

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Doctorado en Ciencias con Mención en Química



**OXIDACIÓN DE GLUCOSA Y FURFURAL SOBRE CATALIZADORES DE
VO/CNT FUNCIONALIZADOS**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Doctor en Ciencias con mención en Química

Por:

PEDRO JOSÉ RODRÍGUEZ SULBARÁN

TUTORA Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz

CO-TUTORA Dra. Gina Pecchi Sánchez

Concepción, septiembre 2024.

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco Primeramente a Dios por todo, absolutamente todo se lo debo a Él.

Agradezco profundamente a las profesoras Dra. Gina Pecchi y Dra. Catherine Sepúlveda. Por su excelente dedicación y extraordinario trabajo.

Agradezco y dedico este trabajo a mí Estimado, querido y muy respetado profesor Dr. Eduardo Delgado Ramírez. Profesor Delgado muchísimas gracias, fue un verdadero honor conocerle.

Agradezco a los profesores Dr. Alejandro Karelovic, Dr. Ricardo Chimenton y Dr. Francisco Gracia, por su excelente disposición en la evaluación de este trabajo.

Agradezco a mis amadas Esposa Paula Melina e Hija Amanda Sofía, han sido parte de mi luz, en tiempos de su ausencia; Bendiciones.

Agradezco a mis padres María La Cruz y Pedro José. Los amo y soy lo que soy por ustedes, Bendiciones.

Agradezco a la Ilustre Universidad de Concepción, y en particular al Postgrado en Ciencias con mención en Química, por darme la oportunidad de conocerlos.

Agradezco a la ANID por el financiamiento mediante la Beca de Doctorado Nacional folio 21220217; el Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (CSC) NCN2021-090; los proyectos Fondecyt 1220130 y 1210142, así como el proyecto FONDEQUIP EQM 160070.

Agradezco al Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Ilustre Universidad Nacional Autónoma de México en Ensenada, por darme la oportunidad de trabajar en sus instalaciones mediante el Profesor Dr. Jorge Noe Díaz de León y el Dr. José Manuel Romo; así como a todos los amigos que tuve a bien conocer en este excelente lugar.

Agradezco la amistad incondicional de mis queridos amigos Julio, Ignacio, Juan y David D. Han sido un ejemplo a seguir, con sus particularidades.

Agradezco a todas y a cada una de las personas, que son muchas, que han hecho posible este extraordinario esfuerzo y resultado. Sin ellos y ustedes, simplemente, no podría ser posible este logro magnífico.

Gracias a Dios y muchas bendiciones a todos.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	ii
INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABLAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT.....	xii
Capítulo 1 . INTRODUCCION	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
Capítulo 2 . HIPOTESIS y OBJETIVOS	9
2.1. HIPÓTESIS.....	10
2.2. OBJETIVOS.....	10
2.2.1. Objetivo General	10
2.2.2. Objetivos Específicos	10
Capítulo 3 . METODOLOGIA	11
3. METODOLOGÍA	12
3.1 Síntesis de catalizadores	12
3.1.1 Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH ₂	12
3.1.2 Catalizadores TT-VO/CNT, TT-VO/CNT-COOH, TT- VO/CNT-NH ₂	13
3.1.3 Catalizador VO/CNT-Nx.....	13
3.2. Caracterización de los catalizadores.....	14
3.2.1. Análisis elemental CHNS.	14
3.2.2. Análisis elemental por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).	15
3.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA).	15
3.2.4. Difracción de Rayos X de polvos.	16
3.2.5. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (-196°C).....	17
3.2.6. Desorción a Temperatura Programada de NH ₃	19
3.2.7. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y de Trasmisión (TEM).....	20
3.2.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).	21
3.2.9. Espectroscopia Raman.	22

3.3. Evaluación catalítica	23
3.3.1 Conversión de glucosa en fase acuosa.....	23
3.3.2. Oxidación parcial de furfural a ácido maleico en fase orgánica.....	24
3.3.3. Oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico en fase gas.....	25
Capítulo 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	30
4.1 Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH ₂ , TT-VO/CNT, TT/VO-CNT-COOH, TT-VO/CNT-NH ₂	30
4.1.1 Análisis elemental.....	30
4.1.2 Análisis Térmico (TGA-DTG).....	31
4.1.3. Adsorción-Desorción de N ₂ a -196°C.....	34
4.1.4 Difracción de rayos X (DRX).....	36
4.1.5 Espectroscopía Raman.....	39
4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	40
4.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
4.1.8 Desorción térmica programada de NH ₃ (DTP-NH ₃).....	42
4.1.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	43
4.2 Catalizador VO/CNT-Nx.....	53
4.2.1 Análisis elemental.....	54
4.2.2 Adsorción-desorción de N ₂ a -196°C.....	54
4.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	56
CAPÍTULO 5. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	62
5. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	63
5.1. Conversión de glucosa en fase líquida.....	63
5.1.1. Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH ₂	63
5.1.2. Catalizador VO/CNT-Nx.....	70
5.1.3. Efecto del pH del medio de reacción (2, 3 y 4).....	71
5.2. Oxidación parcial de furfural a ácido maleico en fase orgánica.....	77
5.3. Oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico en fase gas.....	85
CAPITULO 6. CONCLUSIONES.....	90
Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH ₂	91

<i>Catalizadores TT-VO/CNT, TT-VO/CNT-COOH, TT-VO/CNT-NH₂</i>	92
<i>Catalizador VO/CNT-Nx</i>	92
CAPITULO 7. RECOMENDACIONES.....	93
CAPITULO 8. REFERENCIAS	96
8. Referencias.....	97
ANEXOS	105
<i>Anexo1. Oxidación parcial de furfural en fase gas</i>	105
<i>Anexo 2. Distribución de tamaño de poros</i>	109
<i>Anexo 3. Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂</i>	110
<i>Anexo 4. Curvas de conversión de la glucosa sobre los catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂</i>	111
<i>Anexo 5. Curva de V₀ para la reacción de la conversión de la glucosa en medio acuoso y a diferentes pH</i>	112
<i>Anexo 6. Curva de V₀ para la reacción de la conversión de furfural en medio orgánico a diferentes masas de catalizador</i>	113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. TGA-DTA de CNTs y VO/CNTs.	32
Figura 2. Isotermas de adsorción de N ₂ para CNTs y VO/CNTs.	34
Figura 3. Isotermas de adsorción de N ₂ para CNTs y TT-VO/CNTs.....	35
Figura 4. DRX para CNTs y VO/CNTs.	37
Figura 5. DRX para CNTs y TT-VO/CNTs.....	38
Figura 6. Espectros Raman para CNTs y VO/CNTs.	39
Figura 7. Micrografías TEM para CNTs y VO/CNTs.	41
Figura 8. Micrografías SEM para CNTs y VO/CNTs.....	41
Figura 9. DTP-NH ₃ para CNTs y VO/CNTs.....	42
Figura 10. XPS de C1s para CNTs y VO/CNTs.	44
Figura 11. XPS de O1s para CNTs y VO/CNTs.	45
Figura 12. XPS de N1s para CNT-NH ₂ y VO/CNT-NH ₂	45
Figura 13. XPS de V2p para VO/CNTs.	46
Figura 14. XPS de C1s para TT-VO/CNTs.....	49
Figura 15. XPS de O1s para TT-VO/CNTs.	50
Figura 16. XPS de N 1s para TT-VO/CNT-NH ₂	51
Figura 17. XPS de V2p para TT-VO/CNTs.....	51
Figura 18. Isoterma de adsorción de N ₂ para CNT-N _x y VO/CNT-N _x	54
Figura 19. DRX para CNT-N _x y VO/CNT-N _x	56
Figura 20. XPS de C 1s para CNT-N _x y VO/CNT-N _x	56
Figura 21. XPS de O1s para CNT-N _x y VO/CNT-N _x	57
Figura 22. XPS de N1s para CNT-N _x y VO/CNT-N _x	58
Figura 23. XPS de V 2p para VO/CNT-N _x	59
Figura 24. Conversión de glucosa [Glu]: 10 gL ⁻¹ , 30 bar O ₂ , 30 mg cat., 140°C, 700 rpm, medio=H ₂ O.	63
Figura 25. Selectividad en la conversión de glucosa para 25% conversión.....	66
Figura 26. Conversión de la glucosa a 180 min.	70
Figura 27. Conversión de glucosa. Cond. Rx= [Glu]:10 gL ⁻¹ , 30 bar O ₂ , 30 mg cat., 140°C, 700 rpm, medio=H ₂ O. pH=5.5.....	71

Figura 28. Conversión de glucosa: Cond. Rx= [Glu]:10 gL ⁻¹ , 30 bar O ₂ , 30 mg cat., 140°C, 700 rpm.	72
Figura 29. Selectividad en la conversión de glucosa para VO/CNT al 25% de conversión.	73
Figura 30. Conversión de glucosa: Cond. Rx= [Glu]:10 gL ⁻¹ , 30 bar O ₂ , 30 mg cat., 140°C, 700 rpm.	75
Figura 31. Selectividad en la conversión de glucosa para VO/CNT-Nx al 25% de conversión.	76
Figura 32. Conversión de furfural en función de la masa de VO/CNT. 150°C-700 rpm-20 barO ₂ -[FUR]=2.9gL ⁻¹	78
Figura 33. Conversión de furfural en función de la temperatura de reacción sobre 15mg VO/CNT. 700 rpm-20barO ₂ -[FUR]=2.9gL ⁻¹	80
Figura 34. Selectividad en la oxidación del furfural para 20% de conversión.	81
Figura 35. Conversión de furfural sobre VO/CNT y VO/CNT-COOH a distintas presiones de O ₂ . 50mg-150°C-700 rpm-[FUR]=2.9gL ⁻¹	82
Figura 36. Conversión de furfural sobre VO/CNTs. 15mg-150°C-700rpm-20barO ₂ -[FUR]=2.9gL ⁻¹	83
Figura 37. Conversión de furfural en fase gas sobre VO/CNTs.	85
Figura 38. Rendimiento a AM, CO y CO ₂ sobre los catalizadores VO/CNTs.	87
Figura 39. Productividad a AM sobre VO/CNTs.	88

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Catalizadores sintetizados.	12
Tabla 2. Composición elemental de los CNTs comerciales.....	31
Tabla 3. Contenido de V para VO/CNTs y TT-VO/CNTs.....	31
Tabla 4. Pérdida en masa para CNTs y VO/CNTs.	33
Tabla 5. Propiedades texturales para CNTs, VO/CNTs, TT-VO/CNTs.....	36
Tabla 6. Razones de I_D/I_G e $I_{D'}/I_G$ para CNTs y VO/CNTs.	40
Tabla 7. Cantidad de amoníaco desorbida para CNTs y VO/CNTs.....	43
Tabla 8. Energía de ligadura (BE) y razón atómica superficial para VO/CNTs.....	47
Tabla 9. Razón atómica superficial de CNTs y VO/CNTs.	47
Tabla 10. Energía de ligadura (BE) para O 1s y N 1s de los CNTs y VO/CNTs.	49
Tabla 11. Energía de ligadura (BE) y razón atómica superficial para V 2p en TT-VO/CNTs.	52
Tabla 12. Razón atómica superficial para los TT-VO/CNTs.	52
Tabla 13. Energía de ligadura (BE) para O1s y N1s de CNTs y VO/CNTs.....	53
Tabla 14. Composición superficial del CNT-Nx y VO/CNT-Nx.	54
Tabla 15. Propiedades texturales de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.	55
Tabla 16. Energías de ligadura (BE) para O 1s de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.	58
Tabla 17. Energías de ligadura (BE) para N 1s de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.....	59
Tabla 18. Energías de ligadura (BE) y razón atómica superficial de V 2p para VO/CNT-Nx.	60
Tabla 19. Razón atómica superficial de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.	61
Tabla 20. Velocidad inicial para la conversión de glucosa.	66
Tabla 21. Conversión de glucosa (X_t), contenido de V en el catalizador y en la disolución de la reacción.....	68
Tabla 22. Conversión de glucosa (X_t) y contenido de V en la disolución de la reacción de conversión de la glucosa a diferentes pH.....	74
Tabla 23. Conversión de glucosa (X_t) y contenido de V en la disolución.	74
Tabla 24. Velocidad inicial para la conversión de glucosa a diferentes pH de reacción para los catalizadores VO/CNT y VO/CNT-Nx.	76
Tabla 25. Conversión de furfural (X_t), velocidad inicial y contenido de V en el catalizador post reacción.	79

Tabla 26. Conversión de furfural, velocidad inicial y contenido de vanadio post reacción en el catalizador.....	84
Tabla 27. Conversión de furfural, rendimiento a AM y reciclo a 350°C.....	86
Tabla S28. Energías de ligadura (BE) y % atómico superficial de C 1s VO/CNTs.	110
Tabla S29. Energía de ligadura (BE) y % atómico superficial de C 1s VO/CNT-Nx. ..	110

LISTA DE ABREVIATURAS

2-(5H)F	2-(5H)-Furanona
5-HMF	5-hidroxi-metil-furfural
5-HxF	5-hidroxi-2(5H)-furanona
AA	Ácido acético
AcF	Ácido furóico
AcF	Ácido fumárico
AcM	Ácido maléico
AF	Ácido fórmico
AGx	Ácido glioxílico
AL	Ácido láctico
ALv	Ácido levulínico
AM	Anhídrido maleico
Ara	Arabinosa
DMF	N,N-Dimetilformamida
Fru	Fructosa
Glu	Glucosa
GVL	gamma-ValeroLactona
HF	5-hidroxi-2(5H)-furanona
HxAc	Hidroxiacetona

RESUMEN

En esta tesis fueron estudiados catalizadores de vanadio soportados en nanotubos de carbono en la reacción de conversión de glucosa en agua y oxidación de furfural en medio líquido y gaseoso. Se analizó el efecto de la funcionalización del nanotubo VO/CNT, VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂. Para mejorar el anclaje del vanadio, los catalizadores fueron sometidos a un proceso de dispersión ultrasónica. Los sólidos fueron caracterizados mediante análisis químico, TGA-DTG, DRX, isothermas de adsorción de N₂, SEM, TEM, Raman, DTP-NH₃ y XPS. La conversión catalítica de la glucosa en agua a 140°C y oxidación parcial del furfural en medio orgánico a 150°C se evaluó en un reactor batch y la reacción de oxidación parcial de furfural en fase gas en un reactor de flujo continuo entre 305 y 350°C. Se encontró que en reactor batch la lixiviación del vanadio, superior al 50% es responsable de la pérdida de actividad posterior al primer ciclo de reacción. En flujo continuo, la actividad se mantuvo en ciclos de reacción y para el catalizador VO/CNT-NH₂ se alcanzó una conversión del 90% y una selectividad hacia anhídrido maleico del 40% a 320°C. Los reciclos mantuvieron la actividad catalítica con cambios en el rendimiento de la reacción hacia productos de oxidación parcial y total, CO y CO₂.

ABSTRACT

In this thesis, vanadium catalysts supported on carbon nanotubes were studied to be used in the reaction of glucose conversion in water and oxidation of furfural in liquid and gaseous medium. The effect of functionalization of the VO/CNT, VO/CNT-COOH and VO/CNT-NH₂ nanotube was studied. To improve the anchoring of vanadium, the catalysts were subjected to an ultrasonic dispersion process. The solids were characterized by chemical analysis, TGA-DTG, XRD, N₂ adsorption isotherms, SEM, TEM, Raman, DTP-NH₃ and XPS. Glucose catalytic conversion into water at 140°C and partial oxidation of furfural in an organic medium at 150°C was evaluated in a batch reactor and the partial oxidation reaction of furfural in the gas phase in a flow reactor between 305 and 350°C. It was found that in batch reactors, vanadium leaching of more than 50% is responsible for the loss of activity after the first reaction cycle. In a flow reactor, the activity is maintained in reaction cycles and for the VO/CNT-NH₂ catalyst a conversion of 90% and selectivity towards maleic anhydride of 40% is achieved at 320°C. The recycles maintain the catalytic activity with changes in the yield of the reaction towards partial and total oxidation products (CO_x).

CAPÍTULO 1 . INTRODUCCION

1. INTRODUCCIÓN

Encontrar métodos para la transformación sustentable y sostenible de la biomasa como recurso renovable en energía, es una tarea desafiante [1], que implica el desarrollo de tecnología para la valorización de compuestos químicos derivados, a partir de residuos de biomasa lignocelulósica [2-4]. Algunos ejemplos destacados son las hexosas (glucosa) y furfural hacia la producción de ácido fórmico (AF) [5-8], ácido levulínico (ALv) [9, 10], ácido láctico (AL) [11, 12], 5-hidroxi-metil-furfural (HMF) [1, 13], ácido maleico (AcM) [14-17] y anhídrido maleico (AM) [18-20] como moléculas plataforma [11]. El uso gradual de la biomasa en lugar de los combustibles fósiles permite reducir la huella de carbono y enfocarse en la transición energética hacia materias primas renovables, para mitigar el calentamiento global. Las moléculas plataforma derivadas de la biomasa lignocelulósica tienen características fisicoquímicas similares a las obtenidas del proceso de refinación del crudo [21]; lo que permite una orientada y estructuralmente organizada transición.

Ácido Fórmico- AF (CH₂O₂).

El AF es el ácido orgánico más simple de toda la serie homóloga, termodinámicamente esta favorecida su descomposición en H₂ y CO₂ [22-24], sobre la deshidratación [25, 26], tal como se muestra en las ecuaciones 1 y 2.



El hidrógeno generado del AF obtenido de la conversión de la biomasa es denominado hidrógeno verde [21, 27], y es un compuesto con una notable capacidad volumétrica de $\sim 53.4 \text{ gL}^{-1}$, equivalente a 4.4% en masa de H_2 , valor cercano al 5.5% en masa establecido por el Departamento de Energía de EE.UU. para sustancias de almacenamiento eficiente de H_2 [28, 29]. La glucosa ha sido convertida a AF utilizando catalizadores homogéneos tales como heteropoliácidos contentivos de V (HPA) $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ [30], VO_4 [31] NaVO_3 [32]. Zhang y colaboradores [30], lograron convertir el 100% de la α -celulosa en AF y ácido acético (AA) empleando el $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ como catalizador en un reactor batch, con un rendimiento de 61% a AF y 5% a AA, utilizando 0.2g de sustrato, 0.1 mmol de catalizador, 20 mL de agua, 180°C , 50 bar de O_2 , 600 rpm durante 3h. Cabe destacar que el catalizador fue usado cinco veces, recuperándolo entre una corrida y la siguiente mediante rotaevaporación del agua como solvente y los productos de la reacción. La conversión se mantuvo al 100%, mientras que el rendimiento a AF fue del 68%, destacando la reusabilidad del catalizador a pesar de un proceso de recuperación tedioso y costoso energéticamente. Por otro lado, la glucosa como monómero principal de la celulosa, fue empleada para proponer una ruta de conversión de la celulosa, utilizando 0.1 mmol del catalizador $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ en un volumen de 20 mL de H_2O , 180°C , 20 bar de O_2 y 3 h de reacción para convertir 0.2g de glucosa en su totalidad con un rendimiento a AF del 54%. Tang y colaboradores [31], utilizaron diferentes compuestos en base a V como fase activa y los emplearon como catalizadores homogéneos en la conversión de celulosa y derivados hidrocarbonados de la celulosa. Se ha

destacado el uso del VO_2^+ como la opción más económica y menos tóxica con un rendimiento a AF y AL alrededor del 50% y conversión de celulosa y glucosa cercanas al 100% a 9 gL^{-1} de sustrato, 20 mL de H_2O , $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar de O_2 o N_2 y 1h de reacción. Se encontró que el par $(\text{VO})^{2+}/(\text{VO}_2)^+$ isomeriza la glucosa a fructosa la que posteriormente experimenta una ruptura retro-aldólica C-C generando dos triosas el gliceraldehido y la 1,3-dihidroxiacetona. La selectividad es dependiente de la atmósfera empleada, ya que con O_2 la reacción preferiblemente se dirige hacia la formación de AF, y al emplear N_2 el producto selectivamente favorecido es el AL. Niu y colaboradores [32], emplearon el NaVO_3 en presencia de H_2SO_4 , para mantener el pH cercano a la unidad y conseguir que la especie más estable sea $(\text{VO}_2)^+$ [33, 34]. En estas condiciones la glucosa permite la reducción del vanadio a especies $(\text{VO})^{2+}$, las cuales se vuelven a oxidar en presencia de O_2 . La selectividad siempre estuvo orientada hacia la generación de AF, que en las condiciones ácidas de la reacción podría ser oxidado profundamente a CO_2 .

Ácido Maleico (AcM) y Anhídrido Maleico (AM).

El ácido maleico es un compuesto químico muy útil en la elaboración de resinas de poliéster, revestimientos de superficies, productos farmacéuticos, plastificantes, agroquímicos y aditivos lubricantes [35]. Se estudió la producción de AcM mediante la oxidación catalítica homogénea de furfural sobre ácido fosfomolibdico [36] en un reactor batch empleando un medio bifásico agua:tetracloroetano utilizando 0.2 mmol de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2.4 mmol de furfural, 2 mL de H_2O , 0.8 mL de tetracloroetano, a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ y 20 bar de O_2 . Se reportó una conversión de

furfural a 14 h del 50.7% con una selectividad a AcM de 61%, sobre nitrato de cobre/ácido fosfomolibdico [17], se reportó una conversión del 96% a las 14 h de reacción con una selectividad a AcM de 52% utilizando una razón molar $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0.8/0.4$ en un reactor batch con 0.6 mL de furfural, 4.0 mL de H_2O , 98°C y 20 bar de O_2 . El desafío más importante fue minimizar la polimerización del furfural a resinas en las condiciones oxidativas. En la última década se ha reportado la oxidación heterogénea del furfural a AcM sobre $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [37], $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ [38], Fe porfirina [16, 39] y fosfato de CaCu [40]. El empleo de catalizadores heterogéneos en presencia de O_2 , tiene la ventaja de una fácil recuperación del catalizador y el uso de un oxidante verde, sin embargo, el rendimiento de AcM todavía se encuentra en un nivel moderado oscilando entre el 37 y el 78% [15, 41].

El AM es un importante intermediario en la producción de otros compuestos como el ácido tartárico, ácido fumárico, productos químicos agrícolas (hidrazida maleica, malation), lubricantes, surfactantes, resinas y hasta productos farmacéuticos [42, 43]. El AM se produce industrialmente por medio de la oxidación del benceno y/o el *n*-butano; de preferencia el *n*-butano debido al mayor costo y efecto cancerígeno del benceno [42]. Los catalizadores que se emplean para la producción del AM están basados en diferentes óxidos de vanadio, principalmente V_2O_5 mezclado con otros metales como Mo [18, 44, 45], W [45, 46], Ti [47], produciendo fases heterogéneas como MoO_3 , WO_3 , TiO_2 soportados en diferentes porcentajes sobre alfa-alúmina y sílice [18, 46]. Otros catalizadores que han sido empleados para producir AM son los compuestos TiPO (titanio (Ti), fosforo (P) y

oxígeno (O)) en un reactor de flujo continuo con oxígeno atmosférico en un rango de temperatura desde 400 hasta 525°C con una conversión del 60% y selectividad a AM del 20% con furano y 2-furanonas como intermediarios C₄ [47]. Karelovic y colaboradores [48], reportaron una serie de catalizadores máxicos a base de V y P, con la estequiometria (VO)₂P₂O₅ [49] sintetizados mediante diferentes métodos y comparada con V₂O₅/Al₂O₃ en la conversión del furfural a AM. Se encontró que a elevada presión parcial de O₂ la oxidación a anhídrido maleico es inhibida sobre los catalizadores de VPO y favorecida sobre V₂O₅/Al₂O₃. La naturaleza del soporte en la conversión del furfural hacia AM fue estudiada por Karelovick y colaboradores [50], para catalizadores de V₂O₅ (0.5-25 atV*nm⁻²) sobre SiO₂, γ-Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂. El rendimiento a AM fue de 49% sobre V₂O₅/SiO₂ y 36% sobre V₂O₅/γ-Al₂O₃ en el rango de 300 a 320°C. En este mismo rango de temperaturas los catalizadores V₂O₅/ZrO₂ y V₂O₅/TiO₂ también fueron activos, sin embargo, como producto de reacción solo se registró CO₂ y H₂O. Se explica este comportamiento debido a las propiedades ácidas del ZrO₂ y TiO₂ que permiten una combustión completa de los compuestos orgánicos. Solo a 280°C se obtuvo un rendimiento a AM del 13% sobre V₂O₅/ZrO₂ y V₂O₅/TiO₂ con 2.5 atV*nm⁻². El máximo rendimiento a AM fue del 55% sobre el catalizador V₂O₅/Al₂O₃ con 15 atV*nm⁻² lo que equivale en productividad a AM de 60 g_{AM}*g_{cat}⁻¹*h⁻¹ [50]. Se han reportado otros metales y soportes menos convencionales tales como Pt soportados sobre nanotubos de carbono funcionalizados para convertir HMF en ácido 2,5-furandicarboxílico [51]; metales soportados en hidrotalcitas [52], SiO₂ [53, 54], Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ [55], MCM-41 [56, 57], carbón activado (CA) [58, 59], nanotubos de carbono (CNTs) [59-61], grafeno [62] y óxido de grafeno [51]. Los

materiales carbonosos [63], son insolubles en medio acuoso, resisten altas temperatura, alta presión y presentan resistencia mecánica a la agitación. La hidrofobicidad de estos materiales conlleva a que los sitios metálicos sean fácilmente lixiviables durante los procesos de reacción [64]. Sin embargo, la funcionalización como el dopaje de los CNTs, promete ser un procedimiento que trae ventajas en la mejora de la interacción entre las fases activas y la superficie de los CNTs. Bora y colaboradores [65], reportaron que CNTs funcionalizados con HNO_3 y H_2SO_4 para enriquecer la superficie con grupos oxigenados, y posteriormente impregnados con nanopartículas de V, W y Ti en forma de óxido, fueron utilizados como catalizadores heterogéneos en la reacción de reducción selectiva de NO_x a 380°C con un 90% de eficiencia. Zhang y colaboradores [66], reportaron que catalizadores de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CA}$ convirtieron la celulosa al 100% y obtuvieron un rendimiento a sorbitol del 48.4%, con lixiviación de P y sinterización del Ni. Fukuoka y colaboradores [67], emplearon catalizadores de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CA}$ previamente pretratados con ácido nítrico, en que la funcionalización del carbón permite la creación de puntos de anclaje para la fase activa, con elevada conversión de la celulosa a sorbitol y mayor estabilidad por interacción entre los grupos funcionales superficiales del CA y el metal. Hart y colaboradores [64], reportaron para la reacción de desoxideshidratación del aceite de palma que la interacción entre la fase activa y el punto de anclaje del soporte es fundamental para evitar la lixiviación en catalizadores de Re y Pd soportados sobre TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 y CNTs. Czech y colaboradores [68], estudiaron la funcionalización de CNTs en presencia de H_2O_2 y radiación UV, consiguiendo una funcionalización de CNT-OH con 3.06% de $-\text{OH}$ y $209 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y CNT-COOH con 2.00% de $-\text{COOH}$ y 168

m^2g^{-1} . Ahmed y colaboradores [69], realizaron la funcionalización de un CNTs multipared desde su forma *pristine*, sometido a tratamiento ácido en una mezcla 3:1 en volumen de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ para obtener el CNT-COOH y hacerlos reaccionar con dicitohexilcarbodiimida en THF. El sólido resultante se hizo reaccionar con etilendiamina para obtener el CNT-NH₂ que en presencia de H_2PtCl_6 y NaBH_4 permite el anclaje de nanopartículas de Pt. Choi [70] y Yang [71], estudiaron la funcionalización de CNTs con grupos -NH₂ según procedimiento del grupo de Ahmed [69]. Óxido de grafeno funcionalizado con grupos sulfónicos (GO-SO₃H), fue utilizado en la conversión catalítica de diferentes carbohidratos a AL en medio acuoso con un 78% de selectividad a AL, que se explica por el efecto sinérgico entre los grupos hidroxilos de la superficie y los sitios ácidos de Brønsted en el GO-SO₃H [72]. Chai y colaboradores [73], emplearon un catalizador de V soportado sobre óxido de grafeno (V/GO) en la oxidación del HMF a AcM. Se estudió el efecto del disolvente, gamma-valerolactona (GVL), ácido acético (AA) y agua en que la GVL fue el mejor solvente para la oxidación 5-HMF a AcM. La 5-hidroxi-2(5H)-furanona (5-HxF) es un intermediario importante en la reacción de oxidación que contempla dos pasos en la que se requieren H⁺, los iones de V y el O₂. Los solventes próticos como el AA y el H₂O favorecen el rendimiento a AF [31]. En esta tesis se sintetizaron catalizadores de V soportados sobre CNTs (*pristine*) y sobre CNTs funcionalizados con -COOH y -NH₂, los sólidos fueron empleados en la conversión de la glucosa hacia ácido fórmico en medio acuoso, en la oxidación del furfural a ácido maleico en fase orgánica, así como en la oxidación del furfural a anhídrido maleico en fase gaseosa.

