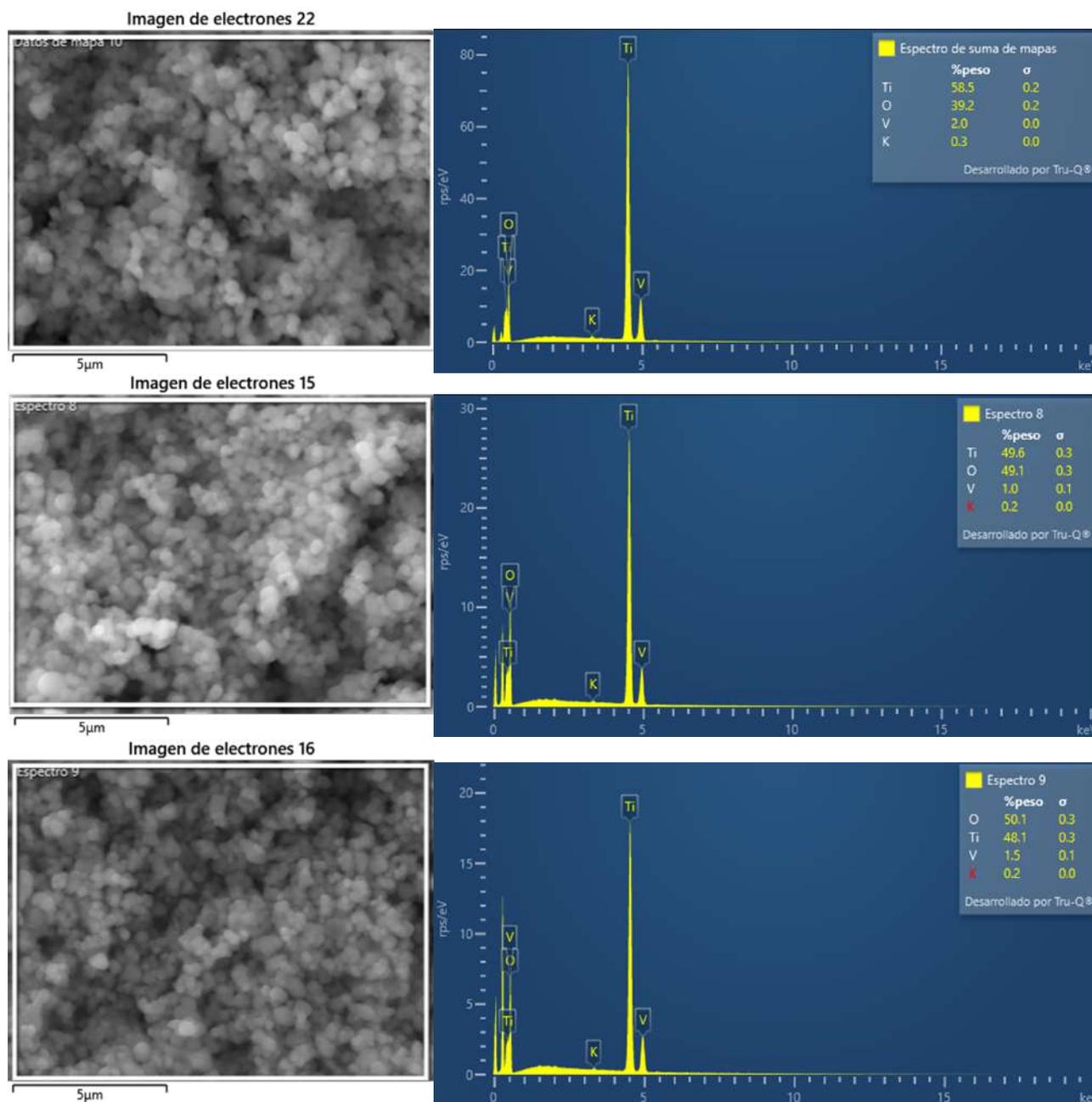


Figura 9.18: Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $Sb(0,1) - VTi$

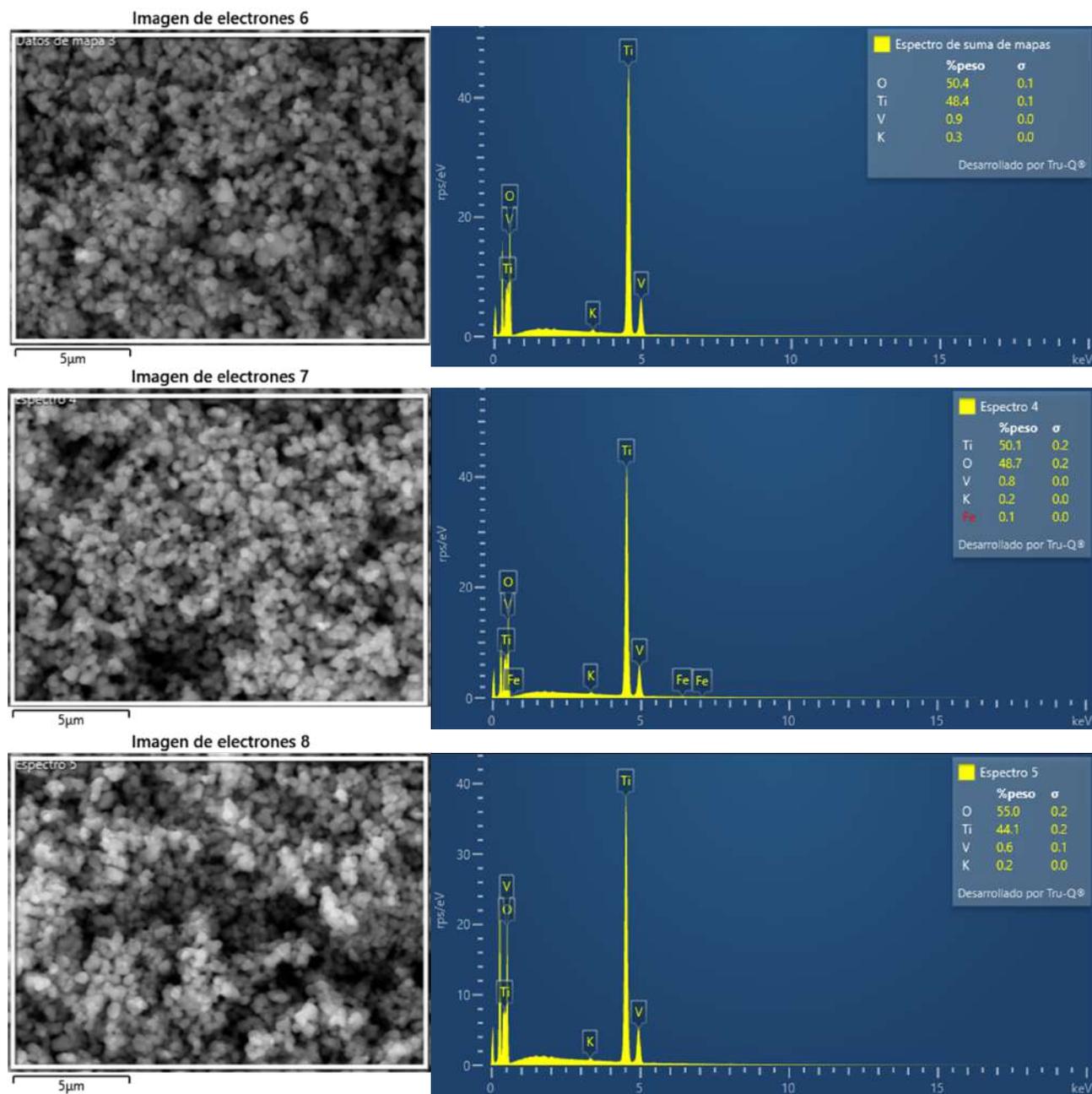


Figura 9.19: Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $K(0,4) - VTi$

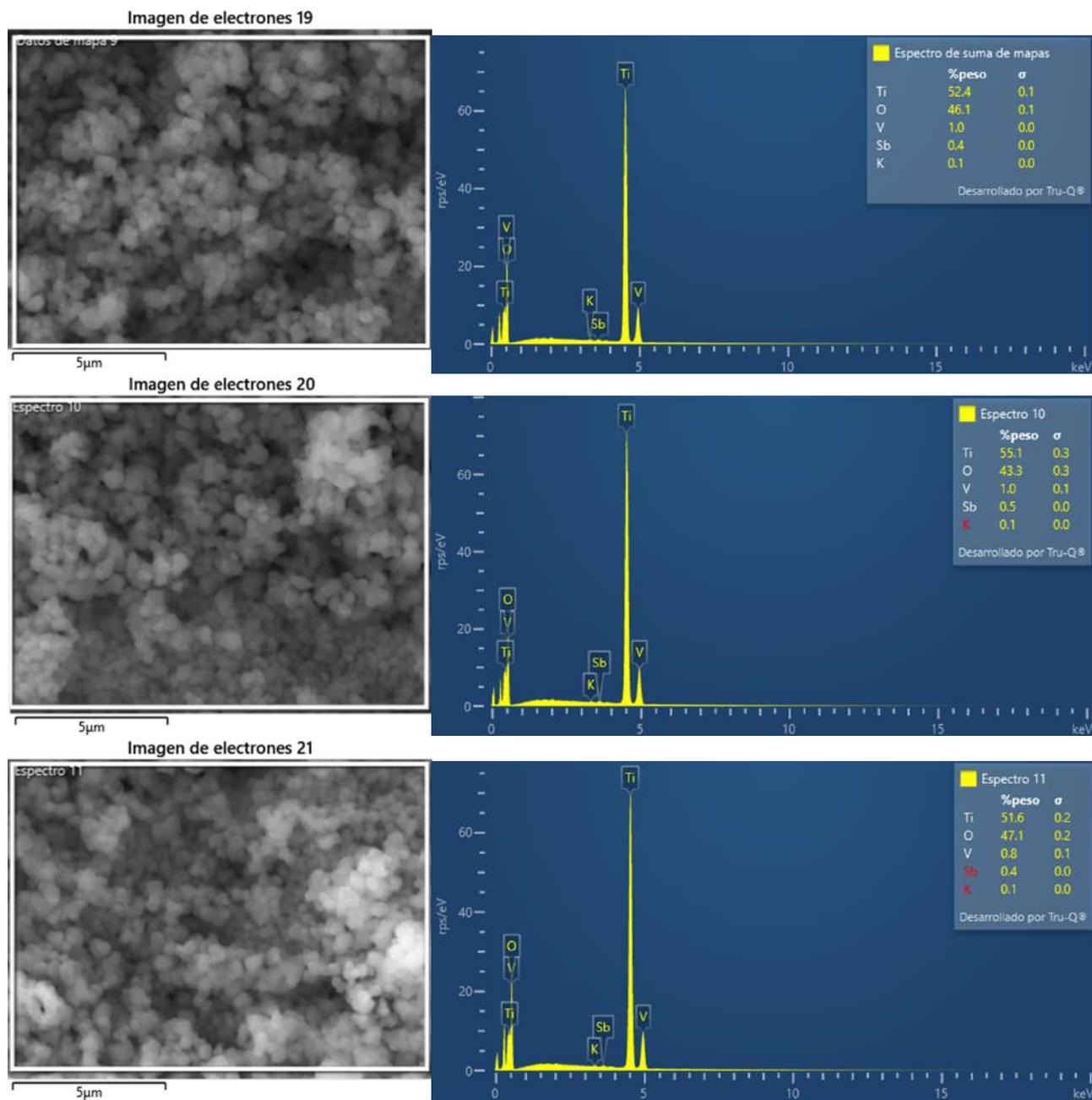


Figura 9.20: Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $Sb(0,4) - VTi$

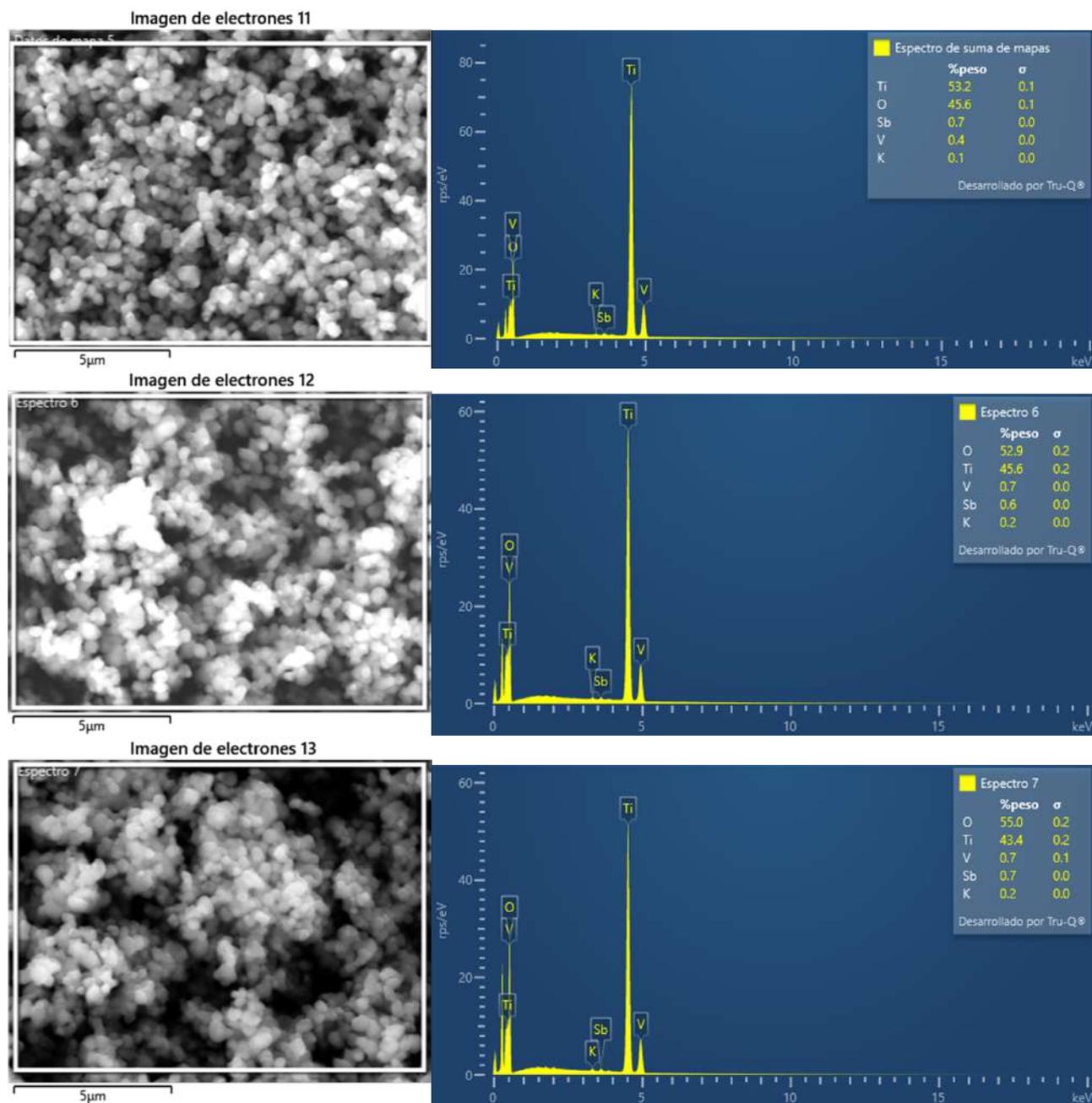


Figura 9.21: Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$

Imagen de electrones 1

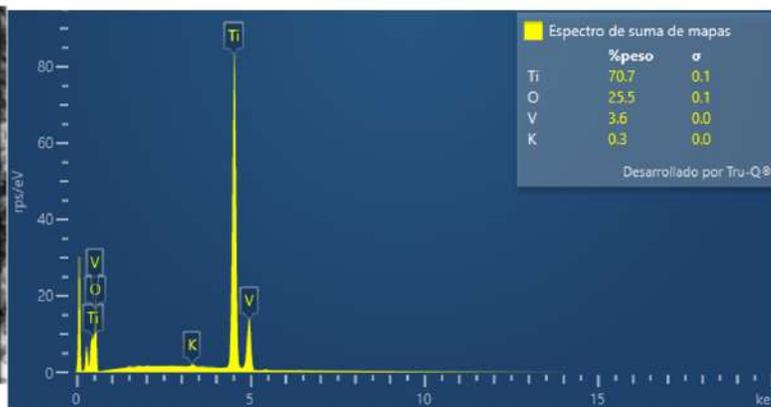
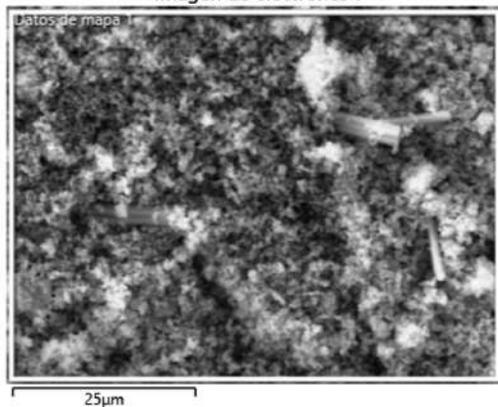