CAPÍTULO 2 . HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1. HIPÓTESIS

Nanotubos de carbono (CNT) *pristine* y funcionalizados (CNT-COOH y CNT-NH₂) permitirán modificar las propiedades ácido-base de catalizadores de vanadio soportados para ser usados como catalizadores en la reacción de conversión de glucosa en fase líquida y en la oxidación parcial de furfural en fase líquida y gas.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Objetivo General

Modificar las propiedades ácido-base y redox de catalizadores de vanadio impregnados en CNT con estabilidad fisicoquímica para la reacción de conversión catalítica de la glucosa en fase líquida y en la oxidación parcial del furfural en fase líquida y gaseosa.

2.2.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar catalizadores de vanadio soportados sobre CNT, CNT-COOH y CNT-NH₂.
2. Evaluar la actividad de los catalizadores en un reactor batch en la reacción de conversión catalítica de la glucosa y oxidación parcial de furfural.
3. Evaluar la actividad de los catalizadores en un reactor de flujo en la reacción de oxidación parcial del furfural.
4. Evaluar la estabilidad de los catalizadores en reciclos.

CAPÍTULO 3 . METODOLOGIA

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de catalizadores

En la Tabla 1, se muestran los catalizadores sintetizados en esta tesis.

Tabla 1. Catalizadores sintetizados.

Catalizadores			
Impregnación de V en CNT comercial sin dispersión	VO/CNT	VO/CNT-COOH	VO/CNT-NH ₂
Impregnación de V en CNT comercial con proceso de dispersión ultrasónica.	TT-VO/CNT	TT-VO/CNT-COOH	TT-VO/CNT-NH ₂
Síntesis de CNT dopado con N, impregnación de V con proceso de dispersión ultrasónica	-	-	VO/CNT-Nx

3.1.1 Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂

La impregnación de los CNTs se llevó a cabo utilizando una disolución de sulfato de vanadilo (VOSO₄*2H₂O), Sigma-Aldrich (97%) para obtener 10% p/p de VO nominal (8.7%p/p V atómico). Se disolvieron 0.5871 g de VOSO₄*2H₂O en agua a 65°C agitando a 500 rpm. Luego se añadieron 1.8 g de CNT, CNT-COOH y CNT-NH₂ (marca Cheaptubes) y la temperatura de la dispersión se mantuvo a 65°C durante 2h. La suspensión resultante fue introducida en una estufa de vacío a 60 mbar y 80°C durante la noche. Los sólidos resultantes fueron calcinados desde temperatura ambiente (T_{amb}) hasta 300°C a 1°Cmin⁻¹ durante 7h y luego fueron enfriados a 1°Cmin⁻¹ hasta T_{amb}. Los sólidos fueron denotados como VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂.

3.1.2 Catalizadores *TT-VO/CNT*, *TT-VO/CNT-COOH*, *TT-VO/CNT-NH₂*

Los catalizadores sintetizados en 3.1.1 fueron sometidos a un proceso de tratamiento hidrotérmico con dispersión ultrasónica (TT) y retroimpregnación húmeda. Unos 100 mg del catalizador fueron suspendidos en 400 mL de agua ultrapura. La suspensión fue tratada ultrasónicamente con una punta (Sonics, VCX-500), a 80% de potencia por un lapso de 5h, con ciclos de trabajo-descanso de 2-3s, agitación de 500 rpm a 75°C. La dispersión fue filtrada y el sólido lavado varias veces con agua ultrapura. Los materiales fueron secados a 80°C sobre la noche y rotulados como *TT-VO/CNT*, *TT-VO/CNT-COOH* y *TT-VO/CNT-NH₂*.

3.1.3 Catalizador *VO/CNT-Nx*.

Para la síntesis del catalizador *VO/CNT-Nx* se comenzó con la síntesis de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (*CNT-Nx*). Se mezclaron por ultrasonido (Baño ultrasónico, Branson 2800) 10 mL de bencilamina (Sigma-Aldrich, 99%) con 251.5 mg de ferroceno (Sigma-Aldrich, 98%) con formación de una disolución naranja. La cámara de nebulización tiene una llave de tres vías, que permitió limpiar el sistema a un flujo de Ar de 0.10 L·min⁻¹ por 30 min., y el aerosol de la solución de bencilamina con ferroceno generado por ultrasonido (marca Vitallys) fue transportado en Ar a 0.5 L·min⁻¹ hacia el reactor de cuarzo (DI 1.0 cm y 60 cm de largo) dispuesto en un horno tubular (marca LinderBlue) programado a 825°C. Una nube blanquecina se comenzó a formar sobre la trampa de agua al final del reactor, la reacción se prolongó por 45 min. Finalizada la formación de la nube se disminuyó el flujo de 0.5 a 0.1 L·min⁻¹, se dejó enfriar

hasta T_{amb} . Los CNT-Nx fueron extraídos a partir de la pared del reactor, luego son lavados en agua ultrapura para su purificación mediante tratamiento hidrotérmico empleando una punta ultrasónica (Sonics, VCX-500). Este material, denominado CNT-Nx fue impregnado con una solución de sulfato de vanadilo ($VOSO_4 \cdot 2H_2O$), Sigma-Aldrich (97%) para obtener 10%p/p de VO. El sólido resultante fue secado por una hora a $80^\circ C$ y calcinado desde T_{amb} hasta $300^\circ C$ a $1^\circ Cmin^{-1}$ por 7 h y luego enfriado hasta T_{amb} a $1^\circ Cmin^{-1}$ en atmósfera de N_2 ($30 mL \cdot min^{-1}$). El sólido fue denotado como VO/CNT-Nx.

3.2. Caracterización de los catalizadores

3.2.1. Análisis elemental CHNS.

La determinación de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) de manera simultánea como elementos presentes en una muestra sólida, se realiza introduciendo la muestra en una cámara en presencia de oxígeno; después de la combustión, los gases resultantes son transportados por un flujo de helio a una capa llena de cobre como catalizador los productos N_2 , CO_2 , H_2O y SO_2 , son separados mediante una columna de cromatografía gaseosa y finalmente son detectados por un detector de conductividad térmica (TCD-Thermal Conductivity Detector). El análisis elemental CHN para los nanotubos de carbono, se realizó en un analizador CHNS Fisons-EA-1108 marca Thermo Scientific.

3.2.2. Análisis elemental por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) es una técnica común para cuantificar metales en una amplia variedad de muestras. Un electrón se excita desde el estado fundamental a un nivel de energía superior al absorber energía (luz) a una longitud de onda específica. En la AAS, la longitud de onda de la luz absorbida está determinada por el tipo de átomo (de qué elemento se trata) y los niveles de energía a los que se desplazan los electrones. La cantidad de luz absorbida está determinada por la concentración del elemento en la muestra. Actualmente, existen dos tipos de AAS; a la llama que es de uso general, es económica y fácil de usar y la de horno de grafito que ofrece mejores límites de detección. En esta tesis el V fue determinado por espectroscopia de absorción atómica (AAS) en un instrumento Thermo Scientific, modelo iCE Serie 3000.

3.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para iniciar o acelerar una reacción química entre dos sustancias, la primera opción del químico es aumentar la temperatura de los reactivos cuidadosamente mezclados. Esto es válido tanto para líquidos o soluciones de sólidos (en los que se logra un buen contacto entre los reactivos mediante agitación) como para mezclas de sólidos. En cada caso, una condición previa para comprender los procesos que ocurren en el sistema mixto es conocer el comportamiento de los compuestos individuales participantes bajo el calentamiento. Estas propiedades de la sustancia o sistema se resumen bajo el término comportamiento térmico; se investigan y describen mediante los diversos métodos de análisis térmico (TA).

Como una definición actualizada de esta multitud de métodos fisicoquímicos de medición pueden servir los siguientes: Análisis Termogravimétrico (TGA) significa seguir los cambios de uno o más parámetros físicos; por ejemplo la masa de una muestra sometida a un programa de temperatura controlada en función de la temperatura o el tiempo. Los análisis térmicos (TGA) se realizaron en un analizador térmico Iris TG 209F1 marca Netzsch, en atmósfera de N₂ a 250 mL·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 850°C con una rampa de calentamiento de 10°Cmin⁻¹.

3.2.4. Difracción de Rayos X de polvos.

Los fotones de rayos X tienen longitudes de onda relativamente cortas, del orden de 10⁻⁸ a 10⁻¹² m, por lo tanto son muy energéticos. Debido a que los átomos tienen un tamaño del orden de 1 Å, los rayos X pueden utilizarse para detectar la ubicación, la forma y el tamaño de los átomos y las moléculas. El proceso es denominado difracción de rayos X, y consiste en la interferencia de los rayos X para producir patrones de difracción que pueden ser analizados para obtener información sobre las estructuras que dispersaron dichos rayos. La muestra sólida finamente dividida, es dispuesta cuidadosamente sobre un portamuestra, luego es sometida a los rayos X, y la información obtenida mediante un detector es graficada como intensidad en unidades arbitrarias en función del ángulo de difracción (2θ). Sí la muestra es cristalina presentara una serie de señales de difracción asociadas con los planos cristalográficos de las fases presentes. Estas señales son identificadas mediante comparación con las guardadas en la base de

datos The Powder Diffraction File (PDF-2) de The International Centre for Diffraction Data (ICDD), empleando el programa X'Pert HighScore de Malvern Panalytical Data XRD. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se registraron en un difractómetro Bruker D4 Endeavor AXS a 40 kV y 20 mA equipado con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Los valores de 2θ se registraron desde 10° hasta 80° .

3.2.5. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (-196°C).

La adsorción de nitrógeno a -196°C , se utiliza ampliamente para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro de diversos materiales porosos. La primera etapa en la interpretación de una isoterma de nitrógeno es la identificación del mecanismo o mecanismos de fisisorción: es decir, adsorción monocapa-multicapa, condensación capilar o llenado de microporos. El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) no se puede utilizar para proporcionar una evaluación confiable del área superficial si el sólido contiene poros de dimensiones moleculares (es decir, microporos estrechos). Además, con tales materiales, es necesario utilizar diferentes moléculas sonda para determinar la distribución del tamaño de poro. La condensación capilar participa como un proceso secundario en el llenado de mesoporos (ancho de poro en el rango de 2 a 50 nm). Aun con las limitaciones que correspondan se emplea la ecuación de BET, para determinar el Área Superficial Específica (ASE), mediante la ecuación 3:

$$\frac{P/P^0}{X(1-P/P^0)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \frac{P}{P^0} \quad \text{Ec. (3)}$$

Dónde:

P^0 es la presión de saturación del nitrógeno líquido a -196°C , que corresponde a 760 mmHg

P es la presión experimental de equilibrio del gas adsorbido en mmHg.

X es la medida experimental de la cantidad adsorbida para una masa dada a una presión de equilibrio (moléculas de N_2 por g^{-1})

X_m es la capacidad de la monocapa formada (moléculas de N_2 por g^{-1})

C es la constante que relaciona el calor de adsorción del gas $\Delta_{ads}H$ con el calor de licuefacción del gas $\Delta_{liq}H$, $C \approx e^{-([\Delta_{ads}H - \Delta_{liq}H]/RT)}$.

Conocida la capacidad de la monocapa, la superficie específica del sólido se obtiene mediante la ecuación 2.

$$ASE_{BET} = X_m N_A \sigma_{N_2} 10^{-20} \quad \text{Ec. (4)}$$

Dónde:

N_A es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

σ_{N_2} es la sección transversal de la molécula de N_2 en Å^2 .

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C se realizaron en un equipo Micromeritics TriStar II 3020, utilizando muestras desgasificadas en una corriente de N_2 a 200°C durante 2h.

3.2.6. Desorción a Temperatura Programada de NH₃.

En un ensayo de desorción a temperatura programada (DTP), un adsorbato, por ejemplo amoníaco (NH₃) se adsorbe en equilibrio bajo condiciones predeterminadas sobre un adsorbente, por ejemplo un sólido catalítico y luego la temperatura se eleva a un nivel constante. Las moléculas se desorben cuando la energía térmica excede la energía de adsorción de las moléculas preadsorbidas. Las moléculas desorbidas de la superficie son transportadas por el gas portador y cuantificadas por el detector. Para ello se utilizan detectores como los detectores de conductividad térmica (TCD) y los espectrómetros de masas (MS). El resultados se observa como un perfil de la cantidad de sustancia desorbida en función de la temperatura o el tiempo. Las propiedades ácidas fueron determinadas mediante Desorción a Temperatura Programada (DTP) en un instrumento Micromeritics AutoChem II equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector). Se introdujo una muestra de 50 mg en un reactor de cuarzo en forma de U y luego fue pretratada en flujo de He a 110°C durante 30 min. La muestra fue enfriada hasta 42°C y se saturó con un flujo de 10 mL·min⁻¹ de NH₃ (Linde, 99%) durante 10 min. Para eliminar el NH₃ fisisorbido, la muestra fue purgada con un flujo de 50 mL·min⁻¹ de Ar a 75°C por 1 hora. Los experimentos de DTP-NH₃ se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10°Cmin⁻¹ desde 75°C hasta 1000°C. La cantidad de NH₃ desorbido se calculó a partir del área bajo la curva mediante áreas calibradas de amoníaco.

3.2.7. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y de Trasmisión (TEM).

La Microscopia Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), es una técnica analítica que emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. El haz de electrones barre una superficie específica de la muestra generando imágenes de alta resolución. Los electrones del cañón al contacto con la superficie de la muestra, que debe ser conductora, retrodispersa los electrones primarios, convirtiéndose en electrones secundarios, que son los que forman las imágenes en los detectores correspondientes. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. Si las muestras no son conductoras, generalmente son recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro. Las micrografías SEM en este trabajo, fueron realizadas en un microscopio electrónico marca JSM-6380LV, con detector EDS Oxford Instruments X-Max^N.

Por otra parte, el Microscopia Electrónica de Trasmisión o TEM (Tranmission Electron Microscopy) permite la obtención de imágenes micrográficas de muestras que han sido ultrafinamente cortadas. El haz de electrones se proyecta hacia la muestra o zona de las muestras que se desea aumentar. Una parte de los electrones son dispersados o absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. La preparación de las muestras para TEM es un poco más compleja que para los SEM y se deben emplear instrumentos muy precisos como los ultra micrótomos, los cuales permiten cortar la muestra en capas muy finas, no mayores de un par de miles de angstroms. Las

micrografías TEM fueron tomadas en un microscopio marca JEOL, modelo JEM 1200Ex.

3.2.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X o XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica analítica de caracterización superficial, también es denominada como ESCA Electron Spectroscopy Chemical Analysis. Permite obtener información valiosa sobre la composición química de los primeros 3 nm de capas atómicas superficiales de materiales sólidos. En los espectros XPS un haz de rayos X con energía $h\nu$ incide sobre la superficie de un material. Los electrones del núcleo de la superficie del material se excitan y se expulsan de los átomos tras la absorción de rayos X. Sólo los electrones que están lo suficientemente cerca de la superficie, es decir, a 30 Å, pueden escapar de sus respectivos átomos. La energía del fotoelectrón emitido se analiza mediante el espectrómetro electrónico o analizador (muy parecido o igual al que se utiliza para la detección de electrones Auger) de modo que se pueda mostrar en la pantalla el gráfico de la intensidad de los electrones (cuentas por segundo) frente a la energía de los electrones. El espectrómetro mide la energía cinética de los electrones en función del elemento del que proceden y su nivel de energía mediante calibraciones muy precisas. La energía cinética del electrón (KE, Kinetic Energy) es igual a la energía del fotón que choca menos la energía de ligadura (BE, Binding Energy) de los electrones en los átomos. Es importante restar también la función de trabajo, ϕ del equipo; $KE = h\nu - BE - \phi$. Todas las energías se representan normalmente en eV. Los análisis por

espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizaron en un equipo marca SPECS, instrumento Phoibos (DLD, HSA3500), los "survey" se obtuvieron con una energía de paso de 150 eV, función de trabajo (W.F.) de 4.48 con un paso energía de 1.0 eV, y los espectros de los elementos en las ventanas de alta resolución con un paso de energía de 50 eV, utilizando una fuente de Aluminio (1487 eV). Las señales XPS se descomponen asumiendo una curva con forma gaussiana y lorentziana mediante el software CASAXPS versión 2.3 25PR1.0.

3.2.9. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una forma de espectroscopia molecular que se observa como luz dispersada de forma inelástica cuando se excita una muestra con un láser. Si bien la mayor parte de la dispersión se produce de forma elástica, aproximadamente 1 de cada 10^6 procesos de dispersión interactúan con la molécula a través de vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces, lo que da como resultado luz dispersada por Raman. Al ser desplazados por estas interacciones moleculares, los fotones Raman detectados se pueden procesar en un espectro que se relaciona con los enlaces únicos dentro de una molécula, lo que proporciona al usuario una herramienta analítica invaluable para la identificación de huellas moleculares. Esta "huella" se utiliza principalmente para la identificación de materiales y, cada vez más, para la cuantificación. Los espectros Raman se realizaron en un espectrofotómetro Raman marca HORIBA Scientific (láser: 633 nm), y se deconvolucionaron en cinco componentes asumiendo una forma Lorentziana.

3.3. Evaluación catalítica

3.3.1 Conversión de glucosa en fase acuosa.

La reacción de conversión de glucosa se evaluó en un reactor autoclave Parr de 100 mL operado en modo batch, modelo 4848 a una temperatura de reacción de 140°C y 30 bar de presión de O₂ (Linde, 99.999%). El reactor se cargó con una disolución de 10 gL⁻¹ de glucosa (Merck, 97%) utilizando 40 mL de H₂O (grado HPLC), buffer pH=2, buffer pH=3 y buffer pH=4 de ácido fosfórico (Sigma-Aldrich, 85%) como disolventes y 0.030 g de catalizador. Antes de la reacción catalítica, el reactor se purgó con He durante 15 min. para eliminar otras impurezas gaseosas. Para evitar la transferencia de masa y el control difusional, la mezcla líquida dentro del reactor se agitó a 700 rpm usando un agitador mecánico y el sistema se llevó hasta la temperatura de reacción. La reacción se llevó a cabo durante 3h y las muestras líquidas se tomaron periódicamente (0, 20, 40, 60, 120 y 180 min.) y fueron congeladas a 0°C. Las muestras fueron cuantificadas en un equipo HPLC marca Merck-Hitachi con interfaz D-7000, automuestreador Merck-Hitachi LaChrom L-7200, Bomba Merck-Hitachi LaChrom L-7100 con un detector tipo refractómetro diferencial Merck PG-71 y una columna HPLC de Exclusión de Iones para análisis de ácidos orgánicos marca BIO-RAD modelo Aminex HPX-87H de 300 mm x 7.8 mm catálogo 125-0140 Serial No 437882, inserta en un horno a temperatura constante de 45°C marca Eppendorf.

La conversión de la glucosa (X_t) en porcentaje, la selectividad en porcentaje y la velocidad inicial se determinaron mediante de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión de glucosa} = \frac{\text{moles de glucosa convertidos}}{\text{moles de glucosa iniciales}} * 100\% \quad \text{Ec. (5)}$$

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{moles de producto particular}}{\text{moles totales de productos}} * 100\% \quad \text{Ec. (6)}$$

$$\text{Velocidad inicial (V}_0\text{)} = \frac{\text{moles iniciales de glucosa} * \text{pendiente}}{\text{masa de catalizador}} \quad \text{Ec. (7)}$$

La velocidad inicial en $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ se obtiene a partir de los moles de glucosa iniciales en la solución multiplicados por la pendiente de la gráfica de la conversión de glucosa en función del tiempo divididos por la masa de catalizador en gramos.

3.3.2. Oxidación parcial de furfural a ácido maleico en fase orgánica.

La reacción de oxidación de furfural se evaluó en un reactor autoclave Parr de 100 mL operado en modo batch, modelo 4848 a una temperatura de reacción de 150°C y 30 bar de O₂ (Linde, 99.999%). El reactor se cargó con una disolución de 125 µL de furfural (Sigma-Aldrich, 99%), 100 µL de hexadecano (Sigma-Aldrich, 99%) y 50 mL de N,N-Dimetilformamida, DMF (Merck, 99.5%) como disolvente y 0.050 g de catalizador. Antes de la reacción catalítica, el reactor se purgó con He durante 15 min para eliminar otras impurezas gaseosas. La mezcla líquida dentro del reactor se agitó a 700 rpm usando un agitador mecánico y el sistema se llevó a la temperatura de reacción. La reacción se llevó a cabo durante 4h y las muestras líquidas se tomaron periódicamente (0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, y 240 min.) y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, marca Shimatzu modelo Nexis GC-2030 con automuestreador, con una columna capilar RTX-5B (DI 0.32 mm x 30m x 1.00 µm) y un detector de ionización a la llama (FID).

La conversión del furfural (X_t) en porcentaje, la selectividad en porcentaje y la velocidad inicial se determinaron mediante de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión de furfural} = \frac{\text{moles de furfural convertidos}}{\text{moles de furfural iniciales}} * 100\% \quad \text{Ec.(8)}$$

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{moles de producto particular}}{\text{moles totales de productos}} * 100\% \quad \text{Ec. (9)}$$

$$\text{Velocidad inicial } (V_0) = \frac{\text{moles iniciales de furfural} * \text{pendiente}}{\text{masa de catalizador}} * 100\% \quad \text{Ec. (10)}$$

La velocidad inicial en $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ se obtiene a partir de los moles del furfural iniciales en la solución multiplicados por la pendiente de la gráfica de la conversión del furfural en función del tiempo divididos por la masa de catalizador en gramos.

3.3.3. Oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico en fase gas.

El ensayo catalítico en fase gas constó de 2 etapas, la activación del catalizador y la reacción de oxidación de furfural. El sistema consistió de un reactor tubular de acero inoxidable (DI: 3/8”), cargado con 0.050 g de catalizador de un tamaño de partícula entre 380 y 106 μm y mezclado con arena de cuarzo (Sigma-Aldrich con tamaño de partícula entre 210 a 297 μm) en una proporción catalizador: arena 1:10, un horno concéntrico dispuesto verticalmente, un control de temperatura (OMEGA CN7200) provisto de una termocupla (tipo K) colocada en el exterior del reactor adyacente al lecho catalítico. Los gases de alimentación fueron controlados mediante flujómetros máxicos (Kofloc D8500) y recalibrados a flujo volumétrico (flujómetro de burbuja). El furfural (Sigma-Aldrich, 99%) en vapor ($P_{\text{Furfural}_{\text{VAPOR}(25^\circ\text{C})}}=0.002519621 \text{ bar}$), saturó (saturador de teflón en baño a 25°C (XMTD-204, HH-1) un flujo de N_2 (Air Liquide. 99.999%) de $19 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. El flujo

total constó de una corriente de aire sintético (Air Liquide. 99.999%) de 4.6 mL·min⁻¹, una corriente de N₂ saturado de furfural y una corriente de N₂ como gas portador de 34.62 mL·min⁻¹. Establecido el flujo y sin fugas se aumentó la temperatura del controlador del horno hasta 350°C a 10°Cmin⁻¹ y permaneció a esta temperatura por 4 h. Luego descendió hasta 335°C donde permaneció durante 4 h. Se realizó otro descenso hasta 320°C y se mantuvo por 4 h más. Se descendió nuevamente hasta 305°C y permaneció durante 4 h. Finalmente, se ascendió hasta 350°C 10°Cmin⁻¹ y se mantuvo por 4 h. La composición de la corriente de entrada y salida del reactor fue analizada por un cromatógrafo de gases GC (SRI 8610C), constó de dos columnas empaquetadas: columna 1 de silica gel (HayeSep D) para metano, etano, propano, CO₂, H₂S y COS; la columna 2 de tamiz molecular (Mole Sieve 13X) para N₂, O₂, H₂ y CO, y tres detectores: detector de ionización a la llama (FID, Flame Ionization Detector), detector de ionización de llama con metanizador (FIDm, Flame Ionization Detector Methanizer) y un detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector). El gas portador He y los detectores fueron alimentados con H₂ (Generador H₂, SRI H2-100). Todas las tuberías-líneas del sistema de reacción estuvieron calefaccionadas (cintas térmicas) para evitar la condensación del furfural y posibles sub-productos.

En cuanto a las ecuaciones empleadas para la determinación de las diferentes variables catalíticas en la oxidación parcial del furfural en fase gas se tienen:

Conversión

$$X_A = \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} \quad \text{Ec. (11)}$$

Dónde:

X_A es la conversión de furfural.

F_{A_0} es el flujo de entrada.

F_A es flujo de salida.

Rendimiento

$$Y_D = \frac{F_D/d}{F_{A_0}/a} \quad \text{Ec. (12).}$$

Dónde:

Y_D es el rendimiento a un producto en particular.

F_D es el flujo de salida del producto en particular.

a y d son índices estequiométricos de la reacción bajo estudio.

Rendimiento

$$Y_{CO_2} = \frac{CO_{2out} - AM_{out}}{5 * Fur_{in}} \quad \text{Ec. (13)}$$

Dónde:

Y_{CO_2} es el rendimiento a CO_2 .

CO_{2out} es la concentración de CO_2 a la salida del reactor.

AM_{out} es la concentración de anhídrido maléico a la salida del reactor.

Fur_{in} es la concentración de furfural a la entrada del reactor.

5 es el índice estequiométrico del furfural en la reacción bajo estudio.

Selectividad

$$S_D = \frac{F_D/d}{(F_{A_0} - F_A)/a} \quad \text{Ec. (14)}$$

Dónde:

S_D es la selectividad del producto D .

CAPÍTULO 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂, TT-VO/CNT, TT/VO-CNT-COOH, TT-VO/CNT-NH₂.

4.1.1 Análisis elemental.

En la Tabla 2, se muestra el contenido en porcentaje de C, O, H y N determinado por análisis elemental para los nanotubos comerciales. El análisis elemental indica que el %m/m de C es el mayor en todos los casos, siendo de 75% para el CNT, 56% para el CNT-COOH y 83% para el CNT-NH₂. En cuanto al porcentaje de oxígeno el valor más alto se consigue para el CNT-COOH, lo cual es indicativo de la presencia de los grupos oxigenados (-COOH) [74]. La menor cantidad de O para el CNT-NH₂ se explica debido al uso de los grupos -COOH en la incorporación de los grupos amino y amida al CNTs funcionalizado [69].



En el caso del N el análisis químico es semicuantitativo, debido a que la técnica de análisis químico empleada, permite determinarlo con precisión valores por encima del 2%. No obstante, el valor del %N mostrado en la Tabla 2 se considera menor al 2%, y su determinación semicuantitativa se consigue por XPS, en un apartado más adelante. La interacción entre los grupos funcionales -COOH y -NH₂, presentes en los CNTs, se considera de suma importancia para lograr la estabilización de la fase activa de V sobre la superficie de los nanotubos como soportes, sobre todo durante su uso en el medio de reacción catalítica.

Tabla 2. Composición elemental de los CNTs comerciales.

Catalizador	%C	%O	%H	%N
CNT (<i>pristine</i>)	75	23	2	-
CNT-COOH	56	42	2	-
CNT-NH ₂	83	13	2	≅2

En la Tabla 3, se indica el contenido de V experimental para los catalizadores. Considerando que el contenido de vanadio nominal es del 8% se encuentra que existe un comportamiento similar en el contenido real de vanadio en los catalizadores de VO/CNTs y TT-VO/CNTs, por lo que el método de preparación no tendría influencia en la impregnación de vanadio.

Tabla 3. Contenido de V para VO/CNTs y TT-VO/CNTs.

Catalizador	V,%
VO/CNT	7.1
VO/CNT-COOH	3.8
VO/CNT-NH ₂	3.3
TT-VO/CNT	7.6
TT-VO/CNT-COOH	4.9
TT-VO/CNT-NH ₂	3.6

4.1.2 Análisis Térmico (TGA-DTG).

En la Figura 1, los perfiles de TGA-DTG muestran para el CNT y CNT-NH₂ una zona de estabilidad térmica hasta los 200°C, mientras que el CNT-COOH en este mismo rango de temperatura tiene una pérdida del 12% en masa, atribuida a la deshidratación y descarboxilación de los grupos –COOH [75]. Desde los 200°C y hasta los 800°C todos los materiales experimentan una pérdida de masa constante de 26% para CNT, 32% para CNT-NH₂ y 62% para CNT-COOH.