Imagen de electrones 3

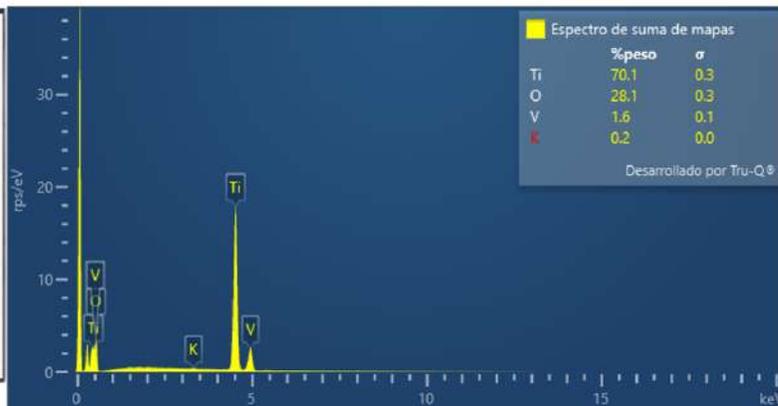
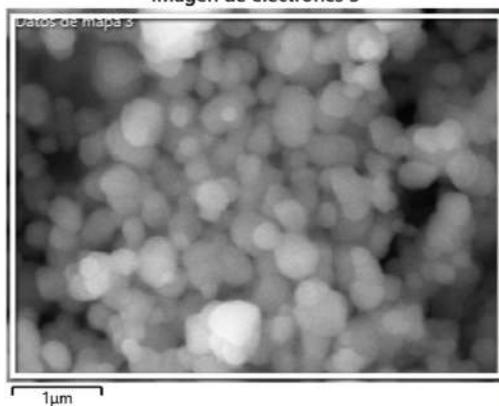
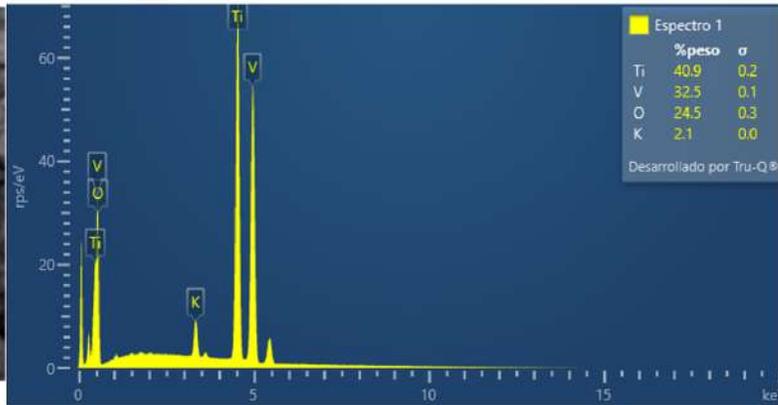
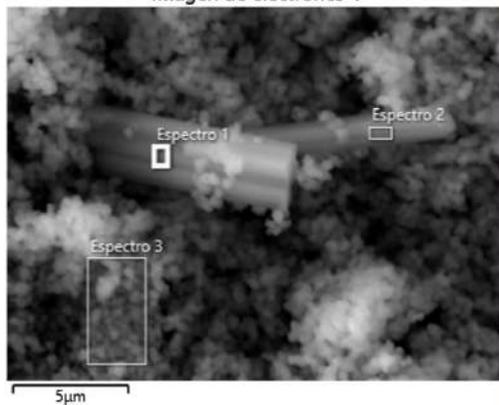


Imagen de electrones 4



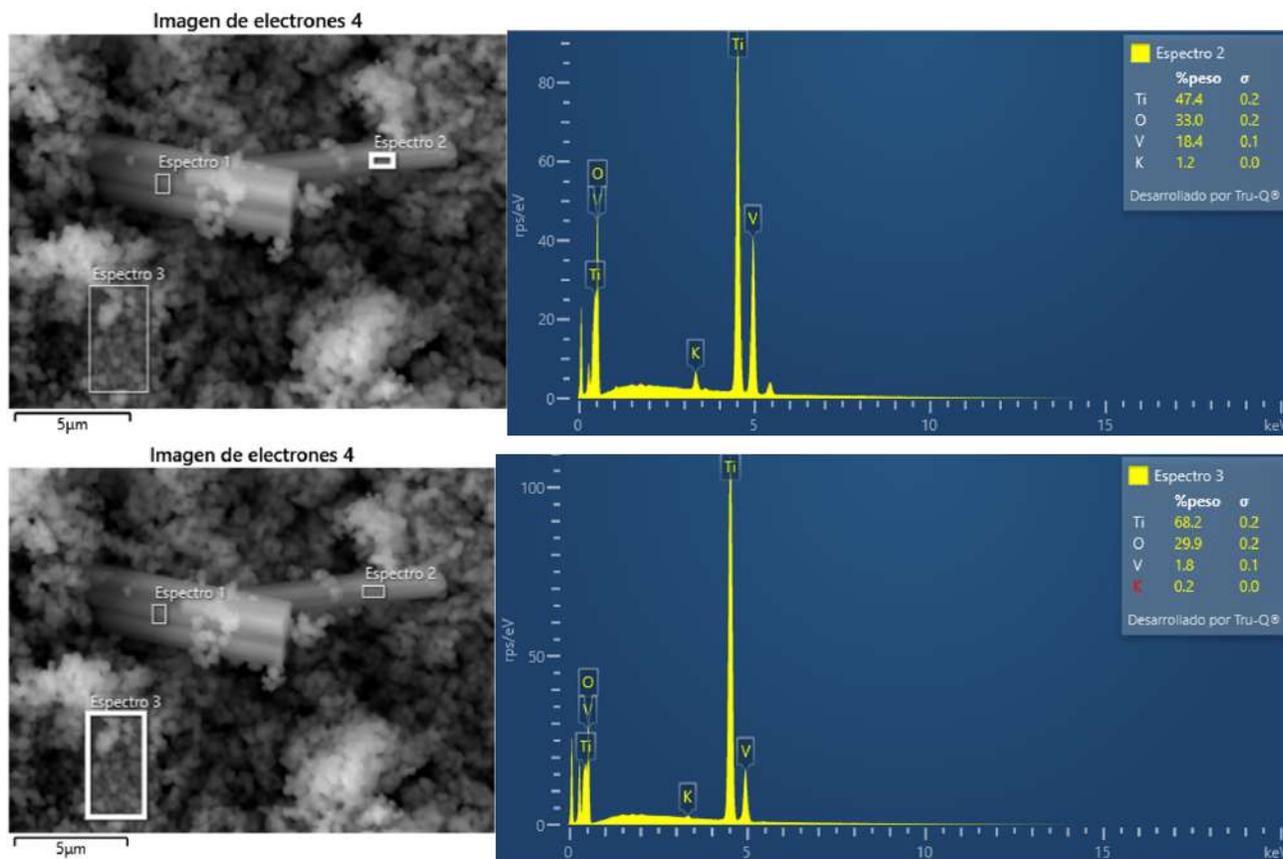
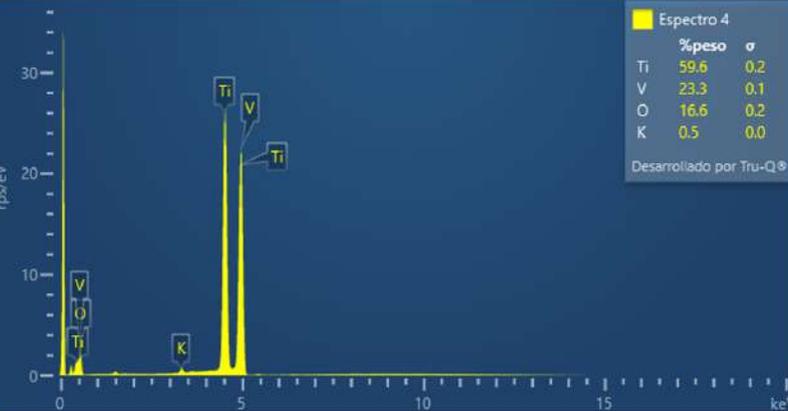
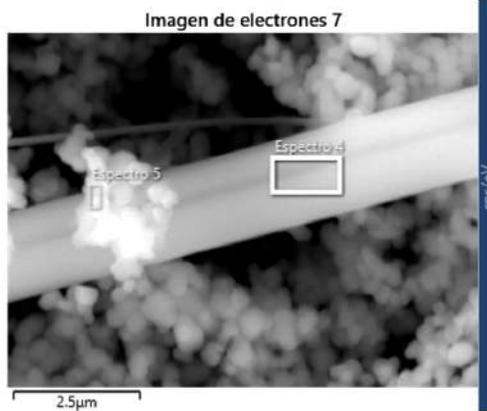
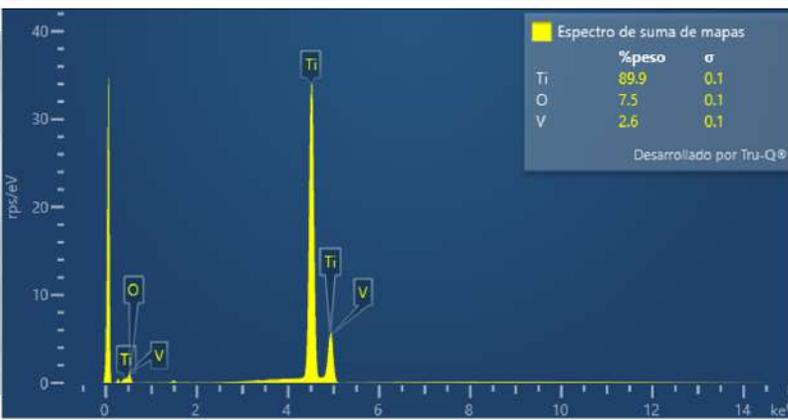
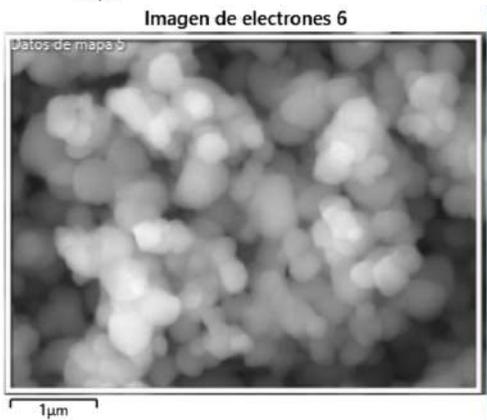
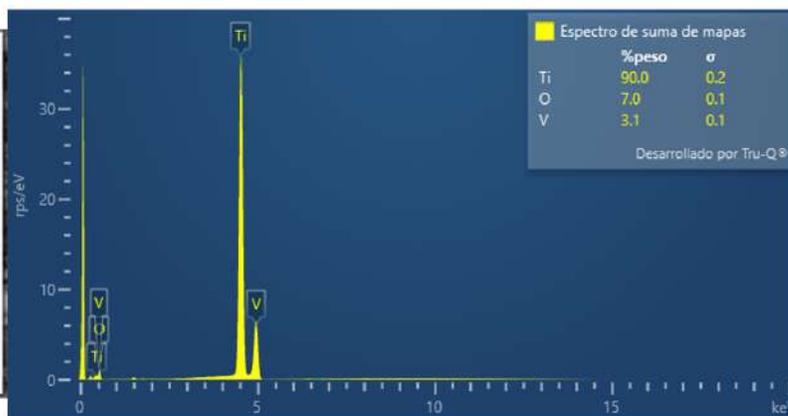
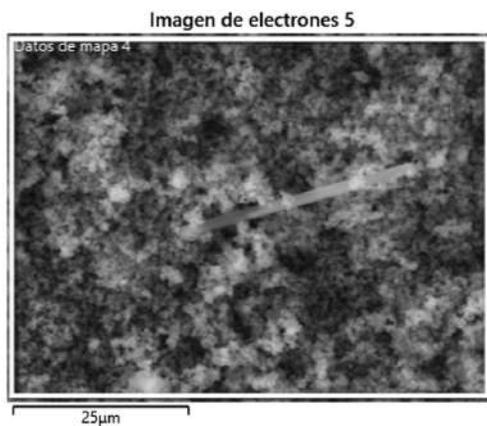


Figura 9.22: Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador *VTi*



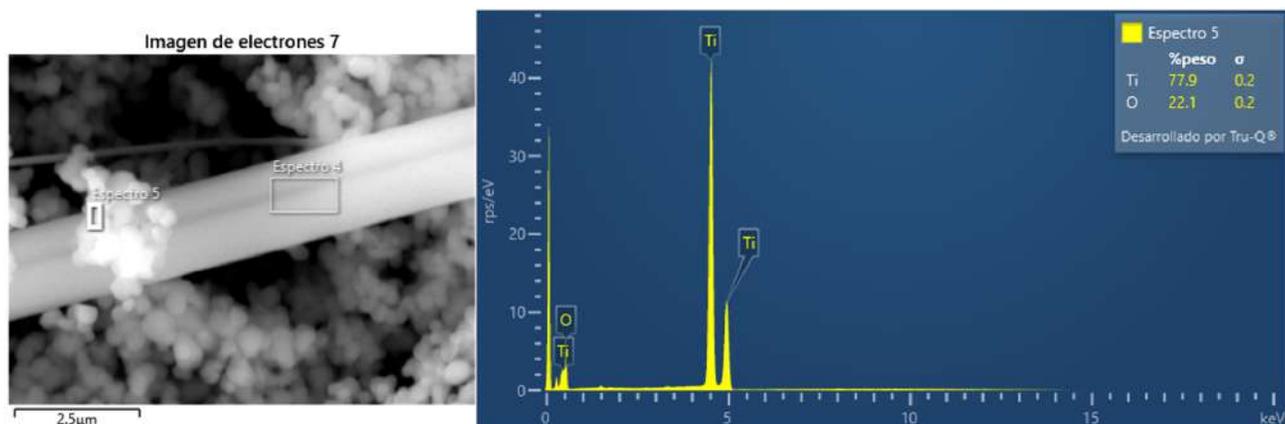


Figura 9.23: Espectros EDS correspondientes a diferentes lugares en la muestra del catalizador $Sb(0,1) - VTi$ (Prueba 2).

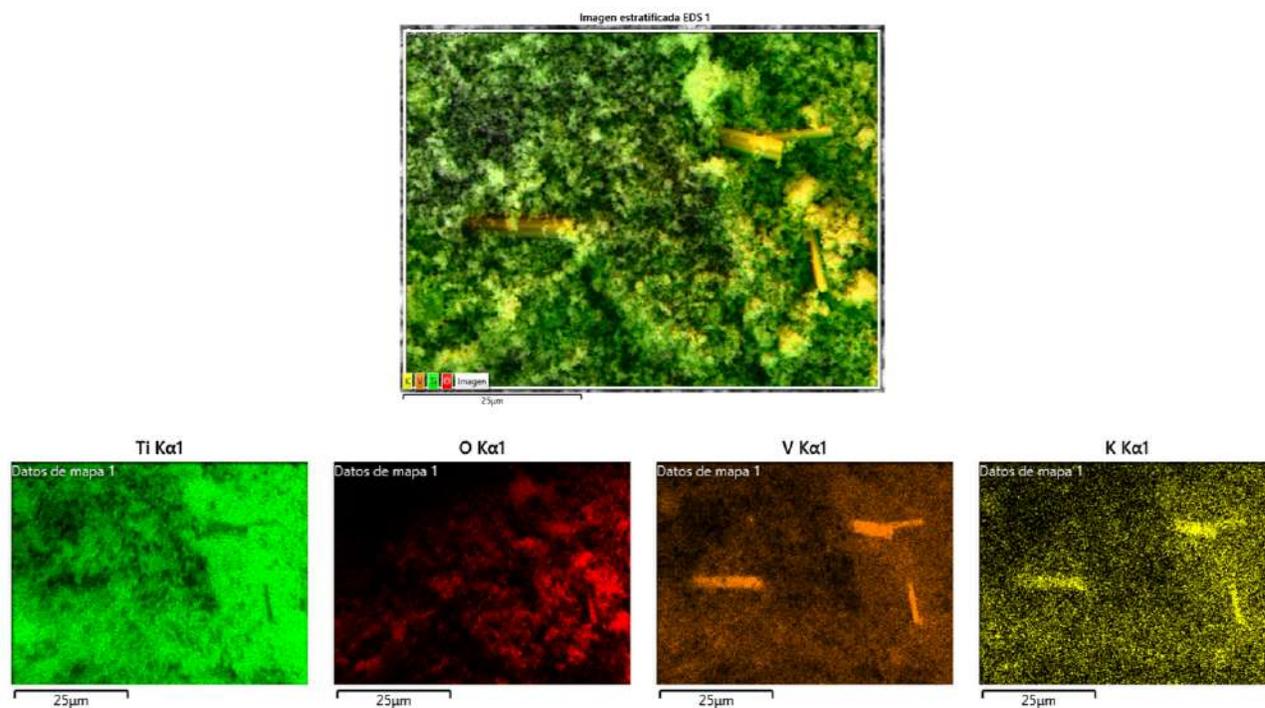


Figura 9.24: Segundo mapeo elemental para el catalizador VTi .