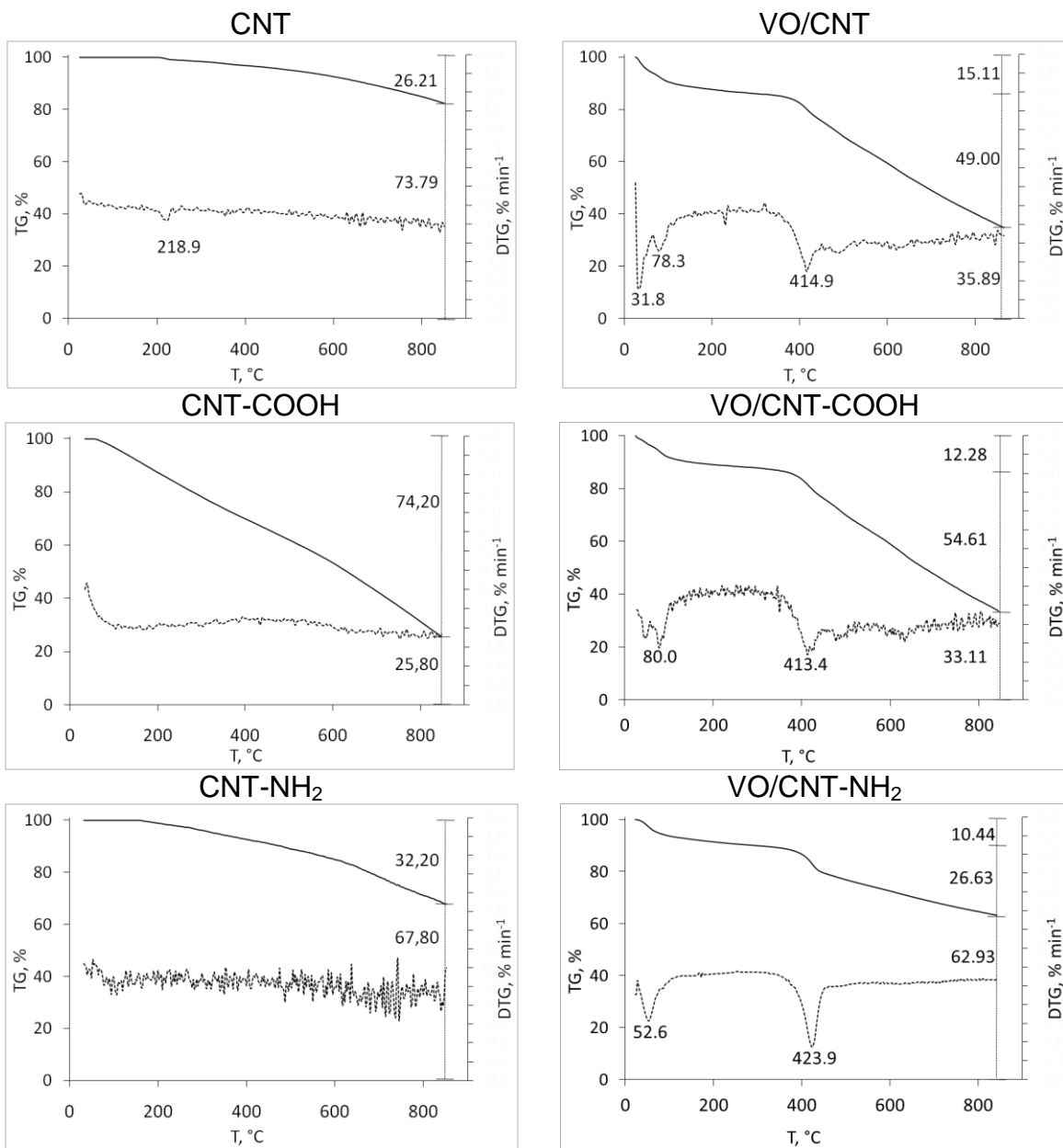


Figura 1. TGA-DTA de CNTs y VO/CNTs.

La mayor pérdida de material oxigenado para CNT-COOH en todo el rango de temperatura de un 74% es coherente con el porcentaje de O determinado por análisis elemental. En cuanto a los catalizadores todos experimentan una pérdida de masa alrededor de 100°C, atribuida a la desorción de agua y CO₂ atmosférico, como descomposición de los diferentes grupos funcionales, así como agua de cristalización o red de las especies de V soportado. La estabilidad térmica entre

120°C y 400°C representa una ventaja para utilizarlos como catalizadores en ese rango de temperatura. Posteriormente entre 400 y 800°C, se observan diferencias en la pérdida de masa para los catalizadores según sea su funcionalización. El VO/CNT pierde 49% en masa, VO/CNT-COOH un 55% y VO/CNT-NH₂ un 27%. La pérdida para VO/CNT y VO/CNT-COOH se pueden asociar a la descomposición de los grupos funcionales anhídridos carboxílicos (527°C-677°C), fenoles/éteres (677°C-727°C) y carbonilos/quinónicos (800°C) [76, 77], sin descartar la generación de especies organovolátiles por la descomposición del material carbonaceo y dejando un residuo asociado con el vanadio [78].

El menor porcentaje de pérdida para VO/CNT-NH₂, podría indicar una mayor interacción de las fases del V con los grupos funcionales asociados al N brindándole una mayor estabilidad

En la Tabla 4 se muestran los % de pérdida de masa para los nanotubos de carbono como soportes y para los catalizadores VO/CNT.

Tabla 4. Pérdida en masa para CNTs y VO/CNTs.

Catalizador	Pérdida masa, %	
	>200°C	420°C
CNT	26	-
CNT-COOH	74	-
CNT-NH ₂	32	-
VO/CNT	15	49
VO/CNT-COOH	12	55
VO/CNT-NH ₂	10	27

4.1.3. Adsorción-Desorción de N₂ a -196°C.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los VO/CNTs y TT-VO/CNTs se muestran en las Figuras 2 y 3 y las propiedades texturales en la Tabla 5. Se observan isothermas tipo IV características de materiales mesoporosos [79] y un ciclo de histéresis Tipo 1 a P/P° entre 0.8 y 1.0 característico de materiales con poros cilíndricos altamente uniformes [59].

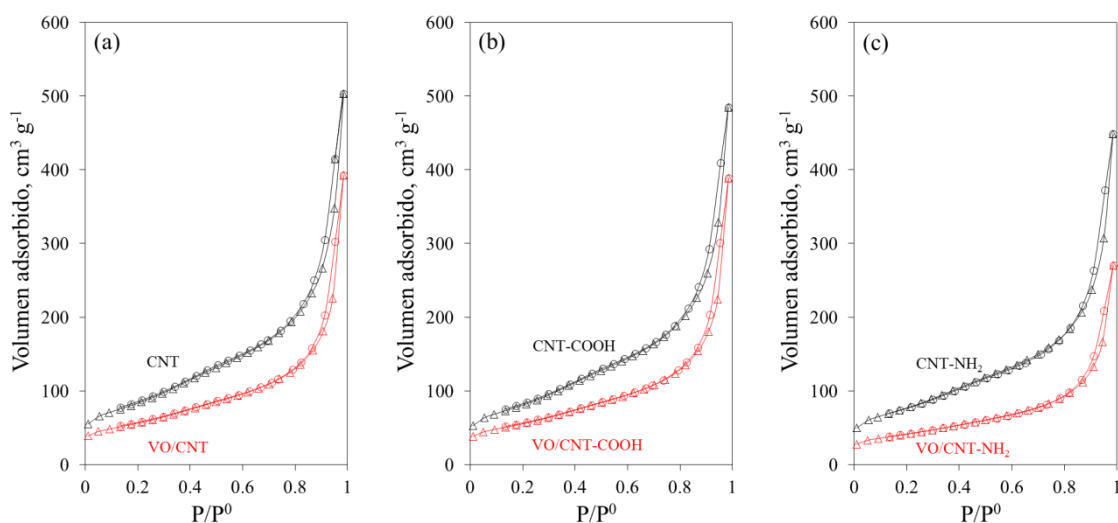


Figura 2. Isothermas de adsorción de N₂ para CNTs y VO/CNTs.

En la Tabla 5, se observa una disminución del S_{BET} para los catalizadores sin dispersión respecto a los nanotubos de partida. Esta disminución se atribuye a la presencia de las fases de óxido de vanadio, que también modifican el volumen de poro (BJH) [80], donde la mayor disminución del 47% corresponde a VO/CNT-NH₂. En cuanto al tamaño de poro, los valores permanecen casi constantes luego de la impregnación de vanadio.

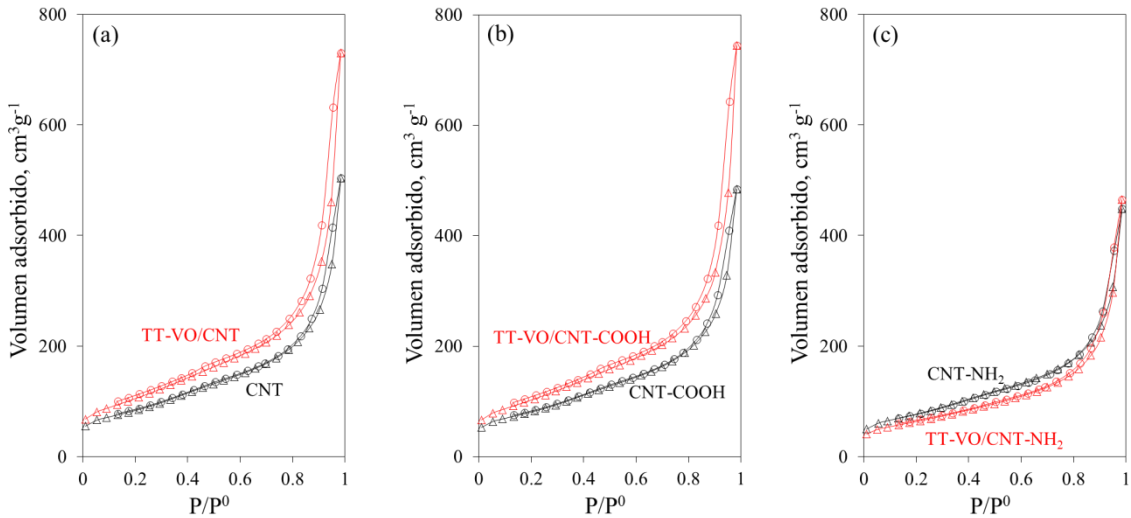


Figura 3. Isothermas de adsorción de N₂ para CNTs y TT-VO/CNTs.

El aumento en la S_{BET} de los catalizadores con el procedimiento de tratamiento hidrotérmico con dispersión ultrasónica (TT) permite el desbloqueo de los poros, el desempaquetamiento de los CNTs y retroimpregnación de la fase activa de VO sobre los catalizadores TT-VO/CNTs. Para el TT-VO/CNT y TT-VO/CNT-COOH el aumento de la S_{BET} es del 27 y 28%, respectivamente; mientras que para el TT-VO/CNT-NH₂ hay una disminución del 17%, todos respecto a los soportes de partida. El volumen de poro según BJH, determinado por la contribución del volumen de microporos (V_o , ecuación de Dubinin-Radushkevitch [81-84]) y de mesoporo (V_m), también experimenta un cambio; pero en este caso hay un aumento de tres veces el valor obtenido para los catalizadores sin dispersión. Estos resultados se explican debido a la individualización de los nanotubos a partir de los paquetes o amasijos formados durante la síntesis de los catalizadores. El t_p (tamaño de poro) permanece prácticamente constante para los TT-VO/CNTs como para los VO/CNTs.

Tabla 5. Propiedades texturales para CNTs, VO/CNTs, TT-VO/CNTs.

Catalizadores	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	t_p, nm
CNT	241	0.43	10.4
CNT-COOH	234	0.41	13.1
CNT-NH ₂	222	0.38	10.3
VO/CNT	160	0.29	13.2
VO/CNT-COOH	158	0.28	10.4
VO/CNT-NH ₂	118	0.20	13.1
TT-VO/CNT	307	0.91	10.9
TT-VO/CNT-COOH	300	0.93	12.5
TT-VO/CNT-NH ₂	184	0.58	13.1

4.1.4 Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 4, los DRX para los soportes CNT y catalizadores VO/CNTs muestran una señal en 2θ a 26.3° que corresponde al plano hkl 002, característico de la estructura de los CNTs, también presente en la red hexagonal del grafito [85]. Solo para VO/CNT y VO/CNT-COOH, aparece una señal de baja intensidad (+) alrededor de $2\theta = 20^\circ$, atribuido a la fase V_2O_5 , PDF2-01-089-0612 [86]. Empleando la ecuación de Scherrer [87], se determinó el tamaño de los posibles cristalitas de V_2O_5 como una de las fases que lograr mostrar la señal en $2\theta = 20^\circ$; siendo de 10 y 7 nm para el VO/CNT y VO/CNT-COOH, respectivamente. No se detectaron señales asociadas a otras fases de óxidos de vanadio, principalmente debido a la dispersión homogénea de las fases activas, especialmente en el VO/CNT-NH₂. No se descartan señales de difracción de fases cristalinas del V superpuestas con las señales características de los CNTs.

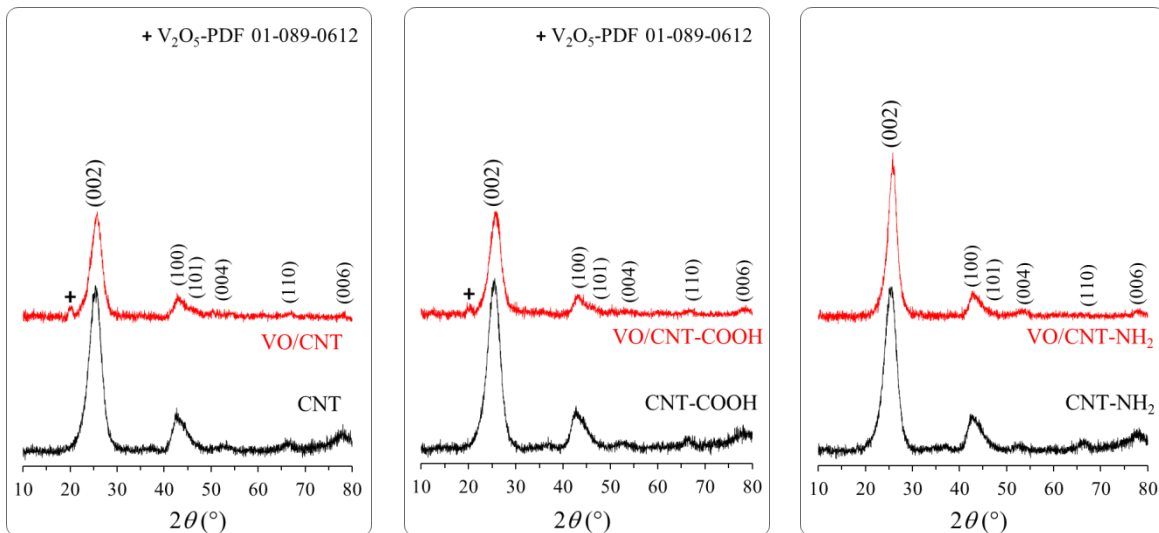


Figura 4. DRX para CNTs y VO/CNTs.

En la Figura 5, se muestran los DRX de los CNTs y TT-VO/CNTs. En los tres catalizadores se mantienen las señales características del soporte ($2\theta = 26.3$ y 42°), donde la intensidad de la señal se mantiene para el catalizador de TT-VO/CNT-NH₂, y disminuye para los catalizadores TT-VO/CNT y TT-VO/CNT-COOH, respecto del soporte. Se pueden corroborar para todos los TT-VO/CNTs la presencia de un mayor número de señales de difracción para diferentes especies de óxidos de vanadio tales como V₂O₅ (PDF2-01-089-0612) con $2\theta = 15, 20, 22, 26, 30$ y 40° y VO₂ (PDF2-00-025-1003) con $2\theta = 20, 26, 30$ y 40° [88]. Este resultado indica que el agua como disolvente junto con las condiciones de agitación y temperatura, permite la formación de una serie de especies de óxidos de vanadio constituidas por V₂O₅ y VO₂ en proporciones definidas, con dominios cristalinos suficientes para ser detectados por DRX [89]. De igual manera, se empleó la ecuación de Scherrer y los valores encontrados para el tamaño de los cristallitos del V₂O₅ [87, 89] (empleando la señal de $2\theta = 40.3^\circ$) fueron 16, 19 y 21

nm para el TT-VO/CNT, TT-VO/CNT-COOH y TT-VO/CNT-NH₂, respectivamente. Se puede apreciar un aumento en el tamaño de los cristalitas para las especies del V₂O₅ en los catalizadores TT-VO/CNTs respecto a los determinados para los VO/CNTs. Además durante el proceso de filtración es posible la acumulación de estas especies, generando la agregación equivalente a una sintetización, crecimientos de los dominios de las fases por preconcentración en las diferentes fases del metal [90, 91]. Las señales para el VO₂ y el V₂O₅, como fases cristalográficas identificadas muestran la misma intensidad para TT-VO/CNT y TT-VO/CNT-COOH ($2\theta=40^\circ$), y de mayor intensidad para TT-VO/CNT-NH₂. Este resultado se puede relacionar con el área superficial específica (S_{BET}), la cual es mayor para el VO/CNT y VO/CNT-COOH respecto a VO/CNT-NH₂; es bien sabido que a mayor área superficial de los soportes, esto permite dispersar más homogéneamente las fases de los óxidos de vanadio detectadas por DRX.

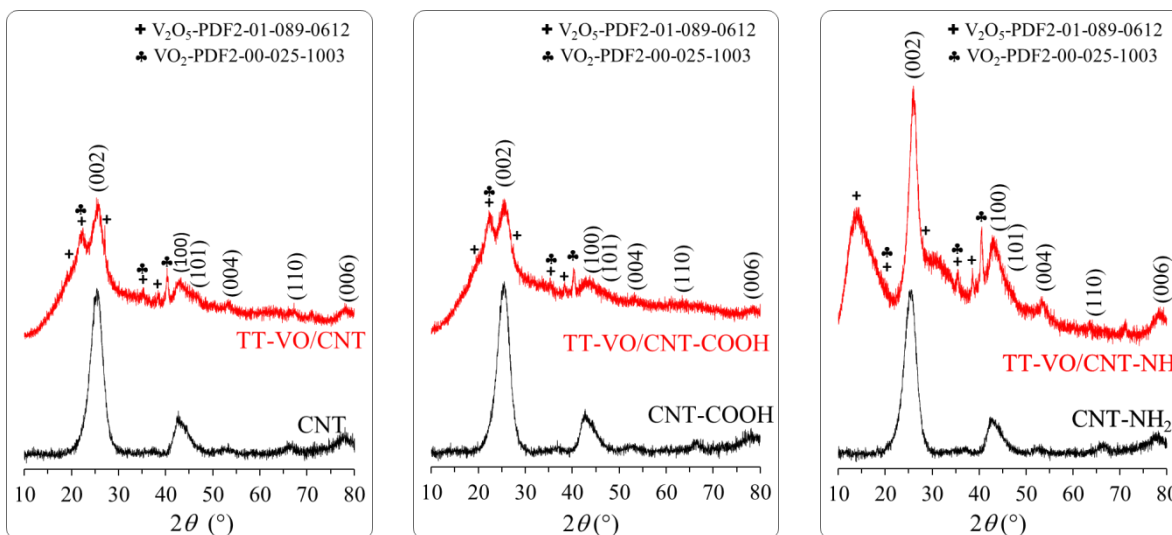


Figura 5. DRX para CNTs y TT-VO/CNTs.

4.1.5 Espectroscopía Raman.

En la Figura 6, los espectros Raman para los CNTs y VO/CNTs muestran la banda D a 1320 cm^{-1} que se relaciona con el grado de imperfecciones estructurales [92], la G a 1580 cm^{-1} relacionada con el nivel de orden estructural [93, 94] y la D'' 1500 cm^{-1} relacionada con la presencia de partículas de carbono amorfo. La razón de estas bandas se asume como una medida de la pureza, valores de $I_{D''}/I_G$ desde 0.06 hasta 0.37 indican desde un 100% a un 0% de pureza, respectivamente [93, 94].

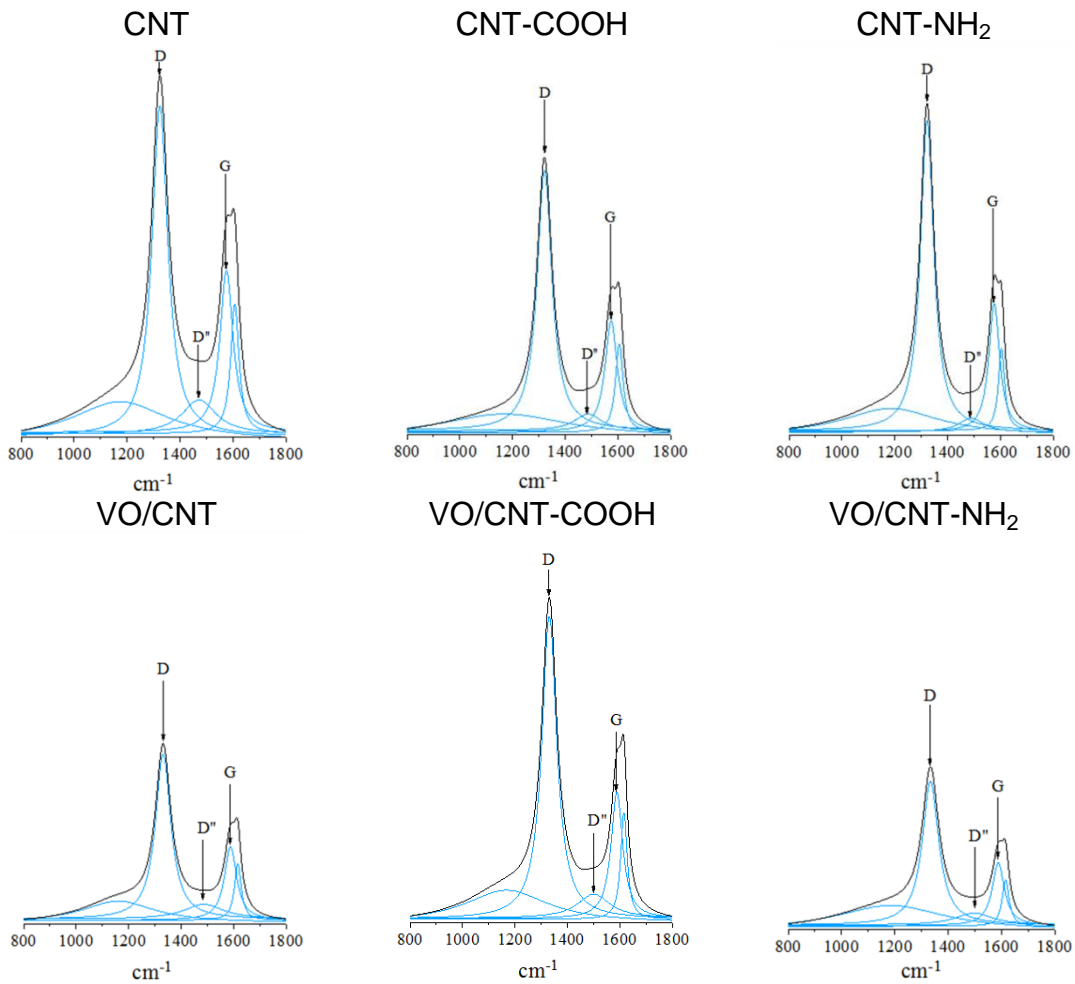


Figura 6. Espectros Raman para CNTs y VO/CNTs.

En la Tabla 6 se muestran los valores de la razón $I_{D''}/I_G$ que indica el grado de pureza y permite detectar cambios en la estructura. Para todos los materiales la razón I_D/I_G , es muy similar, lo que permite deducir que no existe una modificación al incorporar el vanadio a los CNTs. La diferencia en $I_{D''}/I_G$ sugiere formación de material tipo carbón amorfo a expensas de la destrucción o colapso parcial del nanotubo.

Tabla 6. Razones de I_D/I_G e $I_{D''}/I_G$ para CNTs y VO/CNTs.

Catalizador	I_D/I_G	$I_{D''}/I_G$
CNT	2.0	0.21
CNT-COOH	2.3	0.15
CNT-NH ₂	2.4	0.11
VO/CNT	2.2	0.20
VO/CNT-COOH	2.8	0.23
VO/CNT-NH ₂	2.3	0.19

4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las micrografías TEM de CNTs y VO/CNTs en la Figura 7 muestran una morfología característica de los CNTs [95], formas cilíndricas con una homogeneidad aceptable y diámetro externo en el orden de los 13 nm y presencia de amasijos de nanotubos, formando una especie de red entrecruzada sin aparentes modificaciones al ser sometidos al proceso de incorporación del vanadio.

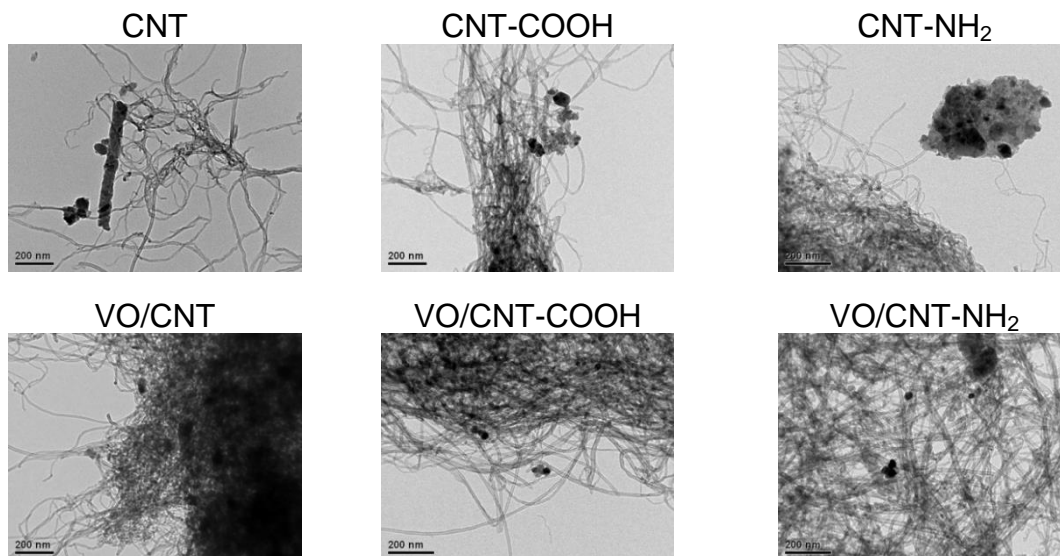


Figura 7. Micrografías TEM para CNTs y VO/CNTs.

4.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las imágenes SEM en la Figura 8 para los CNTs y VO/CNTs corroboran la morfología de los CNTs y permanencia de la forma después de la incorporación del vanadio.

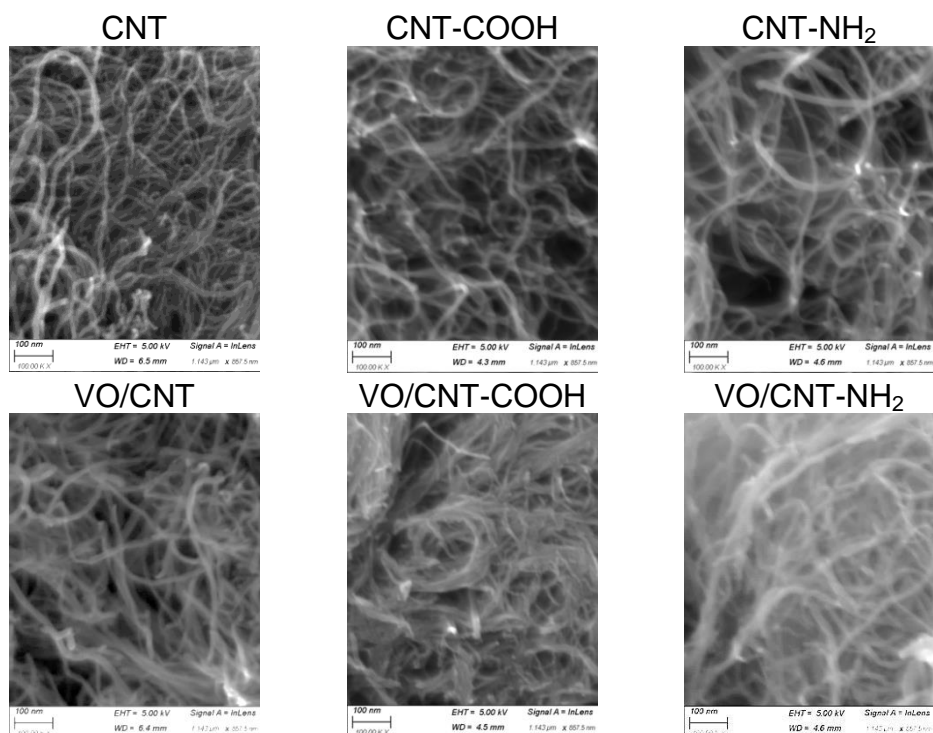


Figura 8. Micrografías SEM para CNTs y VO/CNTs.

4.1.8 Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3).

Tres regiones características se asignan para clasificar la fuerza ácida: i) desde 150°C hasta 300°C como débil; ii) de 250°C hasta 400°C como media; iii) mayor a 400°C como sitios de acidez fuerte [9]. El DTP para el CNT muestra la menor cantidad de sitios ácidos en comparación a los CNT-COOH y CNT- NH_2 . Esto es debido a la funcionalización o decorado de los CNTs con los grupos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y NH_2 [96].