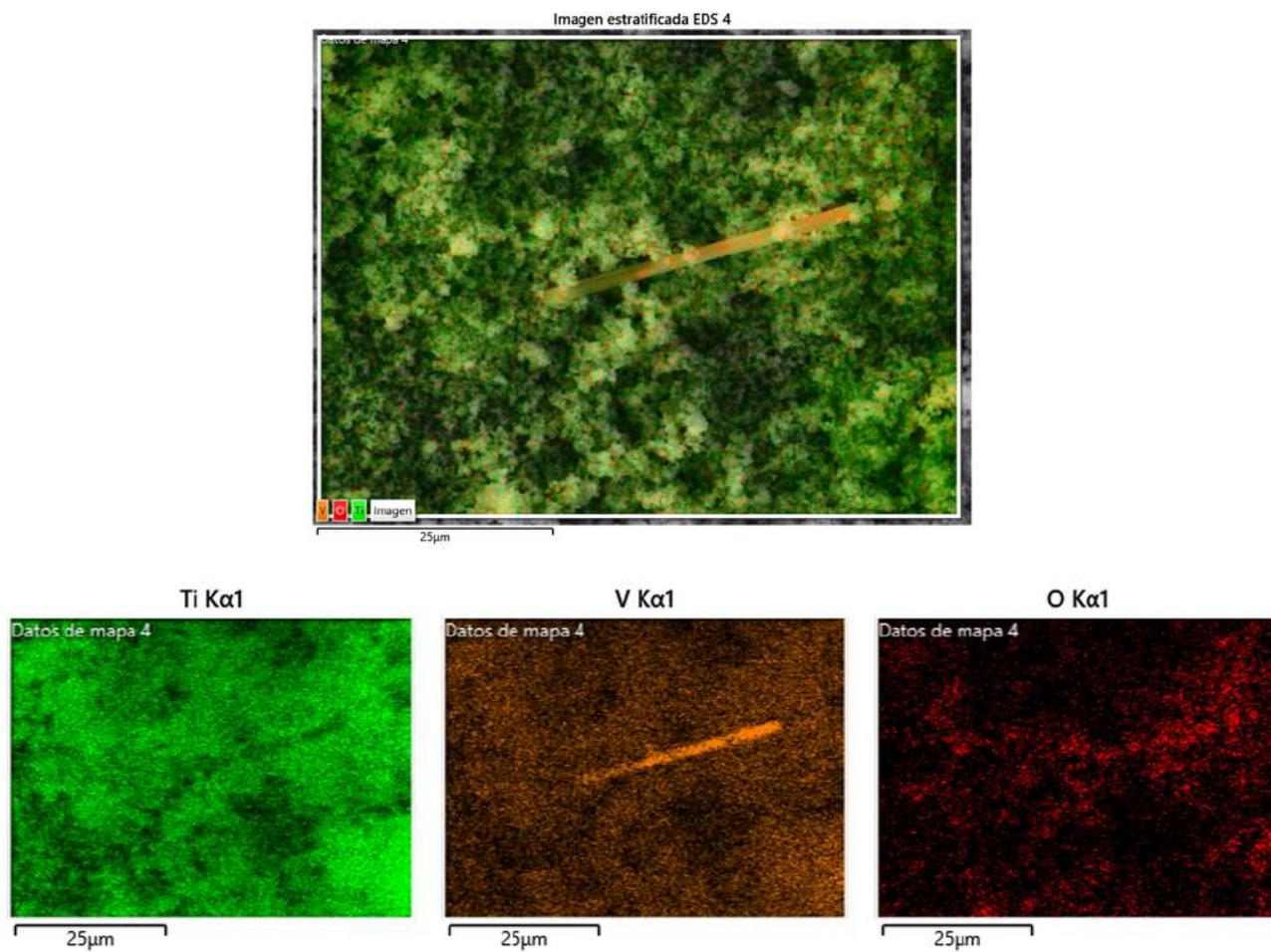


Figura 9.25: Segundo mapeo para el catalizador $Sb - V_2O_5/TiO_2$ (0,1%).

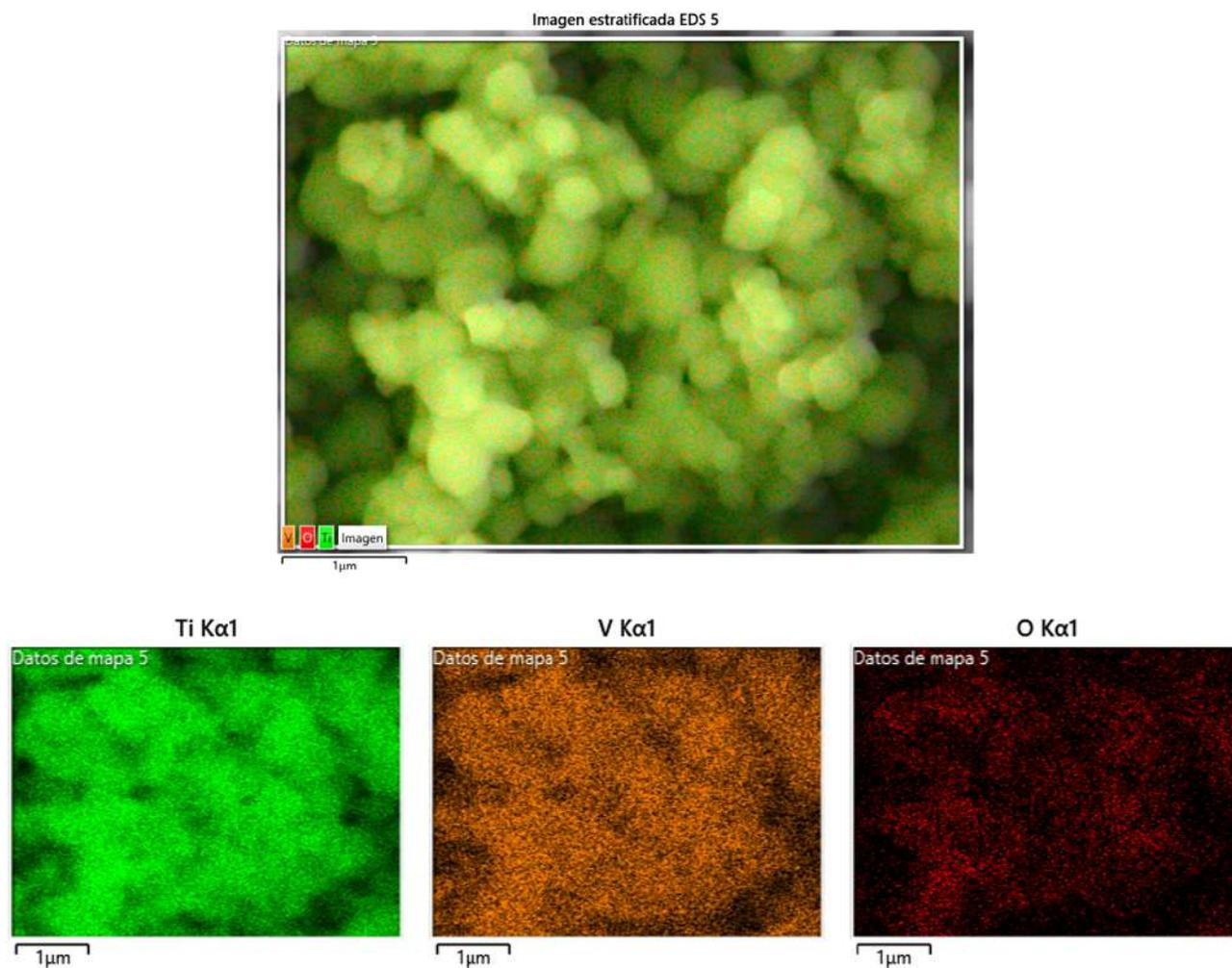


Figura 9.26: Tercer mapeo elemental para el catalizador $Sb - V_2O_5/TiO_2$ (0,1 %).

9.9. Compilado de análisis SEM-EDS con figuras enfocadas

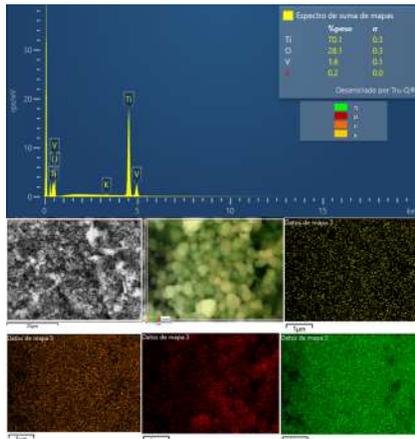


Figura 9.27: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador VTi.

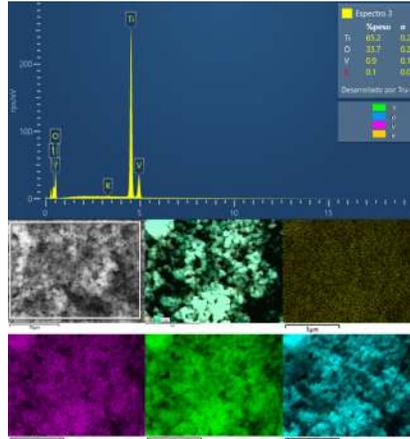


Figura 9.28: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador K(0,1) – VTi.

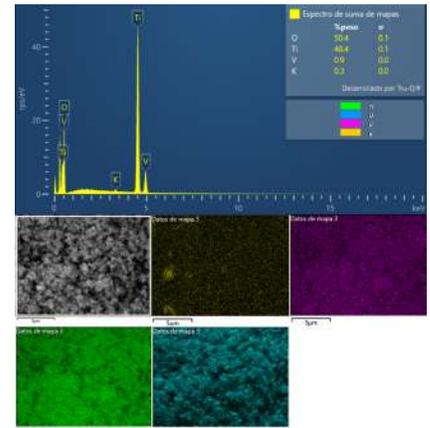


Figura 9.29: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador K(0,4) – VTi.

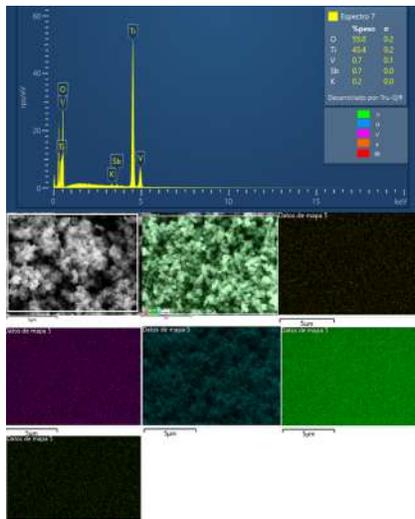


Figura 9.30: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador Sb(0,86) – K(0,28) – VTi.

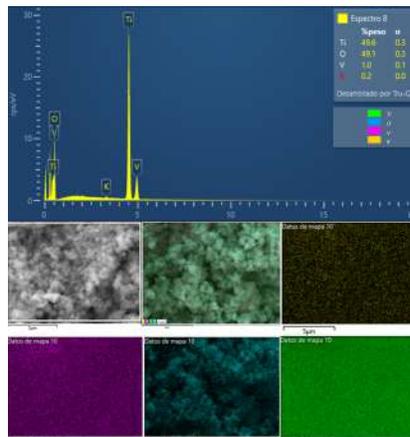


Figura 9.31: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador Sb(0,1) – VTi .

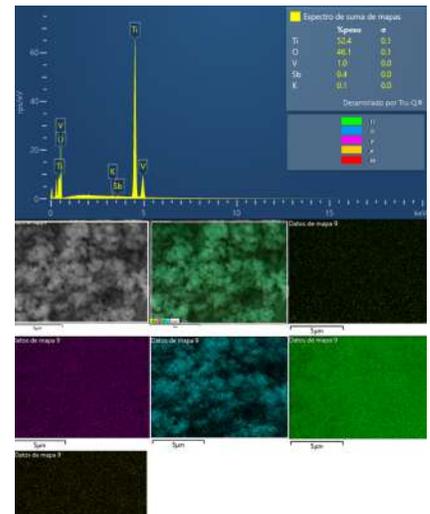


Figura 9.32: Imágenes SEM, mapeo de elementos y espectro EDS para el catalizador Sb(0,4) – VTi.

9.10. Resumen de resultados cinéticos

Tabla 9.13: Rendimientos hacia *AM* para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.

T[°C]	Rendimiento AM					
	<i>VTi</i>	<i>Sb(0,1)-VTi</i>	<i>Sb(0,4)-VTi</i>	<i>K(0,1)-VTi</i>	<i>K(0,4)-VTi</i>	<i>Sb(0,86)-K(0,28)-VTi</i>
350	6,13	30,44	35,51	12,52	0	0
335	20,72	26,13	29,33	10,83	0	0
320	24,01	18,49	19,83	4,11	0	0
305	12,13	17,21	12,89	0,49	0	0

Tabla 9.14: Rendimientos hacia *CO₂* para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.

T[°C]	Rendimiento CO ₂					
	<i>VTi</i>	<i>Sb(0,1)-VTi</i>	<i>Sb(0,4)-VTi</i>	<i>K(0,1)-VTi</i>	<i>K(0,4)-VTi</i>	<i>Sb(0,86)-K(0,28)-VTi</i>
350	43,07	40,31	29,57	39,39	15,02	21,98
335	38,28	33,86	22,63	28,58	12,12	17,86
320	31,29	28,36	18,01	21,48	9,44	13,92
305	21,69	20,93	13,27	15,46	7,02	11,13

Tabla 9.15: Rendimientos hacia *CO* para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.

T[°C]	Rendimiento CO					
	<i>VTi</i>	<i>Sb(0,1)-VTi</i>	<i>Sb(0,4)-VTi</i>	<i>K(0,1)-VTi</i>	<i>K(0,4)-VTi</i>	<i>Sb(0,86)-K(0,28)-VTi</i>
350	22,38	37,29	37,70	36,68	32,01	41,70
335	20,74	35,09	34,57	34,12	32,45	41,30
320	17,74	32,99	32,43	31,73	31,85	41,38
305	13,53	30,81	30,74	30,47	31,75	41,54

Tabla 9.16: Selectividad hacia *AM* para todos los catalizadores a diferentes temperaturas.

T[°C]	Selectividad AM					
	<i>VTi</i>	<i>Sb(0,1)-VTi</i>	<i>Sb(0,4)-VTi</i>	<i>K(0,1)-VTi</i>	<i>K(0,4)-VTi</i>	<i>Sb(0,86)-K(0,28)-VTi</i>
350	6,23	36,09	48,84	20,76	0	0
335	22,41	34,14	47,61	22,51	0	0
320	30,94	27,36	36,75	10,44	0	0
305	20,43	29,61	28,82	1,55	0	0

9.11. Propiedades superficiales de los catalizadores obtenidas a partir de BET y SEM-EDS

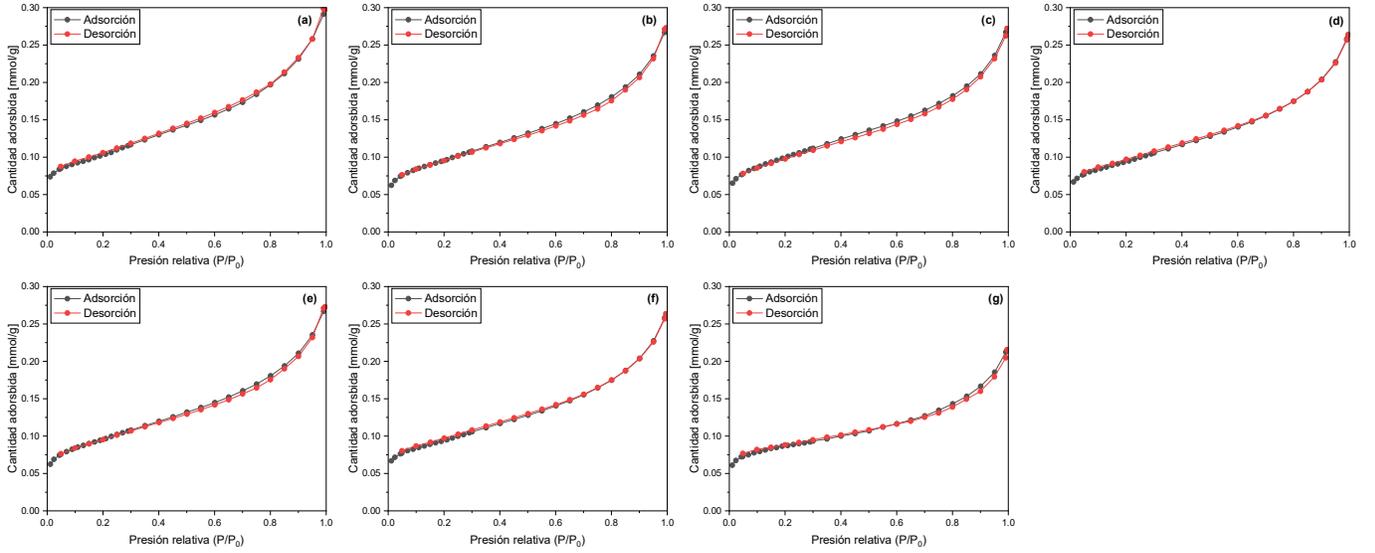


Figura 9.33: Isothermas de adsorción-desorción para los catalizadores: (a) TiO_2 , (b) VTi , (c) $K(0,1) - VTi$, (d) $K(0,4) - VTi$, (e) $Sb(0,1) - VTi$, (f) $Sb(0,4) - VTi$, (g) $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$.