Los perfiles de DTP- NH_3 de la Figura 9 indica un aumento en la acidez de los CNTs con la incorporación del vanadio [97] con una distribución homogénea entre los sitios de débil, mediana y fuerte fuerza ácida; por otro lado, la cantidad de NH_3 desorbido (mmol g^{-1}) en cada zona se muestra en la Tabla 7.

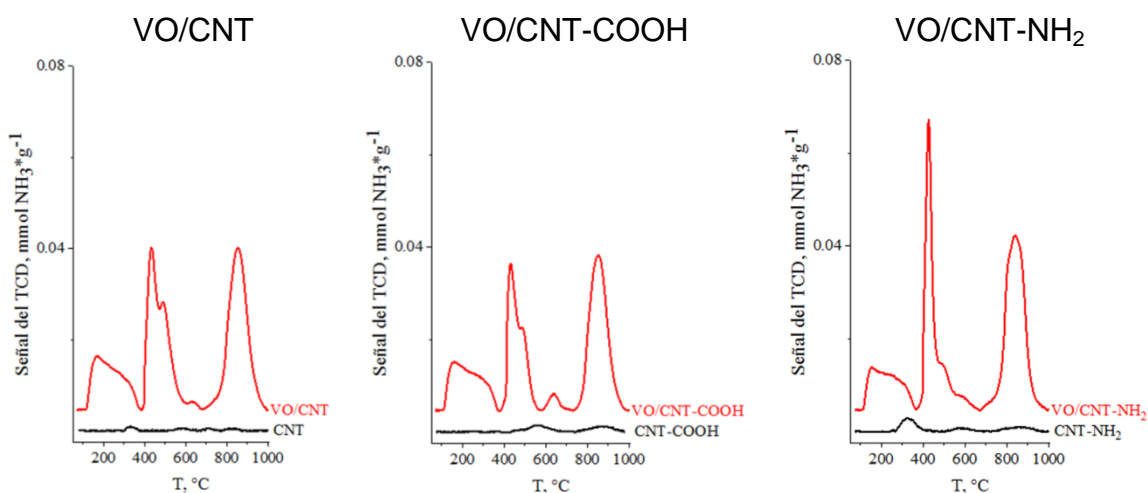


Figura 9. DTP- NH_3 para CNTs y VO/CNTs.

La condición redox de las especies de vanadio en sus diferentes fases de óxidos (VO_2 y V_2O_5) tiene la particularidad de presentar valores de acidez Lewis. Por lo tanto, los resultados obtenidos están en línea con lo reportado por Shylesh y

colaboradores [98], que han demostrado que la presencia del V tiene un efecto importante en la cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores.

Tabla 7. Cantidad de amoníaco desorbida para CNTs y VO/CNTs.

Catalizador	(mmol NH ₃ g ⁻¹)			mmolNH ₃ g ⁻¹
	débil	mediana	fuerte	
CNT	-	-	-	0.13
CNT-COOH	-	-	-	0.31
CNT-NH ₂	-	-	-	0.44
VO/CNT	2.6	4.1	5.3	12
VO/CNT-COOH	3.1	4.0	5.9	13
VO/CNT-NH ₂	2.0	3.4	5.6	11

Sobalik y colaboradores [97, 99], demostraron que la acidez Lewis en los catalizadores de V₂O₅/Al₂O₃, experimentan un aumento de este parámetro conforme se aumenta la cantidad del óxido soportado. Sin embargo, también consideran que el NH₃, se adsorbe sobre los sitios ácidos Brönsted de la alúmina como soporte; de manera que considerando que la carga de V sobre los catalizadores VO/CNTs es muy parecida para los tres materiales (VO/CNT, VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂), y debido a que la cantidad en mmolNH₃ g⁻¹ de cada soporte carbonaceo es muy similar, la cantidad como la fuerza de sitios ácidos este distribuida en los mismo rangos para los tres sólidos.

4.1.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los espectros XPS de C1s, O1s y N 1s de los CNTs y VO/CNTs se muestran en las Figuras 10, 11 y 12 y en la Figura 13 el V 2p.

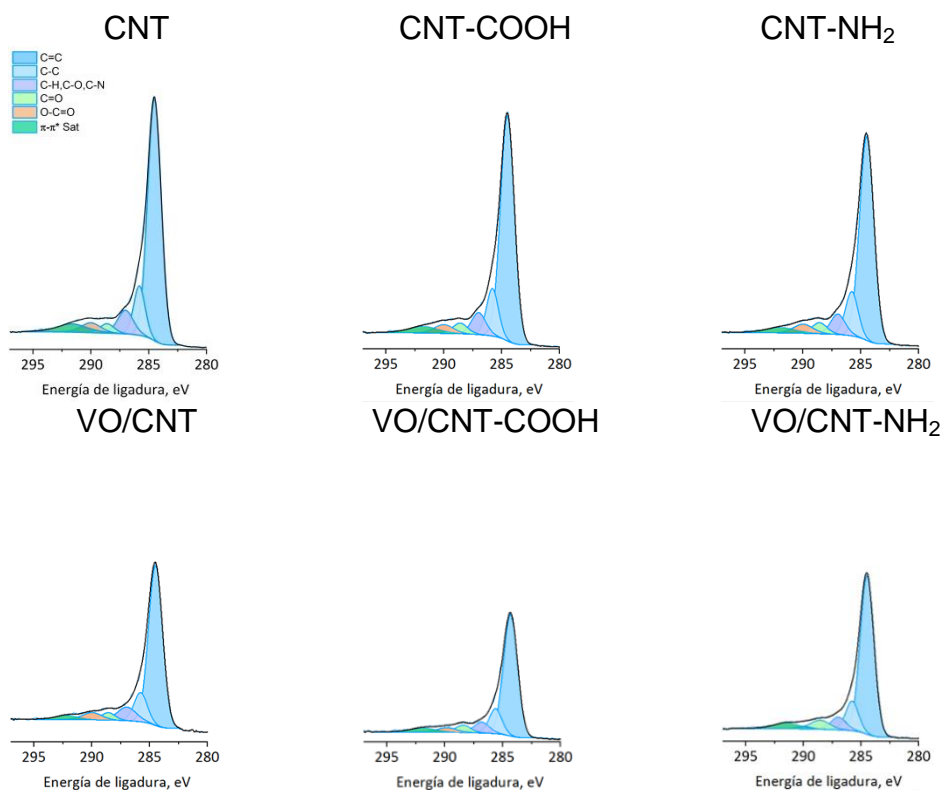


Figura 10. XPS de C1s para CNTs y VO/CNTs.

Los espectros XPS del C 1s para los CNTs y VO/CNTs muestran la misma forma de la señal característica a 284.5 eV (Figura 10) y los porcentajes atómicos no presentan diferencias apreciables (Ver Tabla S29). Además la señal del C 1s para los CNTs y VO/CNTs fueron descompuestas en seis (06) componentes, de acuerdo a los resultados reportados [100]. La señal más intensa a 284.5 eV corresponde al enlace C=C de los anillos de benceno, a 285.4 eV al enlace simple C-C, a 286.9 eV, la señal del enlace simple C-O y C-H, y C-N si está presente el nitrógeno [70, 101]. A 289.1 eV aparece el carbono con hibridación sp^2 , y a 290.9 eV, el enlace O-C=O. La señal asociada al satélite de las transiciones Pi enlazantes-Pi anti-enlazantes a 292.9 eV [101].

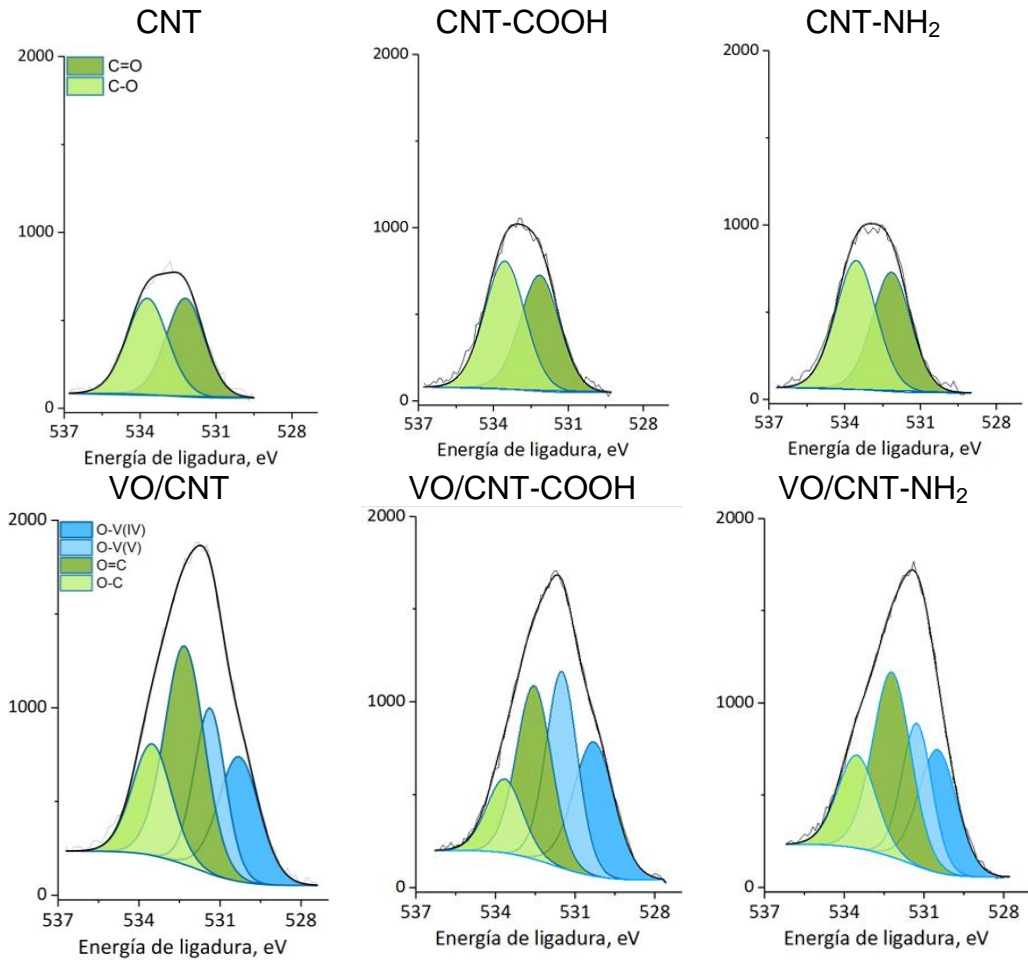


Figura 11. XPS de O1s para CNTs y VO/CNTs.

La Figura 11 presenta los espectros O1s para los CNTs y los VO/CNTs. La señal a 532.2 eV asociado al O=C y a 533.5 eV al enlace simple O-C [102].

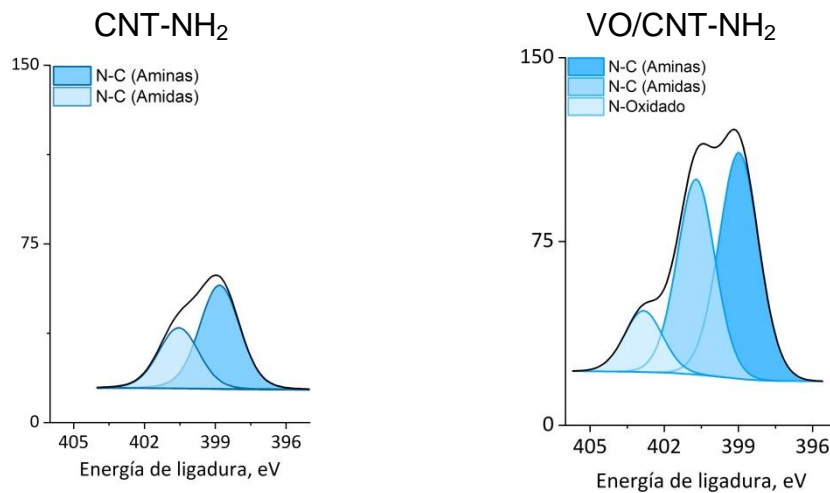


Figura 12. XPS de N1s para CNT-NH₂ y VO/CNT-NH₂.

En la Figura 12, el N1s muestra a 399.0 eV la señal del amino C–NH₂ y a 400.6 eV la amida del grupo N–C=O. La presencia del V genera un corrimiento de 0.16 eV para ambas componentes. En el VO/CNT-NH₂ hay un aumento en la intensidad de las señales a 399.0 eV y 400.7 eV y la aparición de una nueva señal menos intensa ubicada en 402.8 eV asociado a la interacción entre V y N [103]; sugiriendo una especie de nitrógeno más oxidada. Este resultado concuerda con Lee y colaboradores [104], que han demostrado la interacción e inmovilización de iones vanadil (VO)²⁺ y en sílice funcionalizada con grupos –NH₂, formando especies SiO₂-NH₂-(VO) y MCM-41-NH₂-(VO). Esta interacción entre el V y el N del grupo amino ha sido confirmada mediante FTIR y por el hallazgo de especies tipo radicales como V⁴⁺-O-O• y V⁵⁺-O-O•, activas en la hidroxilación de compuestos hidrocarbonados [104, 105].

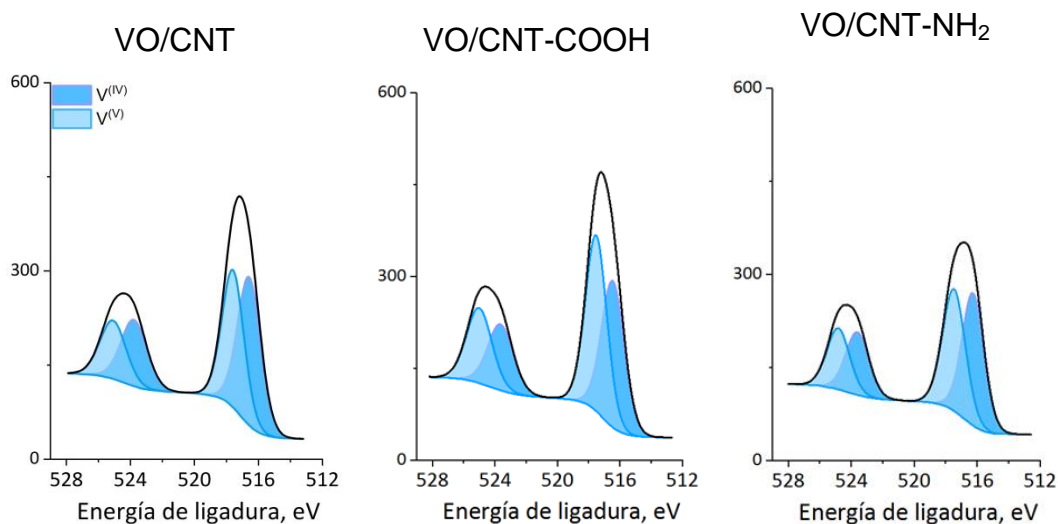


Figura 13. XPS de V2p para VO/CNTs.

El espectro XPS del V 2p muestra dos señales en la Figura 13, la deconvolución del espectro da cuenta de la presencia de V^{IV} (VO₂) a 530.3 eV y V^V (V₂O₅) a 531.4 eV [106]. Las interacciones asociadas al V, se atribuyen al agua y el efecto

de la temperatura durante la síntesis, lo cual favorece la oxidación del catión vanadilo V^{IV} a V^V [107]. En la Tabla 8, se muestran las energías de ligadura y razón O/V superficial para los VO/CNTs, no hay diferencias significativas en las especies superficiales de vanadio, lo que indica que efectivamente las especies VOx son las mismas y pueden estar distribuidas y dispersas casi de la misma forma en todos los catalizadores.

Tabla 8. Energía de ligadura (BE) y razón atómica superficial para VO/CNTs.

Catalizador	BE $V2p_{3/2}^*$, eV		$O/V^V - O/V^{IV}$
	V^{IV}	V^V	
VO/CNT	516.6 (53)	517.6 (47)	2.3 – 2.0
VO/CNT-COOH	516.5 (50)	517.6 (50)	2.2 – 2.0
VO/CNT-NH ₂	516.4 (55)	517.5 (45)	2.3 – 2.0

() = % atómico superficial de cada componente.

En la Tabla 9, se muestran las razones atómicas superficiales de los CNTs y VO/CNTs.

Tabla 9. Razón atómica superficial de CNTs y VO/CNTs.

Catalizador	O/C	N/C	O/N	V/C	V/N
CNT	0.030	-	-	-	-
CNT-COOH	0.041	-	-	-	-
CNT-NH ₂	0.045	0.0057	7.96	-	-
VO/CNT	0.12	-	-	0.0078	-
VO/CNT-COOH	0.13	-	-	0.012	-
VO/CNT-NH ₂	0.10	0.014	7.44	0.0078	0.56

La razón O/C, para CNT-COOH y CNT-NH₂ es mayor a 0.04, lo que indica que la funcionalización permite el enriquecimiento superficial con oxígeno de los grupos –OH y –COOH (Ver Tabla 2). Para VO/CNT-NH₂, la razón N/C aumenta de 0.0057 a 0.014, prácticamente, un aumento del 40%. Debido a que la cantidad de N superficial es muy baja, entre 0.5 y 0.8%, la relación O/N es muy sensible a esta determinación. Cabe destacar que la cantidad superficial atómica de N determinada por XPS en CNT-NH₂ es 0.5%, que aumenta a 1.2% en el catalizador VO/CNT-NH₂. Este resultado puede explicarse considerando la interacción en la superficie del V^{IV} y V^V con los electrones desapareados del nitrógeno, lo que produce una reorientación espacial en la superficie de los grupos funcionales con N, y aumenta la cantidad de N 1s por nm² [75, 103]. El aumento en la razón O/C para los catalizadores VO/CNTs indica que la presencia de vanadio produce una disminución de la cantidad de carbono superficial expuesto. La mayor cantidad de V superficial para VO/CNT-COOH, se atribuye al grupo -COOH y la presencia de oxígenos unidos covalentemente al VO₂ y V₂O₅. La razón V/N de 0.56, permite suponer que por cada V se pueden hallar aproximadamente 2 átomos de N superficiales, de manera que la presencia del V, sugiere un efecto orientador sobre los N, los cuales estando libres y sus electrones desapareados tienden a repelerse por efecto electrónico; mientras que con el V, se genera una pseudorigidez permitiendo mejorar su detección.

En la Tabla 10, se muestran la energía de ligadura, los porcentajes atómicos de cada una de las componentes y las diferencias en las energías de ligadura en eV

para componente de los catalizadores con respecto a las mismas señales en los CNTs de partida.

Tabla 10. Energía de ligadura (BE) para O 1s y N 1s de los CNTs y VO/CNTs.

Catalizador	BE, eV						
	O-V ^(IV)	O-V ^(V)	O=C	O-C	H ₂ N-C	N-C=O	N _{otro}
CNT	-	-	532.2(49)	533.7(51)	-	-	-
CNT-COOH	-	-	532.2(47)	533.6(53)	-	-	-
CNT-NH ₂	-	-	532.2(46)	533.6(53)	398.8(63)	400.6(37)	-
VO/CNT	530.3(22)	531.4(22)	532.3(37) 0.1*	533.5(19) 0.2*	-	-	-
VO/CNT-COOH	530.3(27)	531.5(30)	532.6(30) 0.4*	533.7(13) 0.1*	-	-	-
VO/CNT-NH ₂	530.5(24)	531.3(22)	532.2(36)	533.5(18) 0.1*	399.0(48) 0.2*	400.7(40) 0.1*	402.8(12)

() = % atómico de cada componente.*Diferencia (Δ BE) en eV de cada componente con respecto al CNTs.

Las Figuras 14, 15, 16 y 17 presentan los espectros XPS para los diferentes átomos presentes en los catalizadores TT-VO/CNTs.

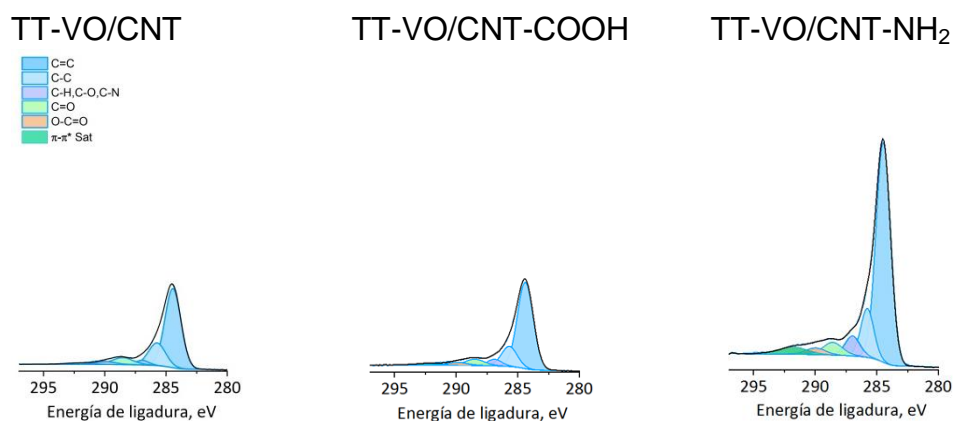


Figura 14. XPS de C1s para TT-VO/CNTs.

Las señales del C 1s de los TT-VO/CNTs (en la misma escala de la Figura 10) muestran espectros muy similares a los hallados para los catalizadores VO/CNTs

en cuanto al número de componentes y las energías de ligadura. No obstante, los espectros XPS de los C 1s del TT-VO/CNT y TT-VO/CNT-COOH presentan menor intensidad en las señales al compararse con las señales para los VO/CNT y VO/CNT-COOH. Esta diferencia se debe posiblemente al efecto de desempaquetamiento de los nanotubos por el tratamiento hidrotérmico con ultrasonido. Por otro lado, las señales para el C 1s del TT-CNT-NH₂, tienen la misma cantidad de componentes, valores de energías de ligadura y misma intensidad que para el VO/CNT-NH₂. Estos resultados se ven corroborados al comparar con los resultados de S_{BET} y DRX.

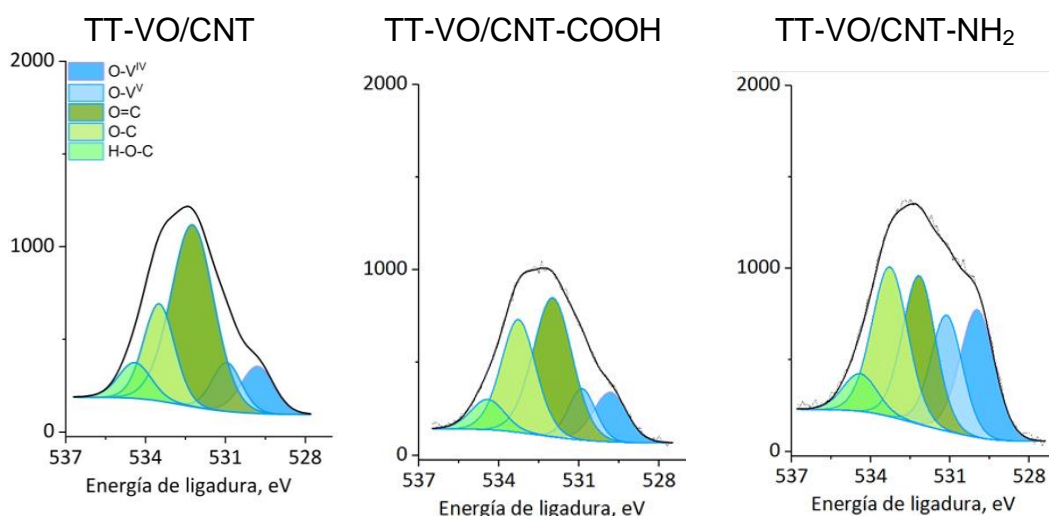


Figura 15. XPS de O1s para TT-VO/CNTs.

Las señales del O 1s de los TT-VO/CNTs (en la misma escala de la Figura 11) es de menor intensidad, menos simétrica y se ensancha hacia energía de ligadura mayores, proponiendo la existencia de una componente alrededor de 534.4 eV, que no está presente en los espectros O 1s de los VO/CNTs, esta señal fue asignada por Ortega y colaboradores [77], a grupos C-O-H, del tipo fenólico, sin descartar agua adsorbida y oxígeno molecular adsorbido [77]. Este resultado

indica que el proceso de dispersión por ultrasonido mejora la interacción del metal y los grupos funcionales del soporte, una activación de la superficie de los CNTs en medio acuoso. Cabe destacar que el resto de las componentes asociadas con O-C (533.5 eV), O=C (532.2 eV), O-V^V (531.0 eV) y O-V^{IV} (529.8 eV) son muy similares para ambos conjuntos de sistemas catalíticos (VO/CNTs y TT-VO/CNTs) en posición y porcentajes atómicos (Ver Tablas 10 y 13).

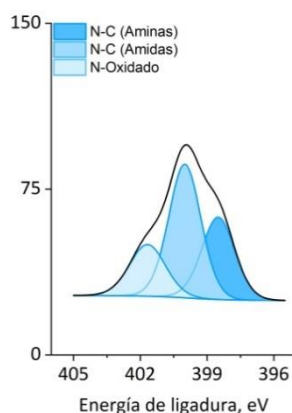


Figura 16. XPS de N 1s para TT-VO/CNT-NH₂.

Las señales del N 1s de TT-VO/NH₂ (en la misma escala de la Figura 12) es descompuesta en tres señales; a 398.5 eV para amino, a 400.0 eV para amida, y a 401.7 eV, denotado como otro nitrógeno también presente en VO/CNT-NH₂.

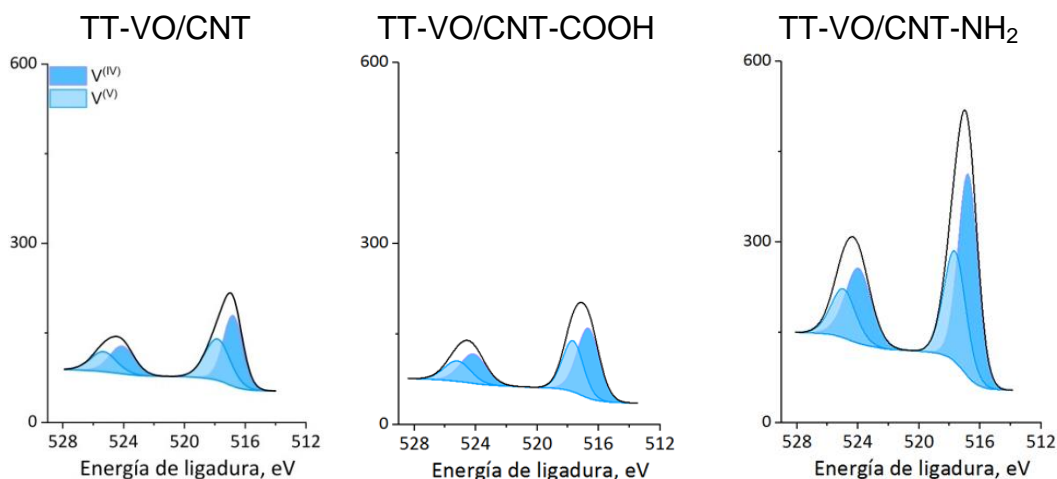


Figura 17. XPS de V2p para TT-VO/CNTs.

Las señales del V 2p para los TT-VO/CNTs (en la misma escala de la Fig. 13) muestran el mismo número de señales que para los VO/CNTs. En la Tabla 11 se registran las energías de ligadura y razón O/V superficial para los TT-VO/CNTs. Se observa un desplazamiento a mayor energía de ligadura (ΔBE) para la señal del V^{IV} , siendo de 1.1 eV mayor para TT-VO/CNT-COOH respecto al VO/CNT. Para V^V el cambio en los desplazamientos (ΔBE) es menor. Lo que indica que las especies de V_2O_5 se ven menos afectadas por el tratamiento térmico con ultrasonido. Lo cual es de esperarse debido a que es el máximo estado de oxidación determinado para el V [104, 105].

Tabla 11. Energía de ligadura (BE) y razón atómica superficial para V 2p en TT-VO/CNTs.

Catalizador	BE V 2p, eV		$O/V^{(V)} - O/V^{(IV)}$
	$V^{(IV)}$	$V^{(V)}$	
TT-VO/CNT	516.8 (56) 0.2*	517.8(44) 0.2*	2.5 – 2.1
TT-VO/CNT-COOH	516.7 (59) 1.1*	517.7 (41) 0.1*	2.5 – 2.0
TT-VO/CNT-NH ₂	516.8 (59) 0.4*	517.7(41) 0.2*	2.5 – 2.1

() = % atómicos superficiales. * Diferencia en la energía de ligadura (ΔBE) en eV con respecto al CNTs.

En la Tabla 12 se muestra la razón atómica superficial de los TT-VO/CNTs.

Tabla 12. Razón atómica superficial para los TT-VO/CNTs.

Catalizador	O/C	N/C	O/N	V/C	V/N
TT-VO/CNT	0.14	-	-	0.0061	-
TT-VO/CNT-COOH	0.13	-	-	0.0070	-
TT-VO/CNT-NH ₂	0.08	0.0061	13	0.0071	1.2

El aumento en la intensidad y porcentaje para cada componente del N1s, puede ser explicado por una serie de reacciones sobre la superficie y en condiciones de alta temperatura y presencia de los grupos funcionales presentes [77]. La presencia del vanadio también puede contribuir en el proceso de redirección de los N en la superficie. En las Figuras 12 y 16, se muestran los espectros XPS del N1s para CNT-NH₂ y TT-VO/CNT-NH₂. La señal del V se muestra en la Figura 17, en que la forma de las señales se ajusta para dos componentes asociadas a las fases VO₂ y V₂O₅, incluso los valores de diferencia entre las señales V2p3/2 y V2p1/2 también lo hacen cuantitativamente [106]. En la Tabla 13 se muestra las energías de ligadura para las diferentes componentes del O1s y del N1s presentes y determinadas para catalizadores TT-VO/CNT.

Tabla 13. Energía de ligadura (BE) para O1s y N1s de CNTs y VO/CNTs.

Catalizador	BE, eV							
	O-V ^(IV)	O-V ^(V)	O=C	O-C	O-H	H ₂ N-C	N-C=O	N _{otro}
TT-VO/CNT	529.8(10) 0.5*	531(10) 0.4*	532.2(52)	533.5(20) 0.2*	534.4(8)	-	-	-
TT-VO/CNT-COOH	529.8(12) 0.5*	530.9(10) 0.6*	532.0(40)	533.3(30) 0.3*	534.4(8)	-	-	-
TT-VO/CNT-NH ₂	530(22) 0.5*	531.1(19) 0.1*	532.2(25)	533.3(27) 0.3*	534.4(7)	398.5(48) 0.3*	400.0(31) 0.6*	401.7(21) 1.2*

() = % atómicos superficiales. * Diferencia en la energía de ligadura (Δ BE) en eV con respecto al CNTs.

4.2 Catalizador VO/CNT-Nx.

Se postula en este material diferentes especies de N que puedan actuar como punto de anclaje al vanadio e inmovilizarlo en la superficie.

4.2.1 Análisis elemental.

En la Tabla 14, se muestra el contenido superficial en porcentaje atómico para CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

Tabla 14. Composición superficial del CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

Catalizador	C	O	N	V
CNT-Nx	95	3	2	-
VO/CNT-Nx	86	9	2	3

En % atómico superficial.

El análisis químico corrobora la presencia de nitrógeno en VO/CNT-Nx, y la disminución de la cantidad de C1s corresponde al aumento de oxígeno proveniente de la presencia de los óxidos de vanadio.

4.2.2 Adsorción-desorción de N₂ a -196°C.

En la Figura 18, se muestran las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C y en la Tabla 15 las propiedades texturales de los materiales. Se observan isotermas tipo IV, con un ligero ciclo de histéresis tipo I, el S_{BET} es baja en el rango de los sólidos no porosos y disminuye por la presencia del V soportado.

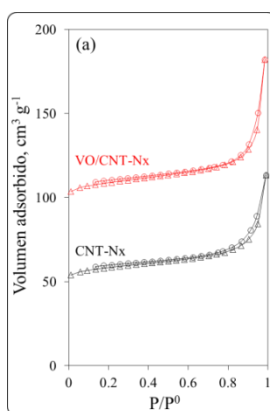


Figura 18. Isotherma de adsorción de N₂ para CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

La disminución de la porosidad se debe a que durante la síntesis de los CNT-Nx, los poros que van formándose quedan cerrados en una estructura tipo bambú, una huella dactilar característica de los CNTs dopados con N [108].

Tabla 15. Propiedades texturales de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

Catalizador	S_{BET} , m^2g^{-1}	V_p , cm^3g^{-1}	t_p , nm
CNT-Nx	35	0.10	12.2
VO/CNT-Nx	25	0.08	13.6

El volumen de poro confirma la escasa porosidad de estos materiales.

4.2.3 Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 19, se muestran los patrones DRX de CNT-Nx y VO/CNT-Nx. Se observan las señales características de los CNTs ($2\theta = 26.3$ y 42°), diferentes fases de óxidos de vanadio, identificados como V_2O_5 (PDF2-01-089-0612), VO_2 (PDF2-00-025-01003), V_6O_{13} (PDF2-00-043-1050) y Fe_3C , ficha PDF2 01-089-7271 ICDD [109, 110], fase que se produce durante la síntesis de los CNTs, debido a que se usa como catalizador ferroceno ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$). Estos resultados indican que no fue suficiente el tratamiento de limpieza para eliminar de impurezas como el Fe_3C [111], aun presente sobre el CNT-Nx y VO/CNT-Nx. Una consecuencia del proceso de dispersión ultrasónico, tal como se consigue para TT-VO/CNT, TT-VO/CNT-COOH y TT-VO/CNT-NH₂, es la generación de una fase de óxido de vanadio adicional V_6O_{13} [106], una forma oligomérica constituida por cuatro especies de VO_2 y una de V_2O_5 . La diferencia en la intensidad de los picos

de difracción de las fases de vanadio en VO/CNT-Nx respecto a TT-VO/CNT-NH₂ se atribuye a las diferencias de S_{BET}.

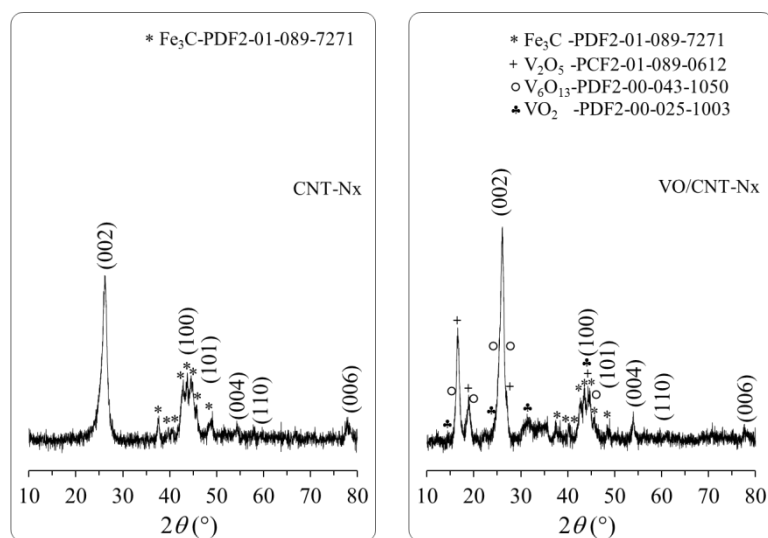


Figura 19. DRX para CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

4.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los espectros XPS de C1s, O1s y N 1s de CNT-Nx y VO/CNT-Nx se muestran en las Figuras 20, 21 y 22 y el V 2p en la Figura 23.

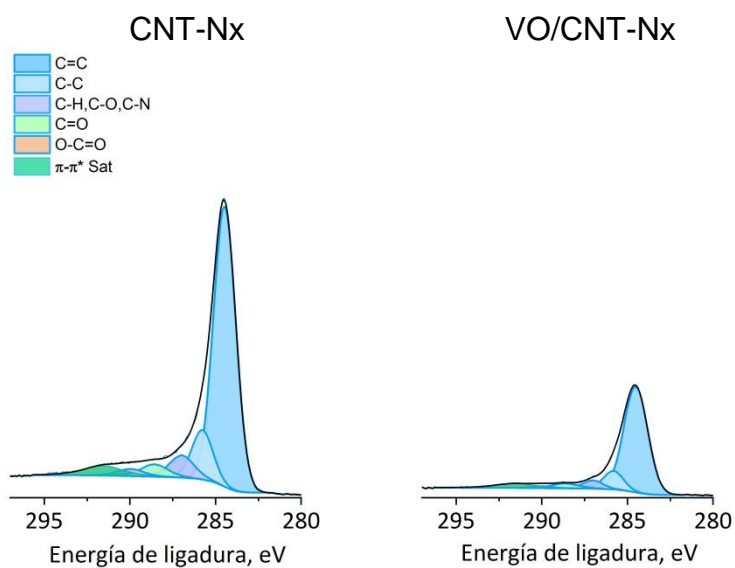


Figura 20. XPS de C 1s para CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

La señal del C 1s con energía de ligadura de 284.5 eV presente en el VO/CNT-Nx (en la misma escala de la Fig. 10 y 14) muestra espectros muy similares a los anteriores.

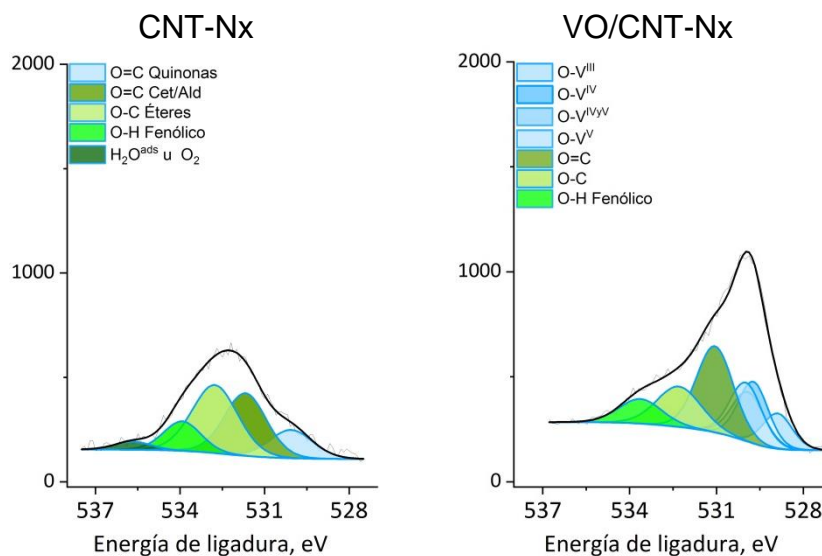


Figura 21. XPS de O1s para CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

La señal del O 1s de TT-VO/CNT-Nx (en la misma escala de la Fig. 11 y 15) presenta 5 componentes. A 530.1eV el enlace O=C correspondiente a las quinonas; a 531.7eV el enlace O=C en cetonas y aldehídos, a 532.8eV el oxígeno simplemente unido al carbono (O-C) en éteres; a 533.9eV el O-C fenólico (hidroxil) y la señal 535.7 eV se asigna a agua adsorbida y O₂. En el CNT-Nx se observa un aumento en la intensidad de la señal correspondiente al O-C de los éteres respecto a la misma señal hallada en el VO/CNT-Nx; mientras que la intensidad de la componente C=O de las acetonas/aldehídos en el espectro del VO/CNT-Nx experimenta un aumento al compararla con el CNT-Nx. Es posible que la presencia del V en sus formas de óxidos, conlleven a un corrimiento de la energía de ligadura de la componente C=O de las quinonas hacia los C=O de las cetonas

en el VO/CNT-Nx. En la Tabla 16 se muestran los resultados para el O 1s en el VO/CNT-Nx. Se observa una clara diferencia entre las especies de O antes y después de la incorporación del V. La señal del O1s experimenta una distorsión importante hacia energías de ligadura menores, zona preferencialmente dispuesta para los O asociados a las diferentes fases o estados de oxidación del vanadio.

Tabla 16. Energías de ligadura (BE) para O 1s de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

Catalizador	BE O 1s, eV								
	O-V ^{III}	O-V ^{IV}	O-V ^{IVyV}	O-V ^V	O=C ^a	O=C ^b	O-C ^c	O-C ^d	O ^e
CNT-Nx	-	-	-	-	530.2 (19)	531.6 (31)	532.9 (37)	534.2 (11)	536.1 (2)
VO/CNT-Nx	528.9 (8)	529.7 (15)	529.9 (13)	530 (15)	-	531.1 (26)	532.3 (14)	533.6 (8)	

(): Porcentaje atómico superficial. ^a O 1s Quinónico. ^b O 1s Cetonas/aldehídos. ^c O 1s Éteres. ^d O 1s Fenólico. ^e O 1s H₂O adsorbida u O₂.

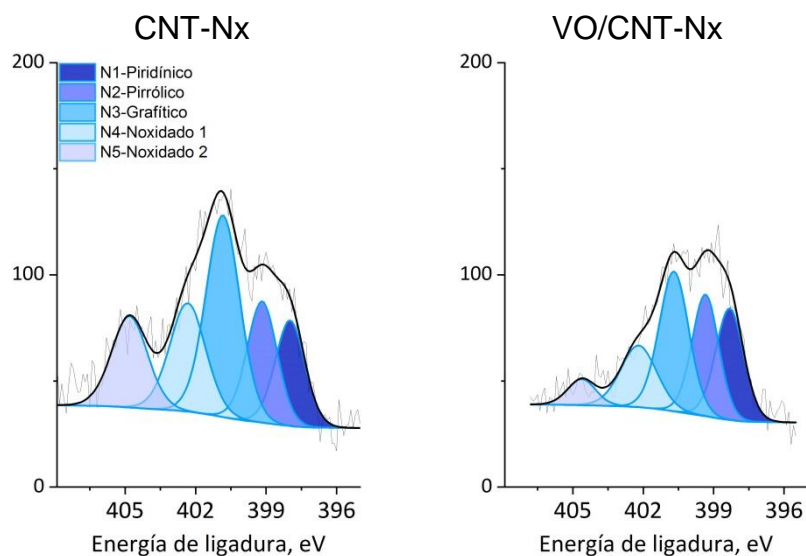


Figura 22. XPS de N1s para CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

La señal del N1s de TT-VO/CNT-Nx (en la misma escala de la Fig 12 y 16) que disminuye en intensidad desde CNT-Nx al VO/CNT-Nx [112] se descompone en cinco componentes denominadas N1=Piridínico, N2=Pirrólico, N3=Grafitico, N4=Nitrógeno oxidado 1, N5= Nitrógeno oxidado 2 informadas en la Tabla 16. A

398.2eV se encuentra la señal del N1s piridínico, a 399.4eV el N pirrólico, a 400.9eV el N grafítico, a 402.6eV el N en forma de óxido así como la señal a 404.9 eV se atribuye a otras especies de N oxidado [113]. En la Tabla 17 se muestran las energía de ligadura en eV, para todos los posibles nitrógenos presentes en los nanotubos de carbono dopados con N [114].

Tabla 17. Energías de ligadura (BE) para N 1s de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

Catalizador	BE N 1s, eV				
	N1	N2	N3	N4	N5
CNT-Nx	398.0 (15)	399.2 (17)	400.8 (33)	402.3 (19)	404.8 (16)
VO/CNT-Nx	398.3 (23)0.3*	399.4 (24)0.2*	400.7 (31)0.1*	402.2 (16)0.1*	404.6 (5)0.2*

() = % atómicos superficiales. * Diferencia en la energía de ligadura (Δ BE) en eV con respecto al CNT-Nx. N1=Piridínico, N2=Pirrólico, N3=Grafítico, N4=Nitrógeno oxidado 1, N5= Nitrógeno oxidado 2.

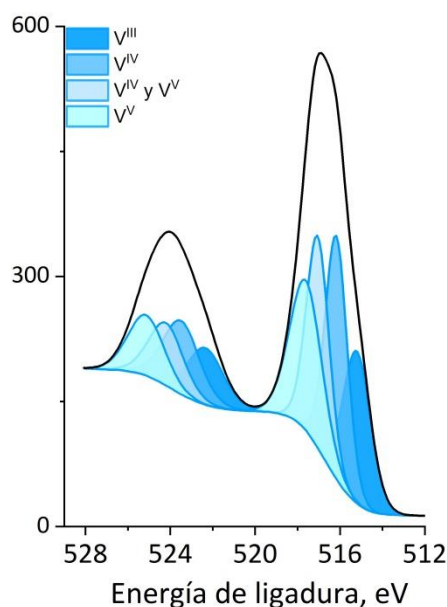


Figura 23. XPS de V 2p para VO/CNT-Nx.

La Figura 23, muestra la señal del V 2p para el VO/CNT-Nx (en la misma escala de las Figuras 13 y 17). En este caso la señal se descompuso en 4 componentes

V^{III} , V^{IV} , V^{IV} y V^V y V^V , las cuales permiten dar cuenta de cuatro fases de óxidos de vanadio (V_2O_3 , VO_2 , V_6O_{13} y V_2O_5), esto es diferente a lo encontrado para el V en los catalizadores VO/CNT-NH₂ y TT-VO/CNT-NH₂; lo que indica posibles diferencias en las interacciones entre el vanadio y el nitrógeno. Para VO/CNT-Nx se observa una disminución de la intensidad de las señales para los N4 y N5, y un ligero aumento para N1, N2 y N3. Más específicamente, la componente a 515.2eV a V^{III} en forma de V_2O_3 , a 516.2eV a V^{IV} del VO_2 , a 517.1eV se asigna a V_6O_{13} , una mezcla constituida por 4 VO_2 y 1 V_2O_5 y a 517.6eV se asigna a V^V en forma de V_2O_5 [106]. En la Tabla 18 se muestran las razones superficiales O/V para VO/CNT-Nx que indica diferentes estados de oxidación superficiales para el V, no detectados por DRX, que solo indica presencia de V_2O_5 , V_6O_{13} y VO_2 .

Tabla 18. Energías de ligadura (BE) y razón atómica superficial de V 2p para VO/CNT-Nx.

Catalizador	BE V 2p, eV				O/V ^{III}	O/V ^{IV}	O/V ^{IV,V}	O/V ^V
	V ^(III)	V ^(IV)	V ^(IV,V)	V ^(V)				
VO/CNT-Nx	515.21 (25)	516.17 (33)	517.05 (28)	517.61 (14)	1.5	2.0	2.2	2.5

() = % atómicos superficiales.

Se encuentra que el vanadio se encuentra principalmente en forma de V^{IV} , un resultado esperable debido a la sal precursora, $VOSO_4 \cdot xH_2O$ y la razón O/V acorde con la estequiometría de la presencia de VO_2 reportada por Wu y colaboradores [107]. Los diferentes estados de oxidación superficiales del vanadio han sido reportados partiendo del V_2O_5 en diferentes ambientes [106].

En la Tabla 19, se muestran las razones atómicas de O/C, N/C, O/N, V/C y V/N, para el CNT-Nx y el respectivo catalizador VO/CNT-Nx.

Tabla 19. Razón atómica superficial de CNT-Nx y VO/CNT-Nx.

	O/C	N/C	O/N	V/C	V/N
CNT-Nx	0.032	0.033	0.98	-	-
VO/CNT-Nx	0.11	0.024	4.53	0.026	1.07

El aumento en la razón O/C se atribuye a la presencia de O asociado covalentemente a los V, para formar una gran cantidad de fases de óxido de vanadio superficiales, acorde con los resultados de S_{BET} y DRX.

CAPÍTULO 5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

5.1. Conversión de glucosa en fase líquida.

5.1.1. Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂.

En la Figura 24, se muestra la conversión (X_t) de la glucosa (Glu) sin catalizador y sobre los catalizadores VO/CNTs con formación de fructosa (Fru), ácido láctico (AL), hidroxiacetona (HxAc), ácido fórmico (AF), ácido acético (AA), ácido levulínico (ALv) y otros compuestos desconocidos (Des).

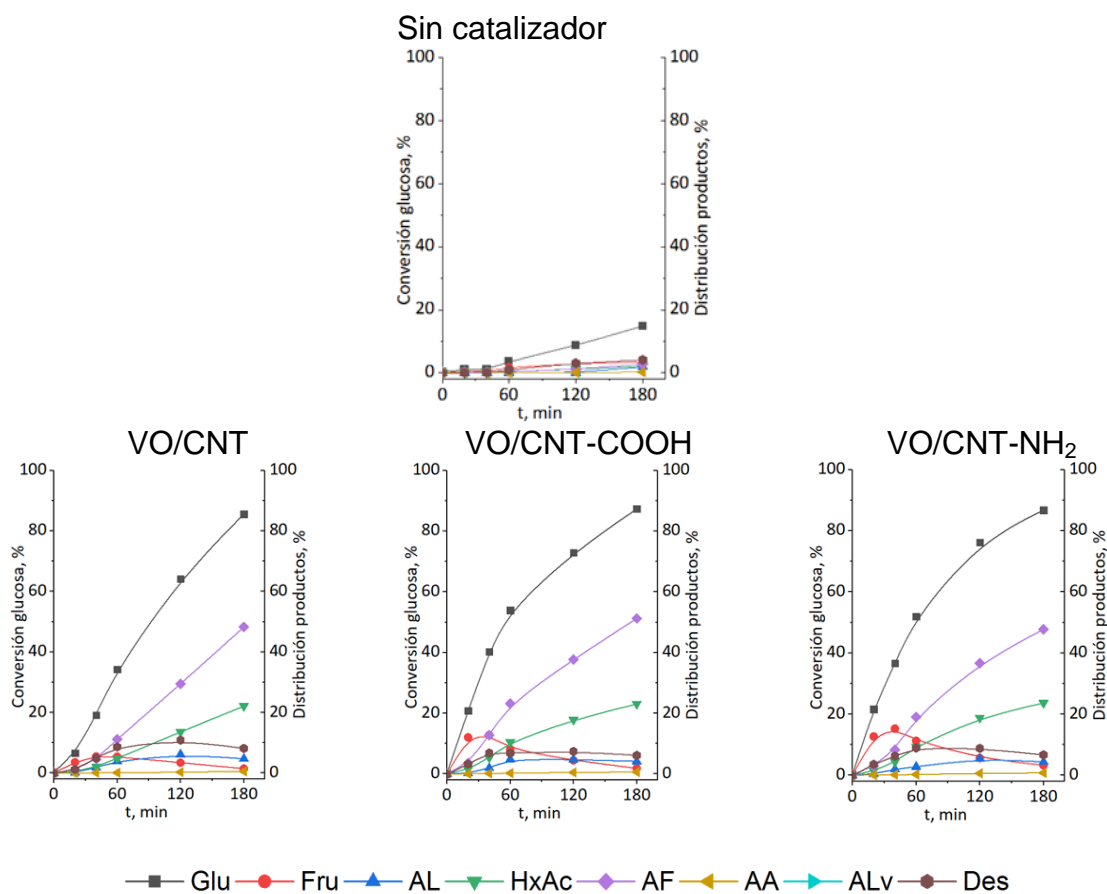


Figura 24. Conversión de glucosa [Glu]: 10 gL⁻¹, 30 bar O₂, 30 mg cat., 140°C, 700 rpm, medio=H₂O.

La reacción sin catalizador y en medio acuoso (pH = 5.5) en los primeros 60 min. no muestra conversión de glucosa. Desde los 60 min. hasta los 180 min. se consigue una conversión del 14%, lo que indica que a 140°C la glucosa se degrada a diferentes compuestos, tales como ácido fórmico, ácido láctico y ácido levulínico [115], la razón principal radica en la acción que tiene la temperatura sobre la constante de disociación del agua, la cual permite llevar a cabo la reacción de hidrólisis de la glucosa por iones H_3O^+ [31, 116]. Tang, reportó una conversión de la glucosa sin catalizador de 2.3% a 140°C, 9 g L^{-1} de glucosa y 20 bar de O_2 [31], comparativamente con el resultado en casi las mismas condiciones de esta tesis. Al inicio de la reacción de conversión de la glucosa en medio acuoso (pH =5.5) sobre los catalizadores VO/CNTs el producto mayoritario es la fructosa, lo que indica que el primer paso de la reacción comienza con la isomerización de la glucosa para formar fructosa como intermedio. Este resultado indica que la presencia de V^{IV} en los catalizadores VO/CNTs producen la isomerización de la glucosa, hasta antes de la ruptura retro-aldólica del enlace C-C del azúcar [31]. A los 60 min de reacción, los productos principales son AF e HxAc. En la Tabla 20, los valores de conversión de la glucosa no muestran grandes diferencias con la funcionalización y los valores se acercaron a los reportados por Tang y colaboradores [31], estos investigadores consiguieron que la conversión catalítica de la glucosa en fase homogénea con VOSO_4 alcanzara el 98% y con un rendimiento a AF del 46%, cabe destacar la presencia del CO_2 como biproducto en atmósfera de O_2 .

En la Figura 25, se muestra la selectividad calculada al 25% de conversión, se observan diferencias con la funcionalización; aparentemente, el VO/CNT es más selectivo a AF que el VO/CNT-COOH y este es más selectivo que el VO/CNT-NH₂, debido a que es el que presenta el mayor porcentaje a AF de los tres sistemas a 25% de conversión; sin embargo, se puede observar que también presenta el mayor porcentaje a compuestos desconocidos dentro de los que se pueden encontrar el glicoxal, gliceraldehido, piruvaldehido entre otros [31]. En sí mismo el VO/CNT es el sistema que mejor representa la acción del VO como sistema homogéneo. Esto podría explicarse en función de la disponibilidad de la fase activa. El CNT no tiene tantos grupos funcionales como los CNT-COOH y CNT-NH₂, lo que conlleva a una más pobre retención del VO sobre la superficie del nanotubo, la consecuencia directa es la presencia del V en el medio de reacción e inmediatamente comienza un proceso de conversión del V^{IV} a V^V en forma de V₂O₅. Por su parte los VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂, son los sistemas con la mejor selectividad a fructosa, lo que podría destacar la participación más concertada del V^{IV} en la transformación de la glucosa a fructosa como producto intermedio. Es posible que los grupos funcionales presentes en los CNT-COOH y CNT-NH₂ jueguen un rol preponderante en la estabilidad química de las especies de V^{IV}, permitiendo que los catalizadores VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂ al inicio de la reacción sean los sistemas con velocidades iniciales 1.6 veces mayor respecto a la V₀ para el VO/CNT. Los valores de velocidad inicial determinados para la reacción de conversión catalítica de glucosa se muestran en la Tabla 20 (Apéndice 4 Figura A 6).

Tabla 20. Velocidad inicial para la conversión de glucosa.

Catalizadores	$V_0 \times 10^4, \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
VO/CNT	6.8
VO/CNT-COOH	11
VO/CNT-NH ₂	11

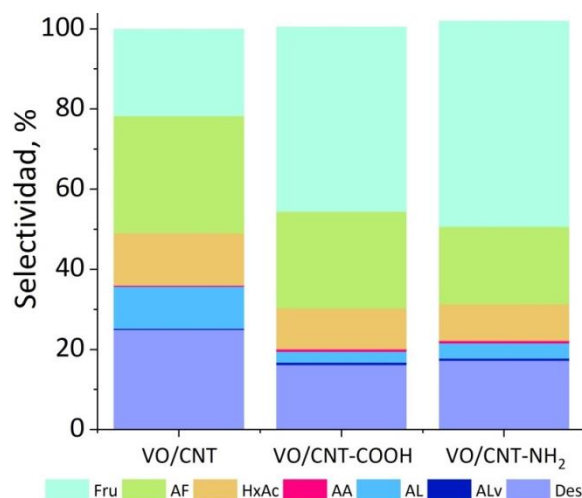


Figura 25. Selectividad en la conversión de glucosa para 25% conversión.

Chen y colaboradores [117], reportan que para catalizadores heterogéneos de V soportados, empleados en reacciones de oxidación que el par redox V^{IV}/V^V participa en el ciclo catalítico, con el V^V que acepta dos electrones del sustrato. El par redox V^{IV}/V^V participa en la escisión oxidativa de los enlaces C-C para formar ácido fórmico y CO_2 . Estos resultados son comparables con los obtenidos en este trabajo, tomando en consideración los resultados arrojados por los espectros XP, los cuales para todos los catalizadores VO/CNTs se pudieron cuantificar especies de V^{IV} y V^V en proporciones muy similares. La distribución de los productos en todos los catalizadores VO/CNTs y a isoconversión del 25%, refleja o sugiere que la síntesis de los diferentes productos, pueden tener rutas mecanísticas diferentes

en los primeros minutos de la reacción, poniéndose en evidencia que las especies de V ancladas sobre los nanotubos tienen o guardan interacciones moleculares diferentes. Los resultados de selectividad sugieren que en el caso del VO/CNT-NH₂ la fase de óxido de vanadio predominante pudiera ser el VO₂ lo que implica la presencia del V^{IV}. En la Tabla 21, se muestran los valores de conversión de la glucosa a pH 5.5. Los valores de conversión para todos los VO/CNTs frescos fueron de aproximadamente 85% al final del ciclo catalítico, destacando que las curvas de conversión son muy similares entre sí al final del tiempo de reacción. Después del primer ciclo de reacción, todos los catalizadores VO/CNTs fueron usados en un primer reciclo de reacción (1R). Todos los catalizadores mostraron una caída de la conversión de la glucosa en el 1R, el VO/CNT con un 40% de conversión, el VO/CNT-COOH con un 33% y el VO/CNT-NH₂ un 19%. El VO/CNT del 1R fue empleado en un segundo reciclo (2R) corroborándose la absoluta pérdida de la actividad de este catalizador; un resumen de los valores encontrados se da en la Tabla 21. Después del 1er ciclo de reacción hay una clara desactivación de todos los sistemas catalíticos, la razón o razones se deben determinar y tener en consideración para mejorar la estabilidad catalítica, química, mecánica y térmica de estos sólidos. En este trabajo particular, la actividad de los catalizadores heterogéneos empleados se ve directamente afectada por la lixiviación de las fases activas desde los soportes y en mayor grado para el VO/CNT. El análisis por AAS de los catalizadores frescos y usados en el reciclo 1 (R1) y reciclo 2 (R2) sin lavar y secados se muestra en la Tabla 21. Se observa que el contenido de V en el catalizador disminuye considerablemente, lo que

indica la desactivación de los catalizadores por lixiviación del vanadio como fase activa es el principal mecanismo de la pérdida del poder catalítico.