Tabla 9.17: Propiedades superficiales para cada uno de los catalizadores, incluido su soporte.

Muestra	S_{BET} [m^2/g]	Tamaño promedio de poro [nm]	Vol. de poro [cm^3/g]
TiO_2	$7,99 \pm 6$	$6,42 \pm 1,5$	$0,00886 \pm 0,08$
VTi	$7,47 \pm 6$	$6,45 \pm 1,5$	$0,00807 \pm 0,08$
$K(0,1) - VTi$	$7,77 \pm 6$	$6,25 \pm 1,5$	$0,00788 \pm 0,08$
$K(0,4) - VTi$	$7,24 \pm 6$	$6,24 \pm 1,5$	$0,0075 \pm 0,08$
$Sb(0,1) - VTi$	$6,81 \pm 6$	$6,83 \pm 1,5$	$0,0071 \pm 0,08$
$Sb(0,4) - VTi$	$7,59 \pm 6$	$6,14 \pm 1,5$	$0,0074 \pm 0,08$
$Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$	$6,31 \pm 6$	$6,89 \pm 1,5$	$0,0055 \pm 0,08$

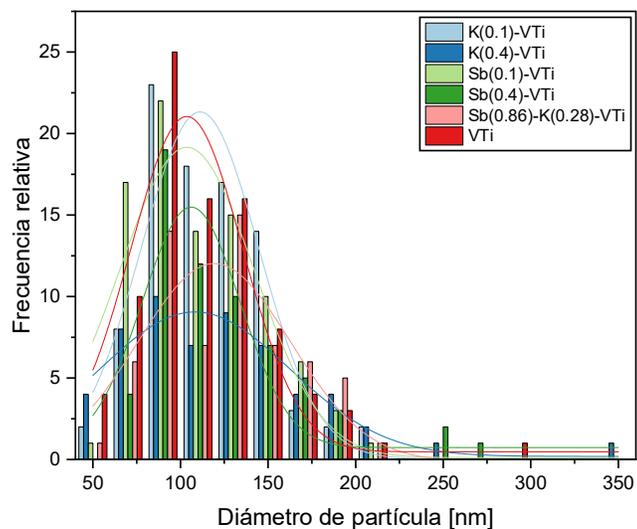


Figura 9.34: Distribución de tamaño de partícula del soporte, para cada uno de los catalizadores obtenida a partir de la medición de partículas en imágenes *SEM* usando el software *ImageJ*.

9.12. Gráficos de estabilidad de los catalizadores y valores del estado estacionario

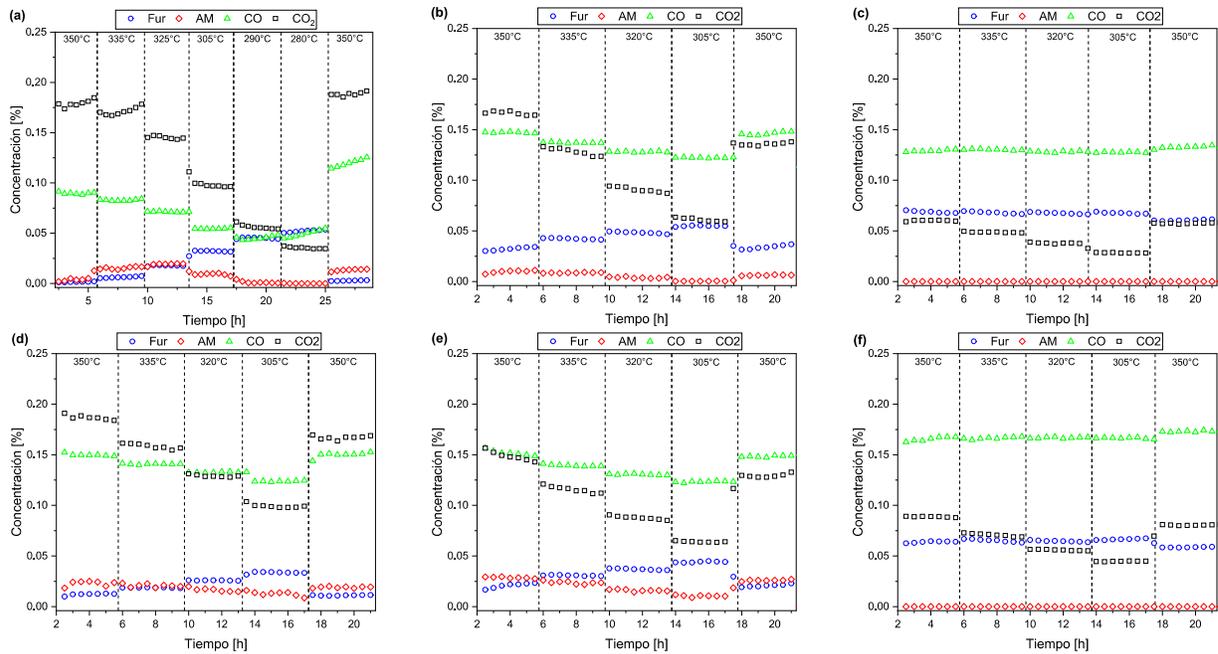


Figura 9.35: Concentración de cada componente a lo largo del tiempo para los catalizadores: (a) VTi , (b) $K(0,1) - VTi$, (c) $K(0,4) - VTi$, (d) $Sb(0,1) - VTi$, (e) $Sb(0,4) - VTi$, (f) $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$.

Tabla 9.18: Variación entre ambas condiciones de 350°C para cada catalizador en función de la conversión de furfural.

Muestra	X_{inicial} [%]	X_{final} [%]	Variación [%]
VTi	98,36	96,13	-2,23
$K(0,1) - VTi$	60,34	58,36	-1,98
$K(0,4) - VTi$	14,23	23,85	9,62
$Sb(0,1) - VTi$	84,35	85,87	1,52
$Sb(0,4) - VTi$	72,72	73,81	1,09
$Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$	19,97	27,30	7,33

9.13. STY's para productos de combustión

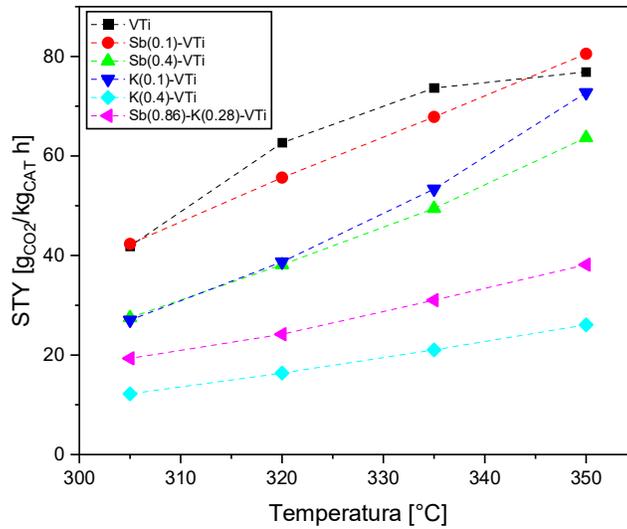


Figura 9.36: Concentración de cada componente a lo largo del tiempo para los catalizadores: (a) VTi , (b) $K(0,1) - VTi$, (c) $K(0,4) - VTi$, (d) $Sb(0,1) - VTi$, (e) $Sb(0,4) - VTi$, (f) $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$.

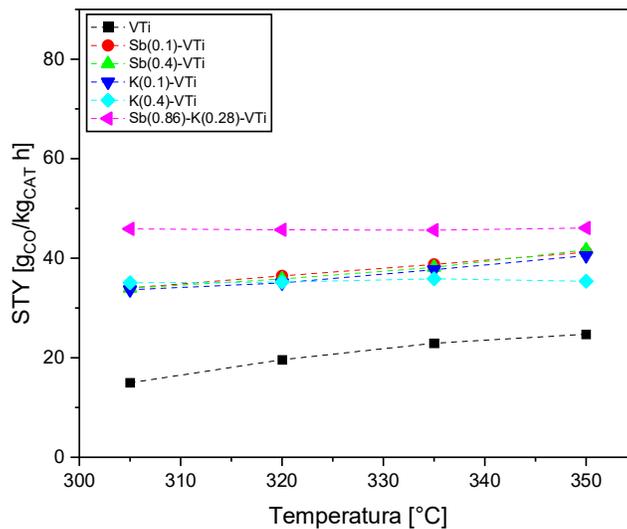


Figura 9.37: Concentración de cada componente a lo largo del tiempo para los catalizadores: (a) VTi , (b) $K(0,1) - VTi$, (c) $K(0,4) - VTi$, (d) $Sb(0,1) - VTi$, (e) $Sb(0,4) - VTi$, (f) $Sb(0,86) - K(0,28) - VTi$.