Para VO/CNT se observa la mayor lixiviación, con una disminución desde 7.1 a 0.9 %m/m que corresponde a un 87%, seguido de VO/CNT-NH₂ con un 76% de lixiviación y con menor lixiviación VO/CNT-COOH con un 53%. Los valores de V en la disolución, obtenidos por filtración después de la reacción y medido por AAS se muestran en la Tabla 21. Este resultado indica que la funcionalización de los CNTs mejora la interacción con las especies de vanadio, sin embargo, el grado de funcionalización y las condiciones de la reacción, agua a 140°C y 30 bar de presión de O₂ conllevan a la pérdida de la estabilidad química del catalizador y la fase activa queda disuelta en el medio de reacción y actúa como un catalizador homogéneo [31].

Tabla 21. Conversión de glucosa (Xt), contenido de V en el catalizador y en la disolución de la reacción.

Catalizador	pH reacción	Xt(%)	V, %	V en disolución post reacción mgL ⁻¹
Sin catalizador	5.5	14	---	---
VO/CNT fresco	5.5	85	7.1	58.7
VO/CNT usado R1	5.5	40	0.9	s.d.
VO/CNT usado R2	5.5	16	s.d.	s.d.
VO/CNT-COOH fresco	5.5	87	3.8	17.9
VO/CNT-COOH usado R1	5.5	33	1.8	s.d.
VO/CNT-NH ₂ fresco	5.5	86	3.3	13.3
VO/CNT-NH ₂ usado R1	5.5	19	0.8	s.d.

s.d.: sin determinar experimentalmente. (Límite de detección=0.021%).

En este apartado se puede concluir brevemente que el CNT-COOH es el soporte que mejor retiene el V, después del primer ciclo de reacción contiene 47% del vanadio dispuesto inicialmente y fue el que permitió la mayor conversión de la glucosa.

En la Figura A 5, se muestran las curvas de conversión para los catalizadores usados y en la Tabla 21 los valores de conversión. La conversión de glucosa de VO/CNT en el segundo reciclo R2 cercana al 14% de la reacción no catalizada confirma la pérdida total de vanadio por lixiviación. El catalizador VO/CNT-NH₂, muestra en el primer reciclo R1 una conversión muy similar a la reacción sin catalizador, y VO/CNT-COOH una mayor conversión debido a una menor lixiviación.

En la Figura 26 se muestra un resumen de los resultados de la conversión de glucosa sobre los VO/CNTs al final de los 180 min. de reacción; empleando los catalizadores frescos los valores son casi constantes. Para el 1R la conversión cae a más del 50% para todos los sólidos y para el 2R la conversión de la glucosa la ejecuta el agua como solvente en conjunto con las condiciones de reacción. Los resultados de las diferentes técnicas de caracterización dan cuenta de la posible interacción entre las fases del V y los grupos funcionales de los CNTs, en particular el análisis térmico, los sitios ácidos determinados por DTP-NH₃ y los análisis de XPS son concluyentes y dan una prueba importante de la modificación de los CNTs después de la incorporación del V. Sin embargo, al emplear estos sólidos en la reacción de conversión de la glucosa en medio acuoso, a 140°C y con 30 bar de presión de O₂, la fuerza de los posibles enlaces entre el V y los

grupos funcionales ceden en su estabilidad química y mecánica, experimentando una lixiviación profunda como principal mecanismo de desactivación [103].

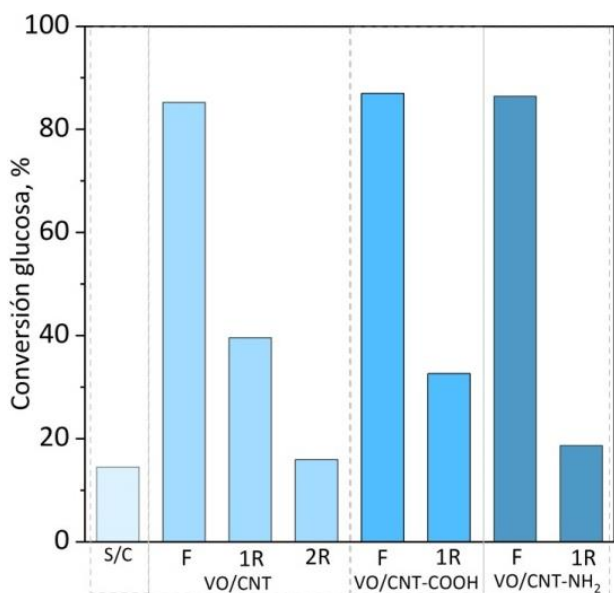


Figura 26. Conversión de la glucosa a 180 min.

5.1.2. Catalizador VO/CNT-Nx.

Los resultados de caracterización del catalizador VO/CNT-Nx, muestran presencia de nitrógenos piridínicos y pirrólicos lo que debería permitir el anclaje más eficiente del vanadio sobre la superficie de este soporte [112].

En la Figura 27, se muestra la conversión de la glucosa para el catalizador VO/CNT-Nx. La curva de conversión para este catalizador muestra diferencias con las curvas de conversión empleando los catalizadores VO/CNTs de la sección anterior.

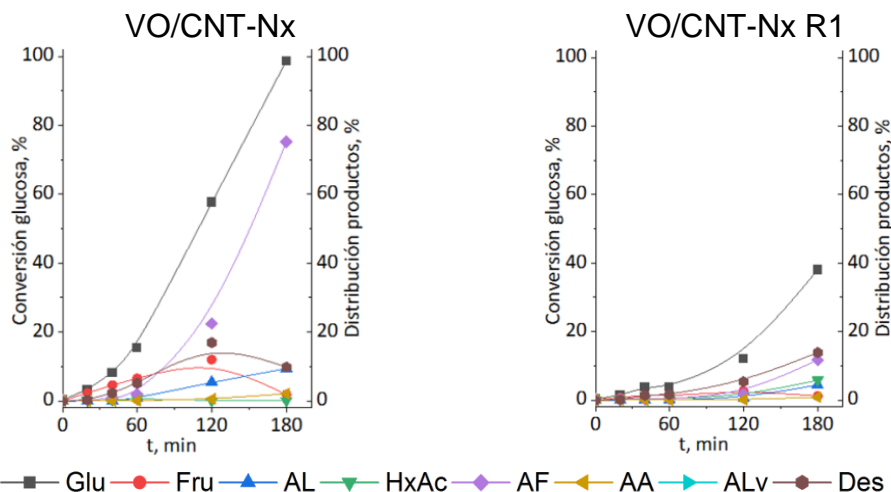


Figura 27. Conversión de glucosa. Cond. Rx= [Glu]:10 gL⁻¹, 30 bar O₂, 30 mg cat., 140°C, 700 rpm, medio=H₂O. pH=5.5.

La principal diferencia es un tiempo de inducción en los primeros minutos de la reacción con el VO/CNT-Nx y pérdida de conversión en el primer reciclo por lixiviación. Como consecuencia de la lixiviación del V la conversión cae hasta un 40% y la selectividad cambia profundamente.

5.1.3. Efecto del pH del medio de reacción (2, 3 y 4).

Para enfrentar el problema de la lixiviación de vanadio, se evaluó el efecto del pH del medio, realizando la reacción de conversión de la glucosa a pH 2, 3 y 4, con los catalizadores VO/CNT y VO/CNT-Nx. Se empleó una solución amortiguadora de ácido fosfórico y fosfato diácido de sodio (0.05 molL⁻¹), y las curvas de conversión de la glucosa para el VO/CNT se muestran en la Figura 28. La reacción no catalizada muestra conversión después de los 60 min, sin gran dependencia del pH con formación de productos no representativos ya que la glucosa está siendo descompuesta por efecto del tiempo, la presión y la

temperatura [118]. Los valores de conversión total en la Tabla 22 muestran una tendencia a la degradación de la glucosa a pH más ácido.

Con respecto a la reacción catalizada por VO/CNT, se observa a los tres pH estudiados una conversión mayor al 80% antes de los primeros 60 min de reacción y alcanza el 100% a los 120 min. de reacción, destacando la selectividad a ácido fórmico, ligeramente favorecida respecto a los valores obtenidos para la reacción en agua (pH=5.5) (Figura 24). La fructosa es un producto intermedio que aparece hasta los 60 min de reacción y decae con el tiempo de reacción.

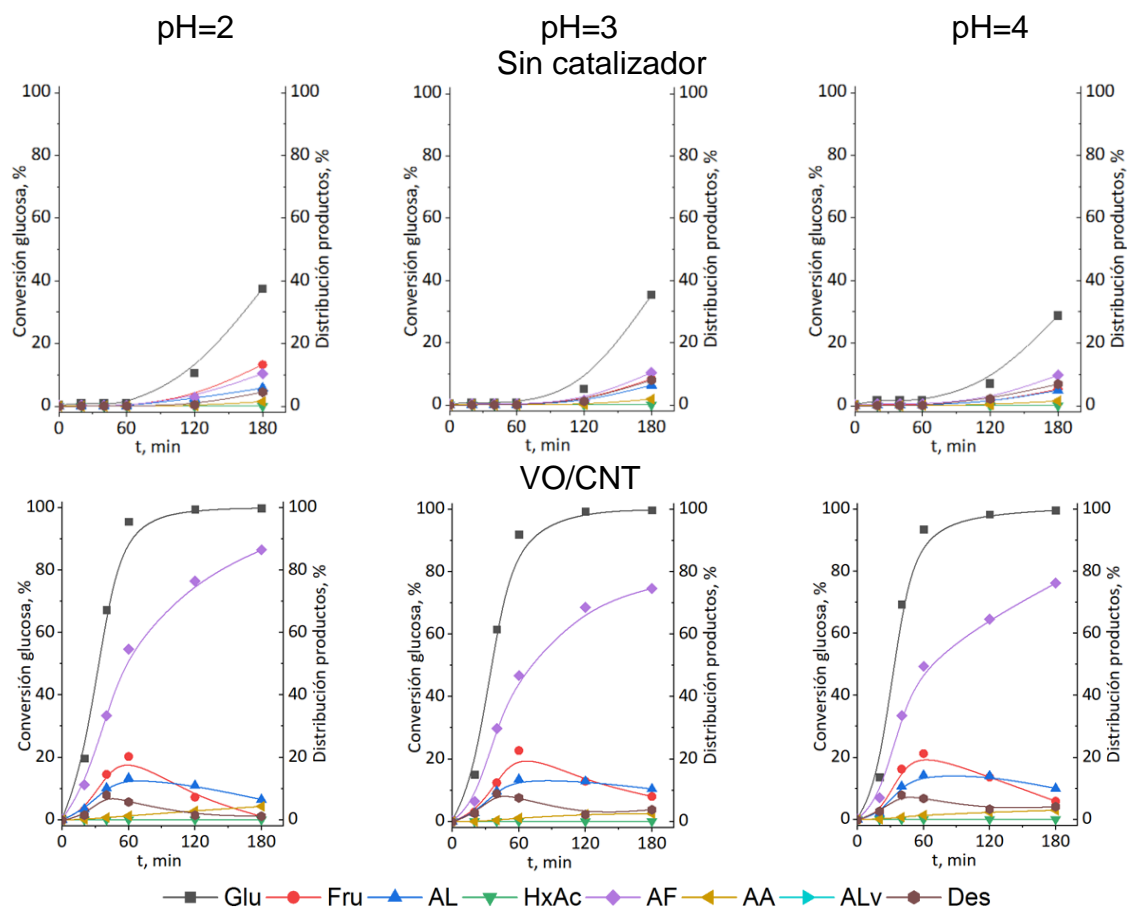


Figura 28. Conversión de glucosa: Cond. Rx= [Glu]:10 gL⁻¹, 30 bar O₂, 30 mg cat., 140°C, 700 rpm.

En la Figura 29, se muestra la selectividad para VO/CNT a pH 2, 3, 4 y 5.5 determinada a 25% de conversión. Se observa una marcada diferencia entre la distribución de productos con el pH. A pH más ácidos desaparece la hidroxiacetona y aumenta la formación del ácido fórmico y el ácido láctico, lo que indica un cambio en el mecanismo de reacción. En particular, a pH 2 se permite obtener la mayor selectividad al AF y la mínima cantidad de productos desconocidos.

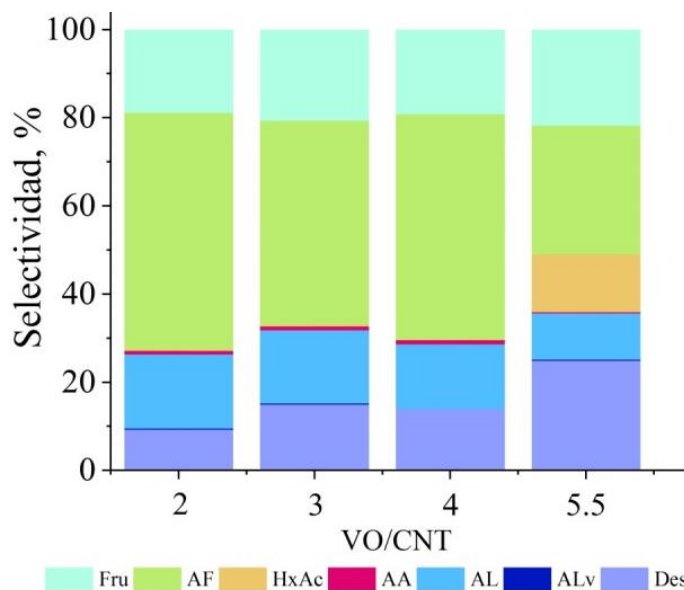


Figura 29. Selectividad en la conversión de glucosa para VO/CNT al 25% de conversión.

En la Tabla 22, se muestra los valores de conversión total y V en el medio de reacción para el catalizador VO/CNT. Los valores de V indican pérdida de la fase activa por lixiviación que se explica considerando que especies VO^{2+} , que pueden estar siendo estabilizadas sobre la superficie del CNT también son muy estables en fase acuosa a pH entre 0-3 [33]. De la cantidad de V determinada para cada pH en solución, se estima en promedio que 1.4% de V podría ser retenido sobre el

soporte CNT, lo que representa un 80% de pérdida de la fases de vanadio por lixiviación.

Tabla 22. Conversión de glucosa (Xt) y contenido de V en la disolución de la reacción de conversión de la glucosa a diferentes pH.

Catalizador	pH reacción	Xt (%) glucosa	V en disolución post reacción mg L ⁻¹
Sin catalizador	2	37	---
Sin catalizador	3	35	---
Sin catalizador	4	28	---
VO/CNT fresco	2	100	48.0
VO/CNT fresco	3	100	38.6
VO/CNT fresco	4	100	42.0

Con el empleo del catalizador VO/CNT-Nx, los resultados sugieren que el proceso de desactivación por lixiviación sigue siendo un problema, como se corrobora a partir de las curvas de conversión mostradas en la Figura 30 y los valores de V en el medio de reacción mostrados en la Tabla 23.

Tabla 23. Conversión de glucosa (Xt) y contenido de V en la disolución.

Catalizador	pH reacción	Xt (%) glucosa	V en disolución post reacción mg L ⁻¹
VO/CNT-Nx fresco	5.5	98	24.4
VO/CNT-Nx usado R1	5.5	38	---
VO/CNT-Nx fresco	2	100	33.7
VO/CNT-Nx usado R1	2	32	---
VO/CNT-Nx fresco	4	100	42.8

Como una forma de enfrentar el problema de la lixiviación, se realizó la reacción de oxidación de la glucosa a pH ácidos, tal como se ejecutó con el catalizador

VO/CNT; con el VO/CNT-Nx se puede observar que a pH 2 hay una disminución en el tiempo de inducción y una menor conversión, mientras que a pH 4, el tiempo de inducción prácticamente desaparece y antes de los 60 min. de reacción se ha alcanzado el 95% de conversión de la glucosa. A pH se realizó el 1er reciclo y los resultados corroboran la desactivación del material por lixiviación de la fase activa de vanadio [31].

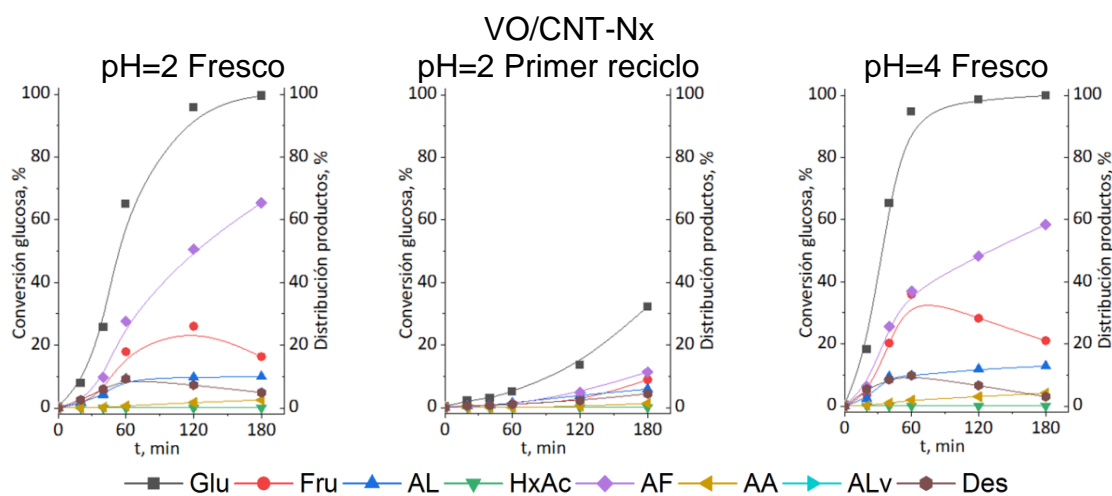


Figura 30. Conversión de glucosa: Cond. Rx= [Glu]:10 gL⁻¹, 30 bar O₂, 30 mg cat., 140°C, 700 rpm.

En la Figura 31, se muestra la selectividad de la reacción catalizada calculada a 25% de conversión y no catalizada en función del pH de la reacción. Para la reacción no catalizada no hay una variación con el pH (2 y 4) siendo la fructosa y el AF los productos mayoritarios en porcentajes muy similares. La reacción catalizada muestra un cambio en la selectividad con el pH; a pH 2 y 4 se ve favorecida la formación del AF, seguida por la fructosa y los compuestos desconocidos. Los productos desconocidos se postulan como los compuestos

intermedios que dan paso preferiblemente al AF en presencia de O₂ [11, 31], y la mayor formación de AF se relaciona con la presencia del V^{IV} [119].

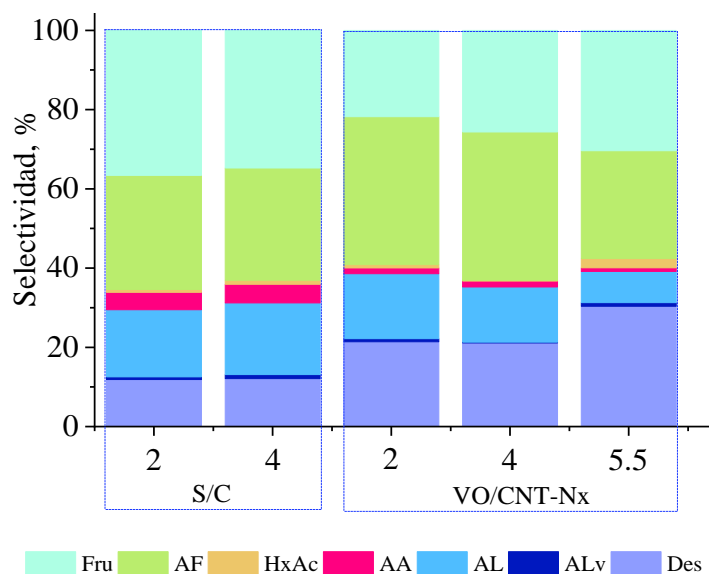


Figura 31. Selectividad en la conversión de glucosa para VO/CNT-Nx al 25% de conversión.

En la Tabla 24, muestran los valores de las velocidades iniciales (V_0) para los catalizadores VO/CNT y VO/CNT-Nx a los diferentes pH estudiados. El cálculo de V_0 para el VOCNT no presento problemas en la linealidad de las curvas y determinación de las respectivas pendientes a los tres pH estudiados, sin embargo, la falta de linealidad en las curvas de conversión para el VO/CNT-Nx para los pH 2 y 5.5, no permitieron obtener los valores de V_0 .

Tabla 24. Velocidad inicial para la conversión de glucosa a diferentes pH de reacción para los catalizadores VO/CNT y VO/CNT-Nx.

Catalizador	$V_0 \times 10^4, \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$			
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5.5
VO/CNT	19.7	18.9	19.5	6.8
VO/CNT-Nx	--	--	19.5	--

El tiempo de inducción en estos experimentos no permitió realizar el ajuste de la regresión lineal. Para el VO/CNT una mayor velocidad inicial a pH ácidos es evidente (Apéndice Figura A 6). En medio ácido la mayor velocidad se explica por la cooperación entre los sitios ácidos de Lewis del V y los sitios H_3O^+ como sitios Brönsted [120]. En comparación los valores de V_0 para los tres pH estudiados son prácticamente iguales sobre el VO/CNT, definiendo que no hay dependencia de la conversión de la glucosa con el pH empleado, aun cuando la diferencia es de prácticamente una unidad de pH entre cada uno de ellos. Es evidente el aumento en la velocidad inicial a pH ácidos, y llega a ser 3 veces el valor de la V_0 en agua pura o pH =5.5. El período de inducción solo permite para el catalizador VO/CNT-Nx calcular V_0 a pH=4 y el valor determinado es prácticamente idéntico al determinado para el catalizador VO/CNT.

5.2. Oxidación parcial de furfural a ácido maleico en fase orgánica.

Debido a los problemas de lixiviación en medio acuoso experimentados por los catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂, se realizó la evaluación de la actividad catalítica de furfural en un medio orgánico. Como una forma de optimizar las condiciones de reacción se realizó el efecto de la masa de catalizador, temperatura de reacción y presión de O₂.

En la Figura 32 se muestra el efecto de la masa del catalizador VO/CNT, con un aumento en la conversión desde 15 hasta 30 mg, sin diferencias aparentes para 30 y 50 mg; esto permite sugerir la ausencia de procesos difusionales durante el curso de la reacción. La conversión total del furfural en medio de la N,N-DiMetil-Formamida (DMF) para el catalizador VO/CNT se muestra en la Tabla 25. A los 30

min. de reacción se consiguió 80% de conversión del furfural, independientemente de la masa empleada. A los 60 min. de reacción se consiguió más del 90% de conversión del FUR y a los 120 min. de reacción, el 100% del sustrato fue convertido. En cuanto a la distribución de productos, en los primeros 30 min. de reacción el producto mayoritario es el AcM, y permanece casi constante para todas las masas empleadas hasta los 60 min. de reacción. Después de este tiempo se puede observar una disminución en la cantidad del AcM, comienza una degradación y simultáneamente aparece otro compuesto, el cual se denota como desconocido.

El resto de los compuestos como productos que pudieron ser identificados se tienen el anhídrido maleico (AM), 5-Hidroxi-2-(5H)-Furanona, 2-(5H)-Furanona, ácido furóico, ácido fumárico, ácido fórmico entre otros; no superan el 2% en todo el tiempo de reacción estudiado.

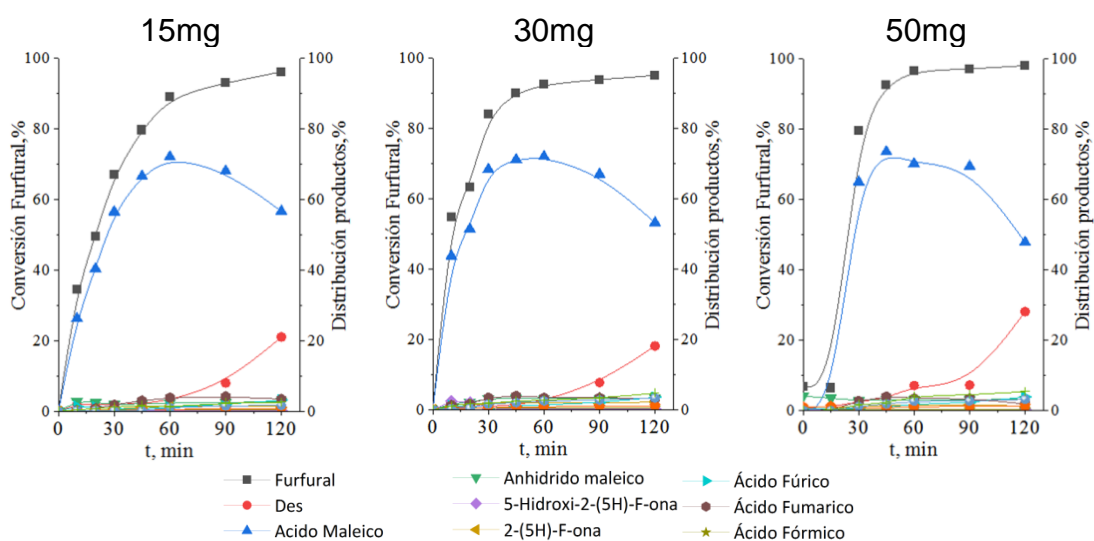


Figura 32. Conversión de furfural en función de la masa de VO/CNT. 150°C-700 rpm-20 barO₂-[FUR]=2.9gL⁻¹.

Los valores de la velocidad inicial (V_0) para la reacción de oxidación del furfural sobre VO/CNT a diferentes masas y a 150°C se tabulan en la Tabla 25. Al emplear 15mg la V_0 es 1.6 y 1.2 veces mayor que a 30 y 50mg, respectivamente. Este resultado permite definir trabajar con 15mg de catalizador.

Como una prueba para definir la ejecución de los reciclos de la reacción, se llevó a cabo la determinación del V en el catalizador usado por AAS. Considerando la cantidad nominal de 8.1% de V, se determinó que empleando 15, 30 y 50mg, el % de V fue de 0.47, 0.49 y 0.40, respectivamente; este resultado indica que en medio orgánico (DMF) el catalizador VO/CNT experimenta una lixiviación del orden del 90%.

Tabla 25. Conversión de furfural (X_t), velocidad inicial y contenido de V en el catalizador post reacción.

Catalizador	X_t , %	$V_0 * 10^5$, $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	V, %
VO/CNT 15 mg 150°C	96	3.8	0.47
VO/CNT 30 mg 150°C	95	2.4	0.49
VO/CNT 50 mg 150°C	95	3.2	0.40
VO/CNT 15 mg 100°C	22	---	s.d.

s.d.: sin determinar experimentalmente. (Límite de detección=0.021%).

Por otro lado, la reacción de oxidación del furfural se realizó a 100°C, con la finalidad de conocer el comportamiento de la conversión y la distribución de los productos (Selectividad). Las curvas de conversión a 150°C sobre el VO/CNT, así como a 100°C se muestran en la Figura 33.

El efecto de la temperatura es evidente, ya que a 150°C en los primero 30 min. de reacción la conversión del FUR alcanza 60%, mientras que a 100°C en el mismo periodo de tiempo se alcanza un 12% de conversión. Al final del tiempo de reacción, 120 min. a 150 y 100°C los valores de conversión son 96 y 22%, respectivamente.

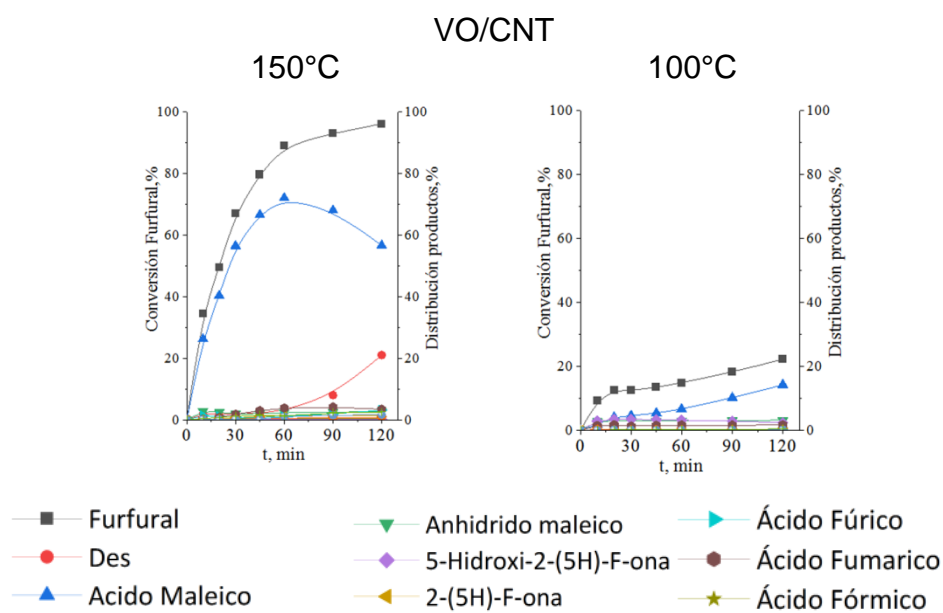


Figura 33. Conversión de furfural en función de la temperatura de reacción sobre 15mg VO/CNT. 700 rpm-20barO₂-[FUR]=2.9gL⁻¹.

Cabe destacar que antes de los 45 min. de reacción a 100°C el catalizador VO/CNT forma mayoritariamente ácido maleico con formación en menor cantidad de anhídrido maleico y 5-hidroxi-2-(5H)-furanona, postulados como productos intermedios en la formación del ácido maleico [38]. Se encuentra que, a 150°C, el ácido maleico es también el producto mayoritario para la reacción con VO/CNT, y en menor cantidad para la reacción a 100°C. De esta evaluación un importante resultado es que a 100°C el furfural después de los 45 min. de reacción el

producto dominante hasta el final de la reacción es el AcM, y más interesante es el hecho de la evidencia de no degradación o descomposición del ácido. Efecto que si se puede observar al realizar la reacción a 150°C. Este resultado confirma que a 100°C la 5-hidroxi-2-(5H)-furanona es un compuesto intermediario en la formación de ácido maleico [39]. En la Figura 34, se muestra la selectividad para la reacción de oxidación del furfural en medio orgánico a isoconversión del 20%. En presencia del VO/CNT y a 150°C el producto mayoritario es el AcM, seguido por el AM y el compuesto desconocido, además se observa una pequeña fracción de la 5-hidroxi-2-(5H)-furanona y otros compuestos. Mientras que a 100°C y en presencia del VO/CNT el producto mayoritario es el AcM, seguido por el AM y la 5-hidroxi-2-(5H)-furanona y se consigue una fracción importante del ácido fumárico, con pequeñas fracciones de los otros productos (ver Figura 34), destacando la ausencia del producto desconocido, que se atribuye a la descomposición del AcM a 150°C.

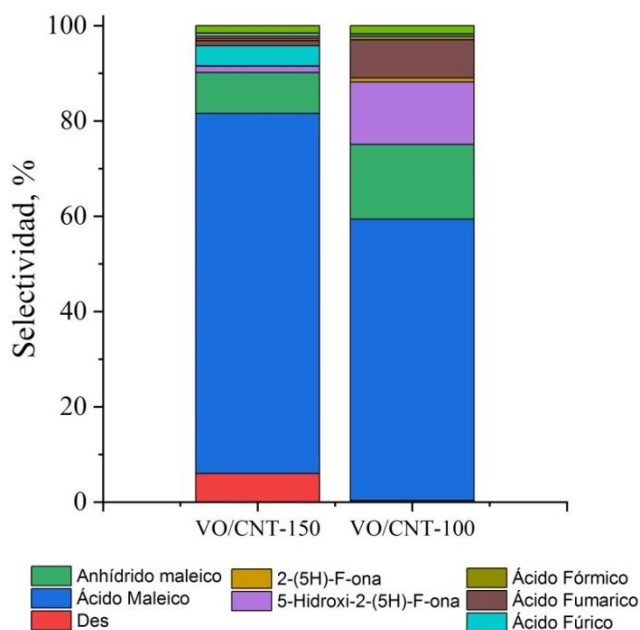


Figura 34. Selectividad en la oxidación del furfural para 20% de conversión.

En la Figura 35 se muestran las curvas de conversión del furfural sobre el VO/CNT y VO/CNT-COOH empleando dos presiones de O₂ (20 y 30 bar).

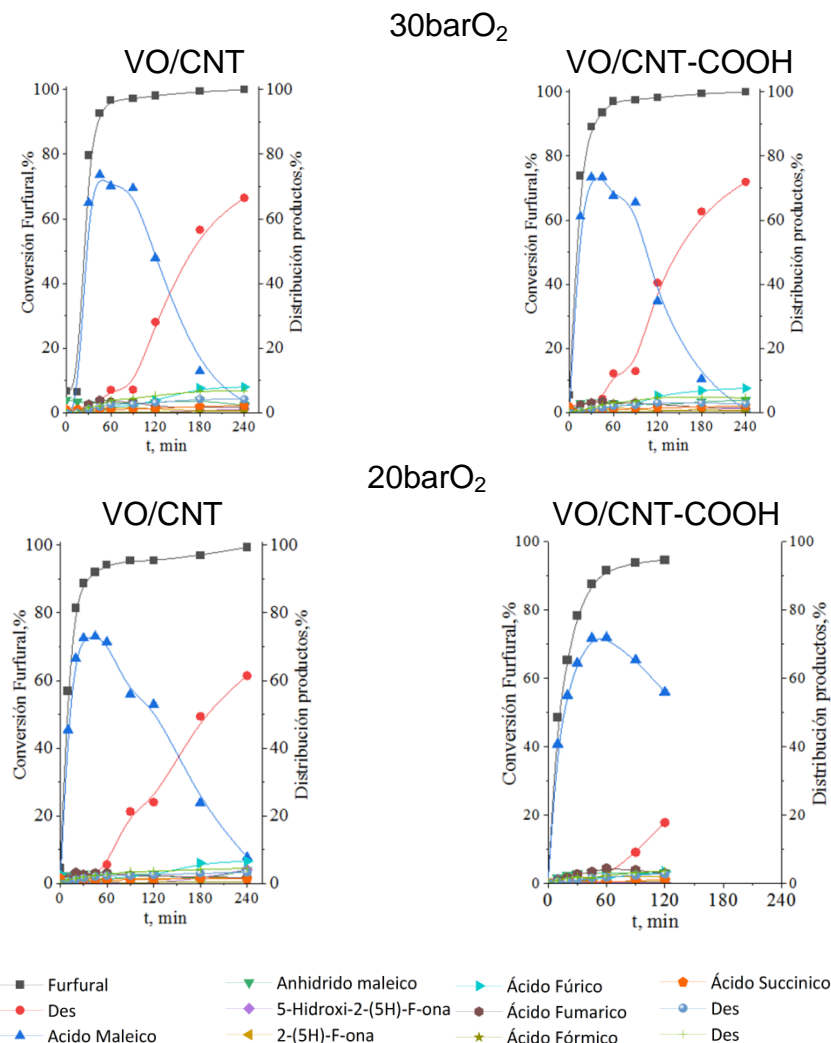


Figura 35. Conversión de furfural sobre VO/CNT y VO/CNT-COOH a distintas presiones de O₂. 50mg-150°C-700 rpm-[FUR]=2.9gL⁻¹.

Los resultados indican que no hay prácticamente diferencias en las curvas de conversión y en la distribución de los productos. En todos los casos después de los 60 min de reacción el AcM se comienza a descomponer dando paso a un compuesto desconocido. El AcM se puede convertir a ácido fumárico (AcF), mediante una reacción de isomerización o formar anhídrido maleico [73]. El AcF corresponde al isómero *trans* y el AcM al isómero *cis*, el único que puede

convertirse a AM. El mecanismo de reacción de conversión del furfural sobre catalizadores heterogéneos ha sido reportado e incluye la participación de la 2-(5H)-furanona (2-(5H)F) como compuesto intermedio [35].

En la Figura 36 se muestran las curvas de conversión en las condiciones definidas de 15mg de catalizador, 150°C y 20 bar de presión de O₂, para los tres catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂, objetos de estudio en esta tesis. Se observa una marcada pendiente inicial que indica una alta conversión de furfural (>90%) a bajos tiempos de reacción, y que el producto mayoritario AcM se comienza a descomponer antes de los 60 min de reacción [39].

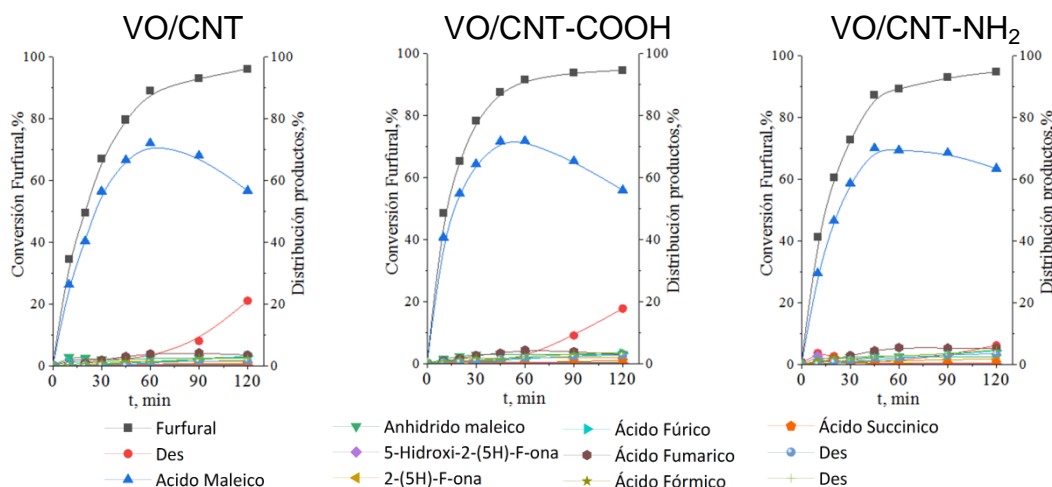


Figura 36. Conversión de furfural sobre VO/CNTs. 15mg-150°C-700rpm-20barO₂-[FUR]=2.9gL⁻¹.

Xie y colaboradores [39] reportan para catalizadores de Fe-Porfirina (Fe-P) soportadas sobre SBA-15, MCM-41 y una zeolita ZSM-5 mesoporosa en un reactor batch de 100 mL con 3 mmol de furfural, 50 mg de catalizador, 6 mL H₂O, 10 bar de O₂, 90°C y 6 h de reacción que el mejor resultado catalítico de conversión de furfural es 57% con una selectividad a AcM del 70% se consigue

sobre Fe-P/SBA-15. Aunque la reacción se realiza a 90°C después de las 6h de reacción comienza un proceso de descomposición del AcM a compuestos más pequeños y que entre 100°C y 120°C el furfural experimenta polimerización hacia la formación de resinas.

Los valores de velocidad inicial (V_0) en la Tabla 26 muestran que para 15mg de catalizador y 20 bar O_2 los catalizadores no muestran grandes diferencias, lo que indica que el mecanismo o la especie química que está actuando es la misma.

Tabla 26. Conversión de furfural, velocidad inicial y contenido de vanadio post reacción en el catalizador.

Catalizadores	Xt(%) furfural	$V_0 \cdot 10^5$, $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
VO/CNT 20 bar	95	3.2
VO/CNT-COOH 20 bar	95	4.5
VO/CNT-NH ₂ 20 bar	95	3.4

El contenido de V post reacción determinado por AAS de la Tabla 25 corrobora que durante la reacción de conversión del furfural en medio orgánico, las especies de V son lixiviadas desde la superficie del catalizador y pasan al seno del medio de reacción, actuando como un catalizador homogéneo. El vanadio es un excelente elemento para llevar a cabo la conversión oxidativa de casi cualquier compuesto hidrocarbonado, la habilidad de inmovilizarlo en un soporte como los CNTs, representa una excelente oportunidad de realizar oxidaciones selectivas en medio acuoso con muy buenos resultados a compuestos plataforma fundamentales en la transición energética.

5.3. Oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico en fase gas.

Como una forma de enfrentar el grave problema de lixiviación de los catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂ en medio líquido, se evaluó la conversión catalítica en fase gas en la reacción de oxidación parcial del furfural hacia anhídrido maleico. En la Figura 37 se muestra la conversión del furfural en el estado estacionario establecida en ciclos de reacción consecutivos y en la Tabla 27 la conversión del furfural junto con los porcentajes de selectividad a AM, CO y CO₂ en función de las temperaturas de reacción. A 350 y 335°C, la conversión del furfural es del 100%, dejando una ventana mucho más clara, para estudiar el comportamiento catalítico de estos materiales a temperaturas más bajas[48, 50].

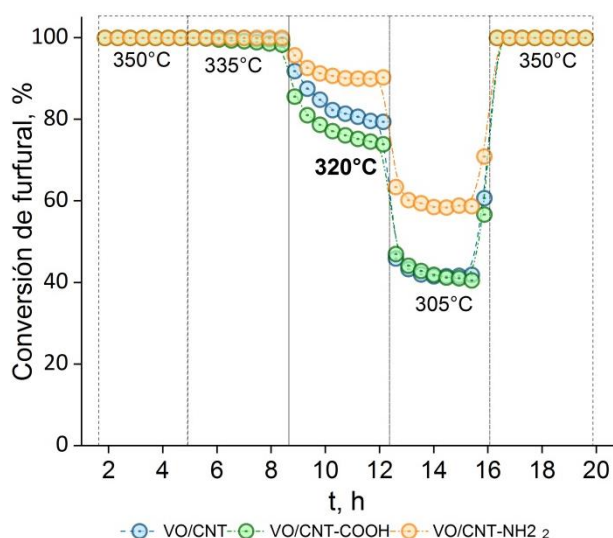


Figura 37. Conversión de furfural en fase gas sobre VO/CNTs.

A 305°C y 320°C la mayor conversión de furfural se obtiene empleando el catalizador VO/CNT-NH₂ y el valor más bajo con el catalizador VO/CNT-COOH. Este resultado se puede explicar a partir de los resultados de caracterización, en que la mayor conversión del furfural puede correlacionarse con la mayor

interacción de las especies de vanadio superficial con los grupos -NH_2 (4.1.9) mejorando las propiedades redox del vanadio y la estabilización de los sitios activos VO_2 y V_2O_5 [69, 103, 104, 121]. [69, 103, 104, 121]. Por el contrario, la labilidad de los grupos -COOH presentes en el CNT-COOH utilizado como soporte, no favorece la estabilidad de las especies de óxido de vanadio superficial, como se observó mediante mediciones térmicas (4.1.2). En cuanto a la selectividad hacia el AM calculada en el estado estacionario como se puede encontrar en la Tabla 27; los mayores porcentajes a AM se consiguen a 320°C para el catalizador VO/CNT con 49%, seguido por el VO/CNT-COOH con 42% y el VO/CNT-NH₂ con 40%. A 335°C se consigue 40% para el catalizador VO/CNT-COOH y 37% para el VO/CNT y VO/CNT-NH₂. A 305 y 350°C la selectividad para los tres sistemas catalíticos ronda en promedio el 29%.

Tabla 27. Conversión de furfural, rendimiento a AM y reciclo a 350°C .

Catalizador	Temperatura de reacción, $^\circ\text{C}$									
	X_F (%)					S_{AM} (%)				
	305	320	335	350	350 R1	305	320	335	350	350 R1
VO/CNT	42	80	100	100	100	28	49	37	28	27
VO/CNT-COOH	41	74	99	100	100	29	42	40	28	29
VO/CNT-NH ₂	59	90	100	100	100	29	40	37	33	22

En la Figura 38, se muestra el rendimiento (%) a AM, CO_2 y CO en función de la temperatura de reacción. Se observa que la combustión completa e incompleta del furfural hacia CO y CO_2 aumenta con la temperatura de reacción [50, 122], mientras que para el rendimiento (%) a AM se pueden observar diferencias dependiendo del catalizador empleado. Las diferencias en el rendimiento hacia

AM pueden estar sujeto al efecto que le confiere la funcionalización de los nanotubos a la estabilidad de los catalizadores finales, ya que a 320°C el mayor rendimiento lo muestra VO/CNT, a 335°C VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂ lo consigue entre 320°C y 335°C. A pesar de las diferencias observadas en el rendimiento (%) del AM, el máximo para los tres catalizadores está cercano al 40%. Este comportamiento indica que la funcionalización de los CNTs con grupos -COOH y -NH₂ tiene un efecto en la capacidad de oxidación del catalizador, disminuyendo la velocidad de reacción de la oxidación de AM hacia productos como CO y CO₂ con la temperatura. Se ha reportado que soportes oxidantes como ZrO₂ y TiO₂ tienen suficiente capacidad de intercambio de átomos de O en la superficie para participar en reacciones de oxidación de compuestos hidrocarbonados [123, 124].

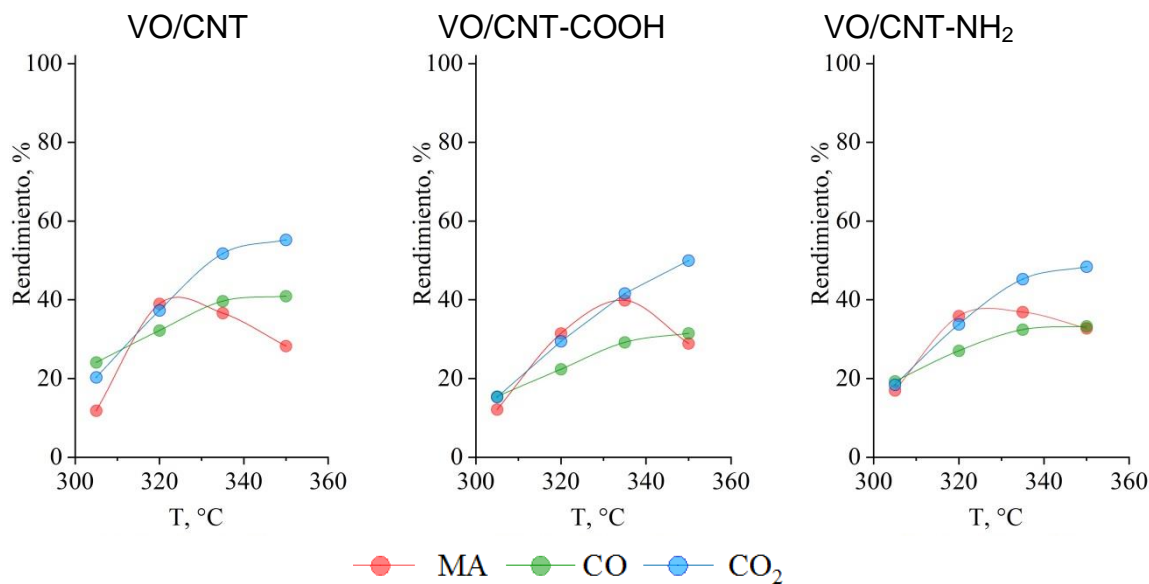


Figura 38. Rendimiento a AM, CO y CO₂ sobre los catalizadores VO/CNTs.

Por lo tanto, la funcionalización de los CNTs con los grupos -COOH y -NH₂ disminuye la disponibilidad de los CNTs para participar en el proceso de oxidación,

explicando para VO/CNT-COOH y VO/CNT-NH₂, entre 320°C y 335 °C un efecto de oxidación más notable de las especies VOx.

Para conversiones inferiores al 100% se calcula la productividad hacia AM expresada como gramos de AM por gramo de catalizador y el tiempo en segundos. Los resultados de la productividad se muestran en la Figura 39. Se puede observar que VO/CNT-NH₂ es el catalizador más activo y selectivo para la productividad de AM asociado a la mayor interacción de los sitios activos VO₂ y V₂O₅ con los grupos -NH₂, mejorando las propiedades redox y la estabilización del vanadio.

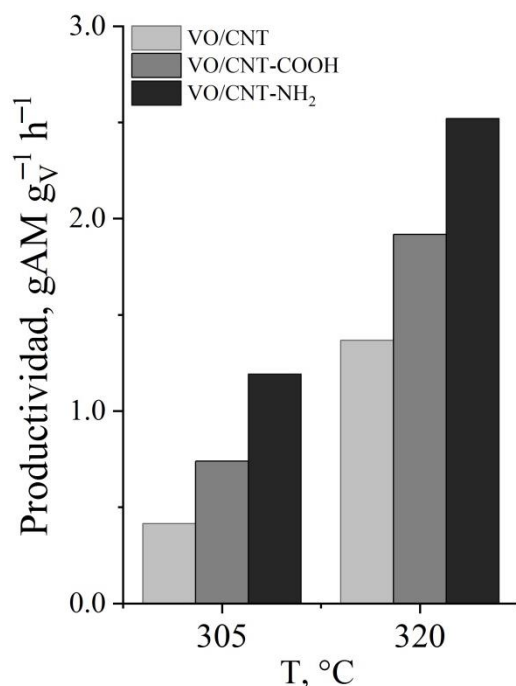


Figura 39. Productividad a AM sobre VO/CNTs.

Debido a que los resultados de XPS indican que todos los catalizadores presentan similar contenido superficial de vanadio, las diferencias observadas en la productividad hacia AM confirman que la oxidación del furfural en estas condiciones de reacción, no sólo depende de la capacidad oxidante del VO, sino

también de la capacidad de intercambio de oxígeno del soporte y la interacción vanadio-soporte [125].

En cuanto a los reciclos, estos fueron ejecutados a 350°C (ver Figura 37) y se demuestra que se recupera el 100% de la conversión del furfural y el rendimiento hacia AM no se modifica en gran medida (ver Tabla 27), lo que indica que los sitios activos permanecen y no se pierden después de los ciclos consecutivos de reacción.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂

Caracterización

La incorporación de vanadio en CNT comerciales funcionalizados no cambia su estructura, aparece cierta cantidad de carbón amorfo y como fase superficial VO₂ y V₂O₅.

Actividad Catalítica

Conversión de glucosa en fase acuosa

Los catalizadores VO/CNT fueron activos y selectivos a ácido fórmico.

El bajo grado de funcionalización de los CNT comerciales no permite inmovilizar una cantidad suficiente de vanadio superficial para evitar la lixiviación del vanadio

El pH ácido del medio de reacción no detiene la lixiviación de los catalizadores. La combinación de los sitios ácidos Lewis del V con los sitios Brönsted del agua aumento la velocidad inicial de reacción

Oxidación parcial de furfural en fase orgánica

Los catalizadores VO/CNT fueron activos con formación de AcM como producto intermediario dentro de los primeros 60 min.

La desactivación por lixiviación de V está presente en todos los catalizadores durante el primer ciclo de reacción.

Oxidación parcial de furfural en fase gas

Los catalizadores VO/CNT fueron activos y selectivos hacia AM

La mayor productividad hacia AM de VO/CNT-NH₂ se atribuye a la mayor interacción del vanadio con el grupo superficial.

Los catalizadores mantienen 100% de conversión en el primer reciclo.

Catalizadores TT-VO/CNT, TT-VO/CNT-COOH, TT-VO/CNT-NH₂

Caracterización

El efecto de la dispersión ultrasónica permite que el V sea redepositado con un aumento en el área superficial y aparición de señales asociadas a VO₂ y V₂O₅ en los DRX, lo que indica creación de granos de mayor tamaño.

Catalizador VO/CNT-Nx

Caracterización

La incorporación de N con dispersión ultrasónica durante la síntesis del CNT no cambia la estructura del CNT con aparición de fases superficiales de VO₂, V₂O₅ y V₆O₁₃.

Actividad Catalítica

El catalizador fue activo y selectivo hacia ácido fórmico.

Los grupos piridínicos, pirrólicos y otras especies de nitrógeno en el nanotubo no detienen la lixiviación del vanadio.

El catalizador presenta un periodo de inducción de 60 min.

Modificar el pH a un medio ácido no detiene la lixiviación de vanadio.

CAPITULO 7. RECOMENDACIONES

- 1) Determinar los espectros Raman de las muestras de todos los catalizadores en el rango desde 50 a 3000 cm^{-1} , con la finalidad de conocer las posibles contribuciones de las especies monoméricas y poliméricas del vanadio sobre la superficie de los catalizadores.
- 2) Realizar estudios de Espectroscopia de estructura fina y extendida de absorción de rayos X (Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS), para conocer la naturaleza de los enlaces entre los átomos de V y su verdadero entorno.
- 3) Realizar espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{51}V en estado sólido para conocer los ambientes específicos que están alrededor del vanadio soportado sobre los CNTs.
- 4) Realizar espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) de todos los catalizadores en función de conocer los estados de oxidación exactos del V y las posibles vacancias de oxígeno dentro de la estructura de los sólidos bajo estudio.
- 5) Realizar estudios de Química computacional con la finalidad de verificar la posibilidad de un enlace entre el V y sus oxígenos vecinos y los átomos de N presentes en el CNT-NH₂ y así establecer una relación energética entre las posibles configuraciones más estables de las fases del V y los sitios probables de anclaje en el soporte.
- 6) Realizar la reacción de conversión de la glucosa a tiempos totales de reacción más cortos a 60 min. y evaluar la estabilidad de la fase de V sobre los CNTs funcionalizados.

7) Realizar la reacción de oxidación del furfural empleando H_2O como medio de reacción, en un menor rango de temperatura (80°C - 120°C) y presión de O_2 más baja. Evaluar la selectividad hacia AcM con diferente proporción O_2/N_2 .

CAPITULO 8. REFERENCIAS

8. Referencias

1. Bozell, J.J. and G.R. Petersen, *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited*. Green Chemistry, 2010. **12**(4): p. 539-554.
2. Climent, M.J., A. Corma, and S. Iborra, *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*. Green Chemistry, 2011. **13**(3): p. 520-540.
3. Li, J., et al., *Catalytic Air Oxidation of Biomass-Derived Carbohydrates to Formic Acid*. ChemSusChem, 2012. **5**(7): p. 1313-1318.
4. Sahoo, P.K., T. Zhang, and S. Das, *Oxidative Transformation of Biomass into Formic Acid*. European Journal of Organic Chemistry, 2021. **2021**(9): p. 1331-1343.
5. Albert, J., et al., *Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(7): p. 7956-7962.
6. Grasemann, M. and G. Laurency, *Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(8): p. 8171-8181.
7. Kawanami, H., Y. Himeda, and G. Laurency, *Chapter Ten - Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System*, in *Advances in Inorganic Chemistry*, R. van Eldik and C.D. Hubbard, Editors. 2017, Academic Press. p. 395-427.
8. Wölfel, R., et al., *Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen*. Green Chemistry, 2011. **13**(10): p. 2759-2763.
9. Leal Villarreal, E., et al., *Conversion of Levulinic Acid over Ru/SrZrO₃ and Ru/BaZrO₃ Supported Basic Catalysts*. ChemCatChem, 2023. **15**(2): p. e202201170.
10. Seguel, J., et al., *Conversion of levulinic acid over Ag substituted LaCoO₃ perovskite*. Fuel, 2021. **301**: p. 121071.
11. Deng, W., Q. Zhang, and Y. Wang, *Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids*. Catalysis Today, 2014. **234**: p. 31-41.
12. Holm, M.S., S. Saravanamurugan, and E. Taarning, *Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts*. Science, 2010. **328**(5978): p. 602-605.
13. Rinaldi, R. and F. Schüth, *Design of solid catalysts for the conversion of biomass*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(6): p. 610-626.
14. Rezaei, M., et al., *Furfural oxidation to maleic acid with H₂O₂ by using vanadyl pyrophosphate and zirconium pyrophosphate supported on well-ordered mesoporous KIT-6*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(1): p. 102855.
15. Lou, Y., et al., *Oxidation of Furfural and Furan Derivatives to Maleic Acid in the Presence of a Simple Catalyst System Based on Acetic Acid and TS-1 and Hydrogen Peroxide*. ACS Omega, 2020. **5**(6): p. 2561-2568.
16. Huang, Y., et al., *Catalytic Aerobic Oxidation of Biomass-based Furfural into Maleic Acid in Aqueous Phase with Metalloporphyrin Catalysts*. Journal of the Chinese Chemical Society, 2017. **64**(7): p. 786-794.