9.14. Figuras efecto de la adición de K y Sb

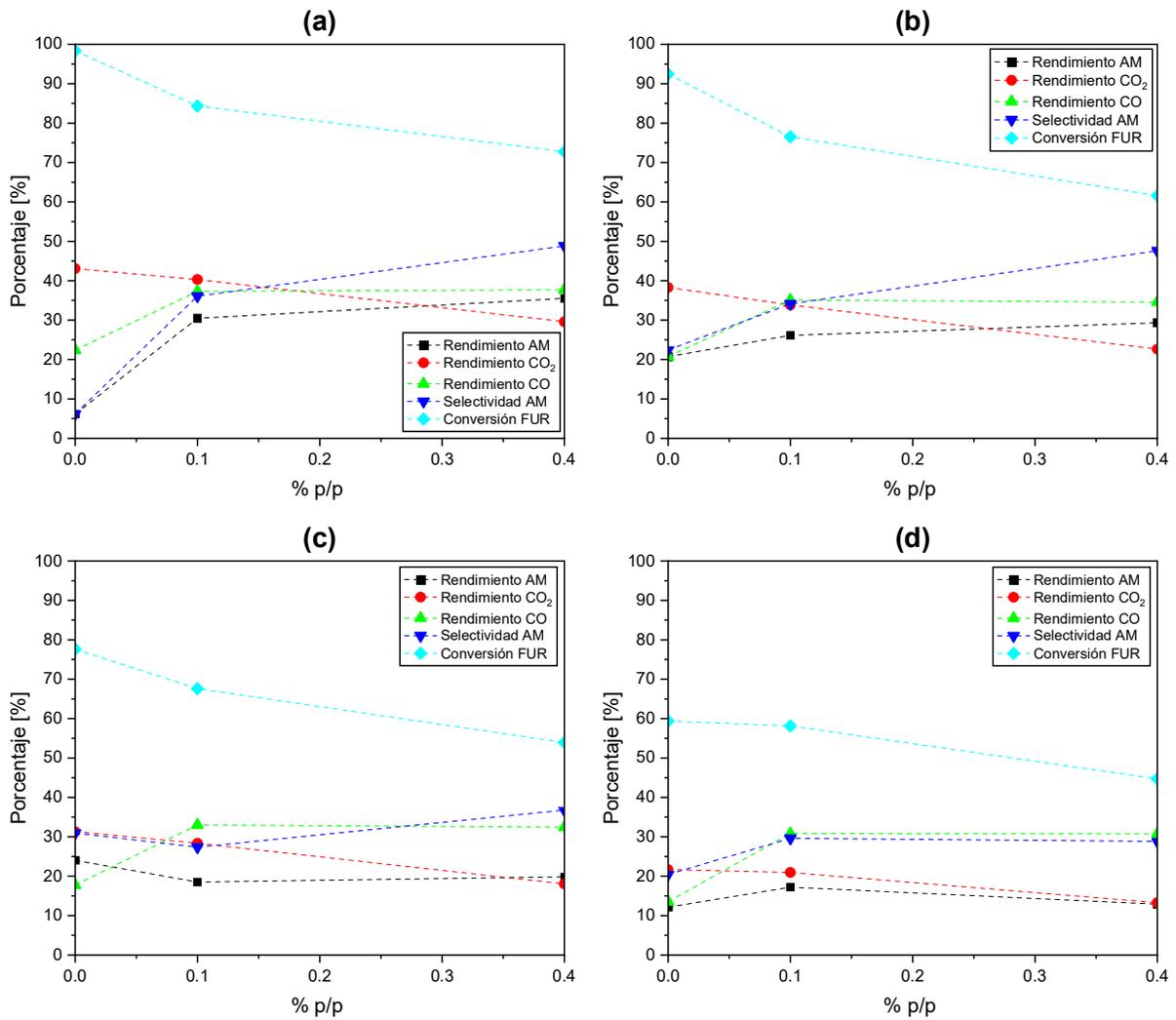


Figura 9.38: Efecto de la carga másica de *Sb* sobre la conversión de furfural y rendimientos de *AM*, *CO* y *CO*₂ a temperaturas de: (a) 350°C, (b) 335°C, (b) 320°C y (b) 305°C.

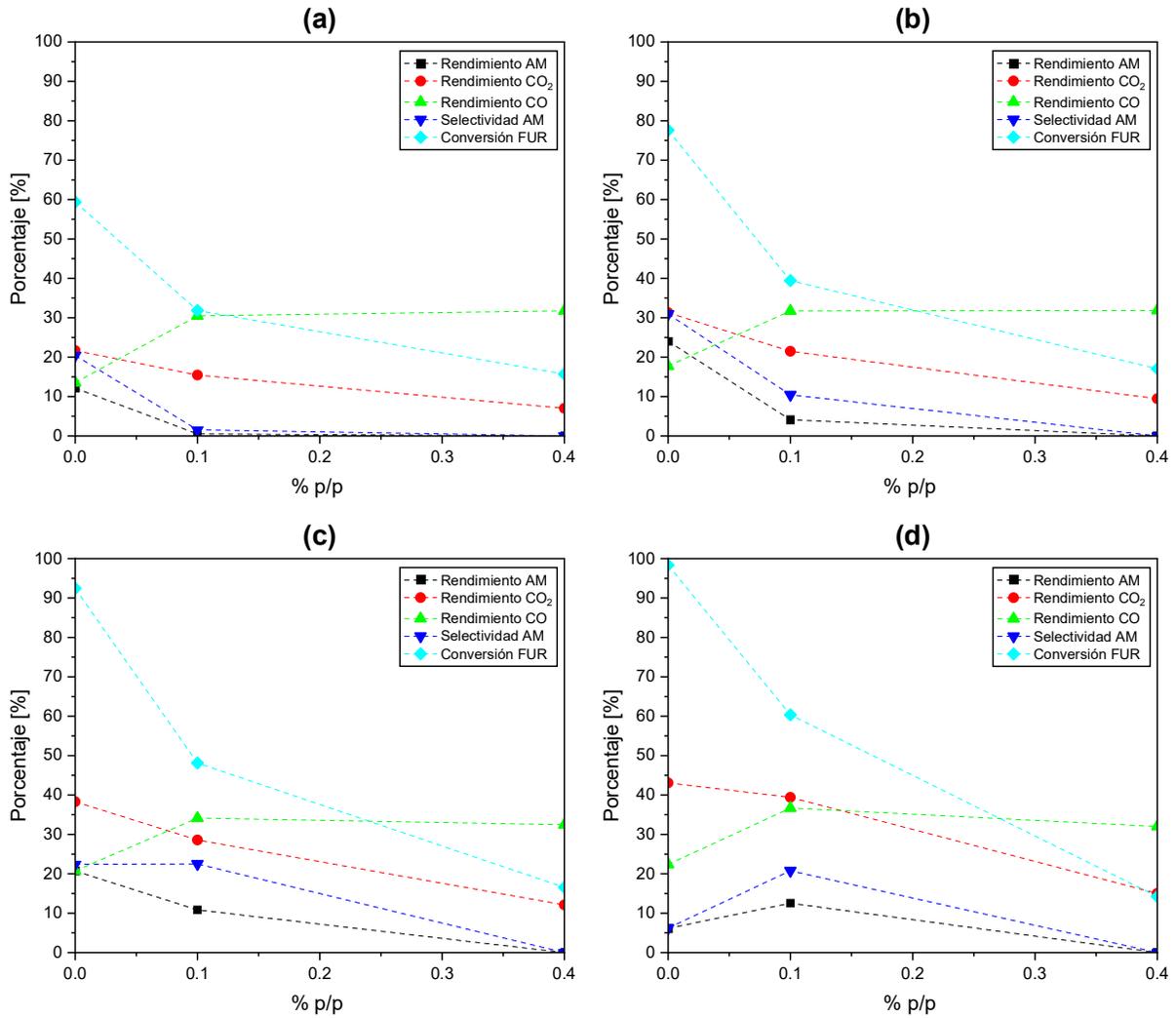


Figura 9.39: Efecto de la carga másica de K sobre la conversión de furfural y rendimientos de AM, CO y CO₂ a temperaturas de: (a) 350°C, (b) 335°C, (b) 320°C y (b) 305°C.