17. Shi, S., H. Guo, and G. Yin, *Synthesis of maleic acid from renewable resources: Catalytic oxidation of furfural in liquid media with dioxygen*. *Catalysis Communications*, 2011. **12**(8): p. 731-733.
18. Trivedi, B.C. and B.M. Culbertson, *Production of Maleic Anhydride*, in *Maleic Anhydride*, B.C. Trivedi and B.M. Culbertson, Editors. 1982, Springer US: Boston, MA. p. 17-40.
19. Corma, A., S. Iborra, and A. Velty, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. *Chemical Reviews*, 2007. **107**(6): p. 2411-2502.
20. Burnett, J.C., R.A. Keppel, and W.D. Robinson, *Commercial production of maleic anhydride by catalytic processes using fixed bed reactors*. *Catalysis Today*, 1987. **1**(5): p. 537-586.
21. Sobrino, F.H., C.R. Monroy, and J.L.H. Pérez, *Critical analysis on hydrogen as an alternative to fossil fuels and biofuels for vehicles in Europe*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. **14**(2): p. 772-780.
22. Fellay, C., P.J. Dyson, and G. Laurenczy, *A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(21): p. 3966-3968.
23. Voß, D., M. Kahl, and J. Albert, *Continuous Production of Formic Acid from Biomass in a Three-Phase Liquid–Liquid–Gas Reaction Process*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020. **8**(28): p. 10444-10453.
24. Himeda, Y., *Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using an iridium catalyst with 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine*. *Green Chemistry*, 2009. **11**(12): p. 2018-2022.
25. Valentini, F., et al., *Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading*. *Energy & Environmental Science*, 2019. **12**(9): p. 2646-2664.
26. Bulushev, D.A. and J.R.H. Ross, *Towards Sustainable Production of Formic Acid*. *ChemSusChem*, 2018. **11**(5): p. 821-836.
27. Pal, D.B., A. Singh, and A. Bhatnagar, *A review on biomass based hydrogen production technologies*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022. **47**(3): p. 1461-1480.
28. Chen, X., Y. Liu, and J. Wu, *Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide*. *Molecular Catalysis*, 2020. **483**: p. 110716.
29. Joó, F., *Breakthroughs in Hydrogen Storage—Formic Acid as a Sustainable Storage Material for Hydrogen*. *ChemSusChem*, 2008. **1**(10): p. 805-808.
30. Zhang, J., et al., *Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields*. *Catalysis Today*, 2014. **233**: p. 77-82.
31. Tang, Z., et al., *Transformation of Cellulose and its Derived Carbohydrates into Formic and Lactic Acids Catalyzed by Vanadyl Cations*. *ChemSusChem*, 2014. **7**(6): p. 1557-1567.
32. Niu, M., et al., *Conversion of wheat straw into formic acid in NaVO₃-H₂SO₄ aqueous solution with molecular oxygen*. *Green Chemistry*, 2015. **17**(1): p. 453-459.
33. Sadoc, A., et al., *Structure and Stability of VO₂⁺ in Aqueous Solution: A Car–Parrinello and Static ab Initio Study*. *Inorganic Chemistry*, 2007. **46**(12): p. 4835-4843.

34. Crans, D.C., et al., *The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds*. Chemical Reviews, 2004. **104**(2): p. 849-902.
35. Yu, X., et al., *Selective Oxidation of Furfural to 2(5H)-Furanone and Maleic Acid over CuMoO₄*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021. **9**(39): p. 13176-13187.
36. Guo, H. and G. Yin, *Catalytic Aerobic Oxidation of Renewable Furfural with Phosphomolybdic Acid Catalyst: an Alternative Route to Maleic Acid*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**.
37. Alonso-Fagúndez, N., et al., *Selective Conversion of Furfural to Maleic Anhydride and Furan with VO_x/Al₂O₃ Catalysts*. ChemSusChem, 2012. **5**(10): p. 1984-1990.
38. Li, X., B. Ho, and Y. Zhang, *Selective aerobic oxidation of furfural to maleic anhydride with heterogeneous Mo–V–O catalysts*. Green Chemistry, 2016. **18**(10): p. 2976-2980.
39. Xie, Y., et al., *Iron-based metalloporphyrins as efficient catalysts for aerobic oxidation of biomass derived furfural into maleic acid*. Molecular Catalysis, 2018. **452**: p. 20-27.
40. Soták, T., et al., *Aqueous-Phase Oxidation of Furfural to Maleic Acid Catalyzed by Copper Phosphate Catalysts*. Catalysis Letters, 2017. **147**.
41. Alonso-Fagúndez, N., et al., *Aqueous-phase catalytic oxidation of furfural with H₂O₂: high yield of maleic acid by using titanium silicalite-1*. RSC Advances, 2014. **4**(98): p. 54960-54972.
42. Riffo, S., *Efecto de promotores K y Sb en la cinética de oxidación de furfural a anhídrido maleico*, in *Departamento de Ingeniería Química*. **2024**, Universidad de Concepción.
43. Hernandez-Moreno, D., I. Resino, and F. Soler, *Maleic Anhydride*. 2014. p. 138-141.
44. Solsona, B., et al., *Selective oxidation of n-butane over MoV-containing oxidic bronze catalysts*. Journal of Catalysis, 2007. **250**(1): p. 128-138.
45. Zheng, L., et al., *Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia and Hydrocarbon Oxidation Over V₂O₅–MoO₃/TiO₂ and V₂O₅–WO₃/TiO₂ SCR Catalysts*. Topics in Catalysis, 2019. **62**.
46. Kline, C.H. and V. Kollonitsch, *CATALYTIC ACTIVITY OF TUNGSTEN. II*. Industrial & Engineering Chemistry, 1965. **57**(9): p. 53-60.
47. Stegmann, N., et al., *The Mechanism and Pathway of Selective Partial Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride Studied on Titanium Phosphate Catalysts*. ACS Catalysis, 2023. **13**(24): p. 15833-15840.
48. Gómez-Cápiro, O., et al., *Kinetic and structural understanding of bulk and supported vanadium-based catalysts for furfural oxidation to maleic anhydride*. Catalysis Science & Technology, 2021. **11**(19): p. 6477-6489.
49. Hashim, B., et al., *n-Butane Oxidation to Maleic Anhydride: Reaction Mechanism and Kinetics Over VPO Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024. **63**(14): p. 5987-6002.
50. Santander, P., et al., *The consequences of support identity on the oxidative conversion of furfural to maleic anhydride on vanadia catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2020. **595**: p. 117513.

51. Zhou, C., et al., *Functionalized Carbon Nanotubes for Biomass Conversion: The Base-Free Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid over Platinum Supported on a Carbon Nanotube Catalyst*. ChemCatChem, 2015. **7**(18): p. 2853-2863.
52. Onda, A., et al., *Lactic acid production from glucose over activated hydrotalcites as solid base catalysts in water*. Catalysis Communications, 2008. **9**(6): p. 1050-1053.
53. Achour, M., et al., *Formic acid as renewable reagent and product in biomass upgrading*. Tetrahedron Green Chem, 2023. **2**: p. 100020.
54. Elsayed, I., et al., *Dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural by a core-shell $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$ magnetic nanoparticle catalyst*. Fuel, 2018. **221**: p. 407-416.
55. Cortez-Elizalde, J., et al., *Production of 5-Hydroxymethylfurfural from glucose using $Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2$ ternary catalysts*. Catalysis Today, 2022. **392-393**: p. 116-130.
56. Olivares, Y., et al. *Stable Sulfonic MCM-41 Catalyst for Furfural Production from Renewable Resources in a Biphasic System*. Catalysts, 2023. **13**, DOI: 10.3390/catal13061024.
57. Marianou, A.A., et al., *Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media*. Applied Catalysis A: General, 2018. **555**: p. 75-87.
58. Rusanen, A., et al., *Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over biomass-based activated carbon catalyst*. Catalysis Today, 2020. **357**: p. 94-101.
59. Nowicki, P., W.T. Szymanowski, and R. Pietrzak, *Textural, surface, thermal and sorption properties of the functionalized activated carbons and carbon nanotubes*. Polish Journal of Chemical Technology, 2015. **17**: p. 120 - 127.
60. Podolean, I., et al., *Efficient magnetic recoverable acid-functionalized-carbon catalysts for starch valorization to multiple bio-chemicals*. Catalysis Today, 2017. **279**: p. 45-55.
61. Nouralishahi, A., et al., *Vanadium oxide decorated carbon nanotubes as a promising support of Pt nanoparticles for methanol electro-oxidation reaction*. J Colloid Interface Sci, 2013. **393**: p. 291-9.
62. Ahmad Farid, M.A. and Y. Andou, *A route towards graphene from lignocellulosic biomass: Technicality, challenges, and their prospective applications*. Journal of Cleaner Production, 2022. **380**: p. 135090.
63. Xiaochen Zhao, J.X., Aiqin Wang, Tao Zhang, *Porous carbon in catalytic transformation of cellulose*. Chinese Journal of Catalysis, 2015. **36**(9): p. 1419-1427.
64. Harth, F.M., B. Likozar, and M. Grilc, *Stability of solid rhenium catalysts for liquid-phase biomass valorization—various facets of catalyst deactivation and rhenium leaching*. Materials Today Chemistry, 2022. **26**: p. 101191.
65. Ye, B., et al., *Synthesis of oxygen functionalized carbon nanotubes and their application for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3* . RSC Advances, 2020. **10**(28): p. 16700-16708.
66. Ding, L.-N., et al., *Selective Transformation of Cellulose into Sorbitol by Using a Bifunctional Nickel Phosphide Catalyst*. ChemSusChem, 2010. **3**(7): p. 818-821.
67. Yang, P., et al., *Phase Change of Nickel Phosphide Catalysts in the Conversion of Cellulose into Sorbitol*. ChemSusChem, 2012. **5**(5): p. 920-926.

68. Czech, B., P. Oleszczuk, and A. Wiącek, *Advanced oxidation (H₂O₂ and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution*. *Environmental Pollution*, 2015. **200**: p. 161-167.
69. Ahmed, M.S. and S. Jeon, *The Nanostructure of Nitrogen Atom Linked Carbon Nanotubes with Platinum Employed to the Electrocatalytic Oxygen Reduction*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013. **13**(1): p. 306-314.
70. Choi, S., H. Im, and J. Kim, *Flexible and high thermal conductivity thin films based on polymer: Aminated multi-walled carbon nanotubes/micro-aluminum nitride hybrid composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012. **43**(11): p. 1860-1868.
71. Yang, B.-X., et al., *Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes*. *Composites Science and Technology*, 2008. **68**(12): p. 2490-2497.
72. Upare, P.P., et al., *Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts*. *Green Chemistry*, 2013. **15**(10): p. 2935-2943.
73. Chai, L., et al., *5-Hydroxymethylfurfural oxidation to Maleic acid by O₂ over graphene oxide supported vanadium: Solvent effects and reaction mechanism*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **388**: p. 124187.
74. Azizian, J., et al., *Functionalization of carboxylated multiwall nanotubes with imidazole derivatives and their toxicity investigations*. *Int J Nanomedicine*, 2010. **5**: p. 907-14.
75. Rocha, R.P., et al., *Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **104**(3): p. 330-336.
76. Rocha, R.P., M.F.R. Pereira, and J.L. Figueiredo, *Characterisation of the surface chemistry of carbon materials by temperature-programmed desorption: An assessment*. *Catalysis Today*, 2023. **418**: p. 114136.
77. Friedel Ortega, K., et al., *Acid–Base Properties of N-Doped Carbon Nanotubes: A Combined Temperature-Programmed Desorption, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and 2-Propanol Reaction Investigation*. *Chemistry of Materials*, **2016**. **28**(19): p. 6826-6839.
78. Yaul, A., et al., *Vanadium complexes with quadridentate Schiff bases*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013. **113**(2): p. 745-752.
79. McCusker, L.B., F. Liebau, and G. Engelhardt, *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts(IUPAC Recommendations 2001)*. 2001. **73**(2): p. 381-394.
80. Al-Jammal, N., et al., *Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. **8**(2): p. 103570.
81. Dubinin, M.M., *The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal*. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 1947. **55**: p. 327-329.
82. Hutson, N.D. and R.T. Yang, *Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation*. *Adsorption*, 1997. **3**(3): p. 189-195.

83. Rand, B., *On the empirical nature of the Dubinin—Radushkevich equation of adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 1976. **56**(2): p. 337-346.
84. Tsunoda, R., *Adsorption of organic vapors on active carbons*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **130**(1): p. 60-68.
85. Belin, T. and F. Epron, *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Materials Science and Engineering: B, 2005. **119**(2): p. 105-118.
86. Shklover, V., et al., *Crystal Structure of the Product of Mg²⁺ Insertion into V₂O₅ Single Crystals*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **123**(2): p. 317-323.
87. Scherrer, P. *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*.
88. Mounasamy, V., G. Srividhya, and N. Ponpandian, *Well-defined 2D transition vanadium pentoxide (V₂O₅) flat nanorods with large-scale synthesis feasibility as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction (OER)*. Energy Advances, 2023. **2**(6): p. 784-788.
89. Nasiri, S., et al., *Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe₂O₃, TiO₂ and V₂O₅*. Nano Trends, 2023. **3**: p. 100015.
90. Gil, R.A., et al., *Application of multi-walled carbon nanotubes as substrate for the on-line preconcentration, speciation and determination of vanadium by ETAAS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007. **22**(10): p. 1290-1295.
91. Sitko, R., B. Zawisza, and E. Malicka, *Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2012. **37**: p. 22-31.
92. Roslan, M.S., et al., *Growth of Wall-controlled MWCNTs by Magnetic Field Assisted Arc Discharge Plasma*. Journal of Saudi Chemical Society, 2019. **23**(2): p. 171-181.
93. Choi, Y.C., K.-I. Min, and M.S. Jeong, *Novel Method of Evaluating the Purity of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy*. Journal of Nanomaterials, **2013**. **2013**: p. 615915.
94. Muda, M.R., et al., *Structural and Morphological Investigation for Water-Processed Graphene Oxide/Single-Walled Carbon Nanotubes Hybrids*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. **209**(1): p. 012030.
95. Datsyuk, V., et al., *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 833-840.
96. Hirsch, A. and O. Vostrowsky, *Functionalization of Carbon Nanotubes*, in *Functional Molecular Nanostructures: -/-*, A.D. Schlüter, Editor. 2005, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 193-237.
97. Sobalík, Z., et al., *Effect of vanadium content on the character of acidic sites on V₂O₅/Al₂O₃ catalysts*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1986. **31**(2): p. 297-301.
98. Shylesh, S., et al., *Synthesis, characterization and catalytic activity of Nd₂O₃ supported V₂O₅ catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **236**(1): p. 253-259.
99. Sobalík, Z., et al., *IR study of ammonia adsorption on Lewis acidic sites on a V₂O₅/Al₂O₃ catalyst*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1985. **28**(2): p. 443-447.

100. Kundu, S., et al., *Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(43): p. 16869-16878.
101. Biesinger, M.C., *Assessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review*. Applied Surface Science, 2022. **597**: p. 153681.
102. Figueiredo, J.L. and M.F.R. Pereira, *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. Catalysis Today, 2010. **150**(1): p. 2-7.
103. Hassan, H.M.A., et al., *Highly selective epoxidation of olefins using vanadium (IV) schiff base- amine-tagged graphene oxide composite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **591**: p. 124520.
104. Lee, C.-H., T.-S. Lin, and C.-Y. Mou, *(VO)²⁺ Ions Immobilized on Functionalized Surface of Mesoporous Silica and Their Activity toward the Hydroxylation of Benzene*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(11): p. 2543-2551.
105. Lee, C.-H., T.-S. Lin, and C.-Y. Mou, *Preparation and Characterization of Vanadium Oxide Species Supported on Mesoporous Silica for the Hydroxylation of Benzene*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(10): p. 3873-3882.
106. Mendialdua, J., R. Casanova, and Y. Barbaux, *XPS studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1995. **71**(3): p. 249-261.
107. Wu, Q.-H., et al., *Photoelectron spectroscopy study of oxygen vacancy on vanadium oxides surface*. Applied Surface Science, 2004. **236**(1): p. 473-478.
108. Fernandez-Escamilla, H.N., et al., *Understanding the Selectivity of the Oxygen Reduction Reaction at the Atomistic Level on Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Materials*. Advanced Energy Materials, 2021. **11**(3): p. 2002459.
109. Giordano, C., et al., *Iron carbide: an ancient advanced material*. Small, 2010. **6**(17): p. 1859-1862.
110. Botello-Méndez, A., et al., *Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations*. Chemical Physics Letters, 2008. **453**(1): p. 55-61.
111. Alvizo-Paez, E.R., et al., *Soft purification of N-doped and undoped multi-wall carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2008. **19**(15): p. 155701.
112. Ruiz-Marizcal, J.M., et al., *Modifying nitrogen species of nitrogen-doped carbon nanotubes by thermal annealing to explore their role in the triiodide reduction reaction*. Carbon, 2020. **167**: p. 209-218.
113. van Dommele, S., et al., *Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(1): p. 138-148.
114. Mabena, L.F., et al., *Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support*. Applied Nanoscience, 2011. **1**(2): p. 67-77.
115. Holgate, H.R., J.C. Meyer, and J.W. Tester, *Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water*. AIChE Journal, 1995. **41**(3): p. 637-648.

116. Luo, C., S. Wang, and H. Liu, *Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. **46**(40): p. 7636-7639.
117. Chen, K., A.T. Bell, and E. Iglesia, *The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions*. *Journal of Catalysis*, 2002. **209**(1): p. 35-42.
118. Fang, Z., et al., *Reaction of d-glucose in water at high temperatures (410°C) and pressures (180MPa) for the production of dyes and nano-particles*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011. **56**(1): p. 41-47.
119. Jin, F., et al., *Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into formic acid at mild temperatures*. *Green Chemistry*, 2008. **10**(6): p. 612-615.
120. Wang, T., J.A. Glasper, and B.H. Shanks, *Kinetics of glucose dehydration catalyzed by homogeneous Lewis acidic metal salts in water*. *Applied Catalysis A: General*, 2015. **498**: p. 214-221.
121. Gonçalves, L.P.L., et al., *Understanding the importance of N-doping for CNT-supported Ni catalysts for CO₂ methanation*. *Carbon*, 2022. **195**: p. 35-43.
122. Alonso-Fagúndez, N., et al., *Gas phase oxidation of furfural to maleic anhydride on V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalysts: Reaction conditions to slow down the deactivation*. *Journal of Catalysis*, 2017. **348**: p. 265-275.
123. Ruiz Puigdollers, A., et al., *Increasing Oxide Reducibility: The Role of Metal/Oxide Interfaces in the Formation of Oxygen Vacancies*. *ACS Catalysis*, 2017. **7**(10): p. 6493-6513.
124. Kauppi, E.I., et al., *ZrO₂ Acting as a Redox Catalyst*. *Topics in Catalysis*, 2016. **59**(8): p. 823-832.
125. Rodríguez, P., et al. *VO Supported on Functionalized CNTs for Oxidative Conversion of Furfural to Maleic Anhydride*. *Catalysts*, 2024. **14**, DOI: 10.3390/catal14080510.

ANEXOS

Anexo1. Oxidación parcial de furfural en fase gas.

1. El lecho catalítico del reactor tubular es una mezcla de catalizador (tamaño de partícula entre $106\mu\text{m}$ y $380\mu\text{m}$) y arena de cuarzo (Sigma-Aldrich, 50-70 Mesh). Se pesan 50 mg de catalizador y se agregan 500 mg de arena de cuarzo en una balanza (Shimadzu AUX220) (1:10).
2. Se dispone de una capa inferior de lana de cuarzo en el reactor, bien fija, posicionada y sin aperturas se coloca la mezcla de catalizador-arena, finalmente, se introduce una capa superior de lana de cuarzo para arrastrar las partículas de catalizador que quedan adheridas a lo largo del reactor.
3. El reactor debe estar concéntrico al interior del horno y la termocupla debe mantener contacto directo en la zona del reactor donde se encuentra el lecho catalítico. Se deben evitar las fugas del sistema de reacción, en especial a la entrada y salida del reactor, el flujo debe ser constante por dentro y por fuera del reactor y se emplea un dispensador de burbujas para su detección.
4. El nivel del agua del baño a 25°C debe ser siempre el indicado, cubriendo lo máximo posible el saturador, se debe revisar el nivel de agua del generador de hidrógeno y siempre se debe monitorear el color del material desecante de este equipo para evitar problemas de funcionamiento.

5. Perfil de temperaturas empleado para los ensayos catalíticos en la Oxidación parcial de furfural en fase gas.

En la Figura A 1, se muestra una representación esquemática del perfil de temperaturas ejecutado en la reacción de oxidación parcial del furfural a AM.

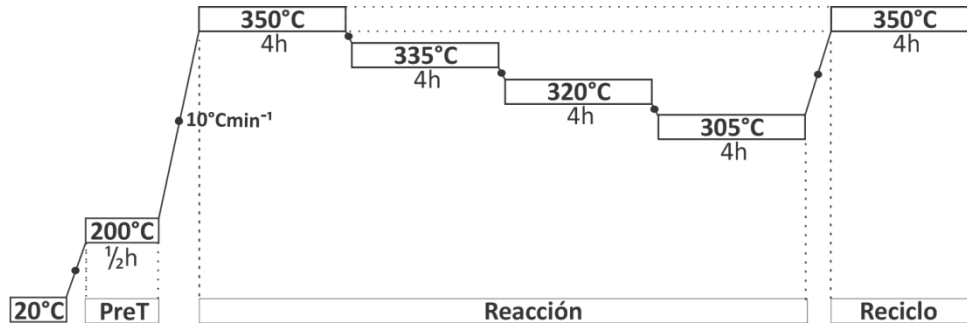


Figura A 1. Programa de temperaturas para las pruebas catalíticas de la oxidación de furfural en fase gaseosa.

6. Equilibrio termodinámico en el saturador y cálculo de flujos de cada componente

Suponiendo una mezcla ideal de furfural con N_2 , saturado, es posible utilizar la Ley de Raoult de la forma:

$$Py_{Fur} = p_{Fur}^{\circ} x_{liq} \quad \text{Ec. (16)}$$

En donde:

P es la presión del sistema (bar).

y_{Fur} es la fracción molar en fase gas del furfural en el saturador.

p_{Fur}° Presión de vapor del furfural (bar).

x_{liq} es la fracción molar en fase líquida del furfural.

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

$$p_{Fur}^{\circ}(\text{bar}) = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \quad \text{Ec. (17)}$$

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:

$$p_{Fur}^{\circ}(\text{bar}) = 0.002519621 \text{ bar} = 0.25196075 \text{ kPa} \quad \text{Ec. (18)}$$

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

$$y_{Fur} = \frac{p_{Fur}^{\circ} x_{liq}}{P} = 0.002519621 \quad \text{Ec. (19)}$$

Luego, considerando la presión parcial de furfural que se deseé o 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:

$$y_{Fur} = \frac{0.0804 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 8.04 * 10^{-4} \quad \text{Ec. (20)}$$

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:

$$y_{Fur} = \frac{P_{Fur}}{P_{Fur} + P_{N_2}} \quad \text{Ec. (21)}$$

Despejando:

$$P_{N_2} = \frac{P_{Fur}(1 - y_{Fur})}{y_{Fur}} \quad \text{Ec. (22)}$$

Luego, reemplazando:

$$P_{N_2} = \frac{0.804 \text{ kPa} (1-0.002519621)}{0.002519621} = 31.83 \text{ kPa} \quad \text{Ec. (23)}$$

$$y_{N_2} = 0.3183$$

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

$$y_{O_2} = y_{Fur} \frac{P_{O_2}}{P_{Fur}} = 8.04 * 10^{-4} * 20 = 0.01608 \quad \text{Ec. (24)}$$

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

$$y_{N_2} = y_{O_2} \frac{79}{21} = 8.04 * 10^{-4} * 20 = 0.06049 \quad \text{Ec. (25)}$$

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

$$y_{N_2 \text{ portador}} = 1 - (y_{Fur} + y_{N_2} + (y_{O_2} + y_{N_2})) = 0.06043 \quad \text{Ec. (26)}$$

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 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ utilizado en los experimentos, se tiene:

$$F_{Fur} = y_{Fur} F_T = 8.04 * 10^{-4} * 10^{-4} * 60 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] = 0.04824 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad \text{Ec. (27)}$$

$$F_{N_2} = y_{N_2} 60 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] = 19.097 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad \text{Ec. (28)}$$

$$F_{Aire} = (y_{O_2} + y_{N_2}) F_T = (0.01608 + 0.06049) * 60 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] = 4.594 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad \text{Ec. (29)}$$

$$F_{N_2 \text{ portador}} = y_{N_2 \text{ portador}} 60 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] = 36.259 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad \text{Ec. (30)}$$

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

Anexo 2. Distribución de tamaño de poros.

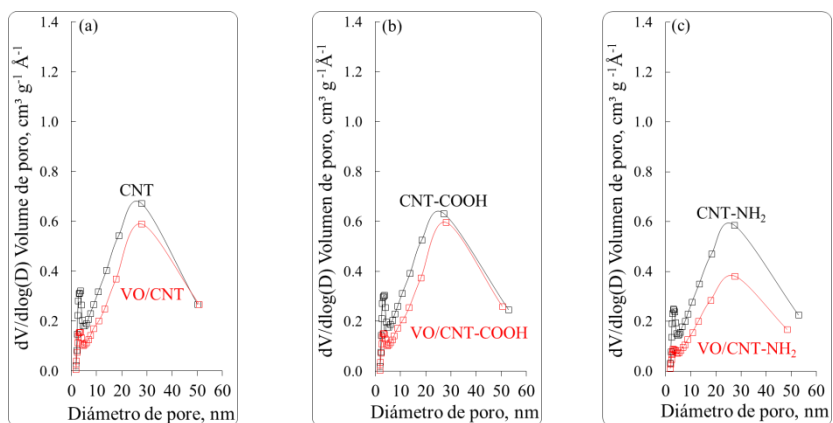


Figura A 2. Catalizadores VO/CNTs

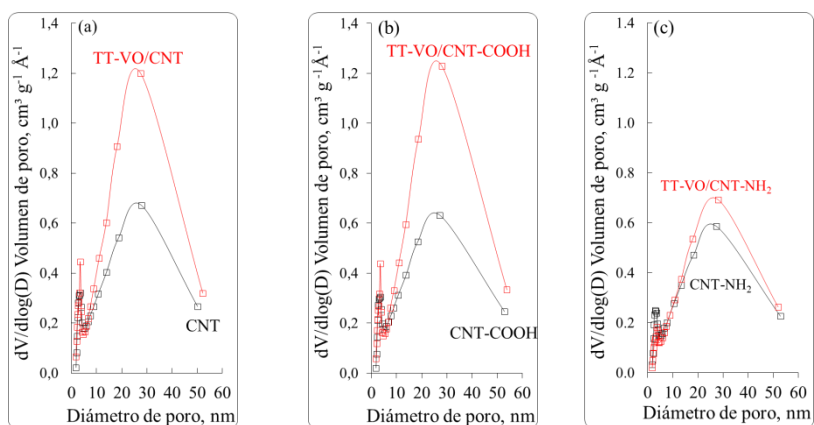


Figura A 3. Catalizadores TT-VO/CNTs

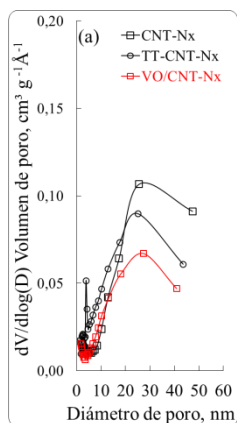


Figura A 4. Catalizador VO/CNT-Nx.

Anexo 3. Catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂.

Tabla S28. Energías de ligadura (BE) y % atómico superficial de C 1s VO/CNTs.

Catalizador	Energías de ligadura, eV					
	C=C	C-C	C-O C-H	C=O	O-C=O	π - π^*
	C1s, %					
CNT	284.4 (68)	285.7 (12)	286.9 (8)	288.5 (3)	289.9 (4)	291.5 (6)
CNT-COOH	284.5 (68)	285.8 (12)	287.0 (7)	288.6 (4)	290.0 (4)	291.8 (5)
CNT-NH ₂	284.5 (67)	285.8 (13)	287.0 (7)	288.6 (4)	290.0 (4)	291.9 (4)
VO/CNT	284.3 (69)	285.6 (12)	286.8 (8)	288.4 (3)	289.8 (5)	292.0 (3)
VO/CNT-COOH	284.5 (66)	285.8 (12)	287.0 (7)	288.6 (5)	290.0 (4)	292.0 (5)
VO/CNT-NH ₂	284.5 (69)	285.8 (12)	287.0 (6)	288.6 (6)	290.0 (1)	291.5 (5)
TT-VO/CNT	284.4 (64)	285.7 (20)	286.9 (3)	288.5 (8)	289.9 (3)	292.2 (2)
TT-VO/CNT-COOH	284.4 (66)	285.7 (16)	286.9 (5)	288.5 (7)	289.9 (3)	292.2 (3)
TT-VO/CNT-NH ₂	284.5 (67)	285.8 (14)	287.0 (6)	288.6 (5)	290.0 (3)	291.7 (5)

Tabla S29. Energía de ligadura (BE) y % atómico superficial de C 1s VO/CNT-N_x.

Catalizador	Energías de ligadura, eV					
	C=C	C-C	C-O C-H	C=O	O-C=O	π - π^*
	C1s, %					
CNT-N _x	284.4 (69)	285.7 (12)	286.9 (7)	288.5 (4)	289.9 (2)	291.5 (6)
VO/CNT-N _x	284.5 (73)	285.8 (11)	287.0 (5)	288.6 (4)	290.0 (1)	291.6 (6)

Anexo 4. Curvas de conversión de la glucosa sobre los catalizadores VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH₂.

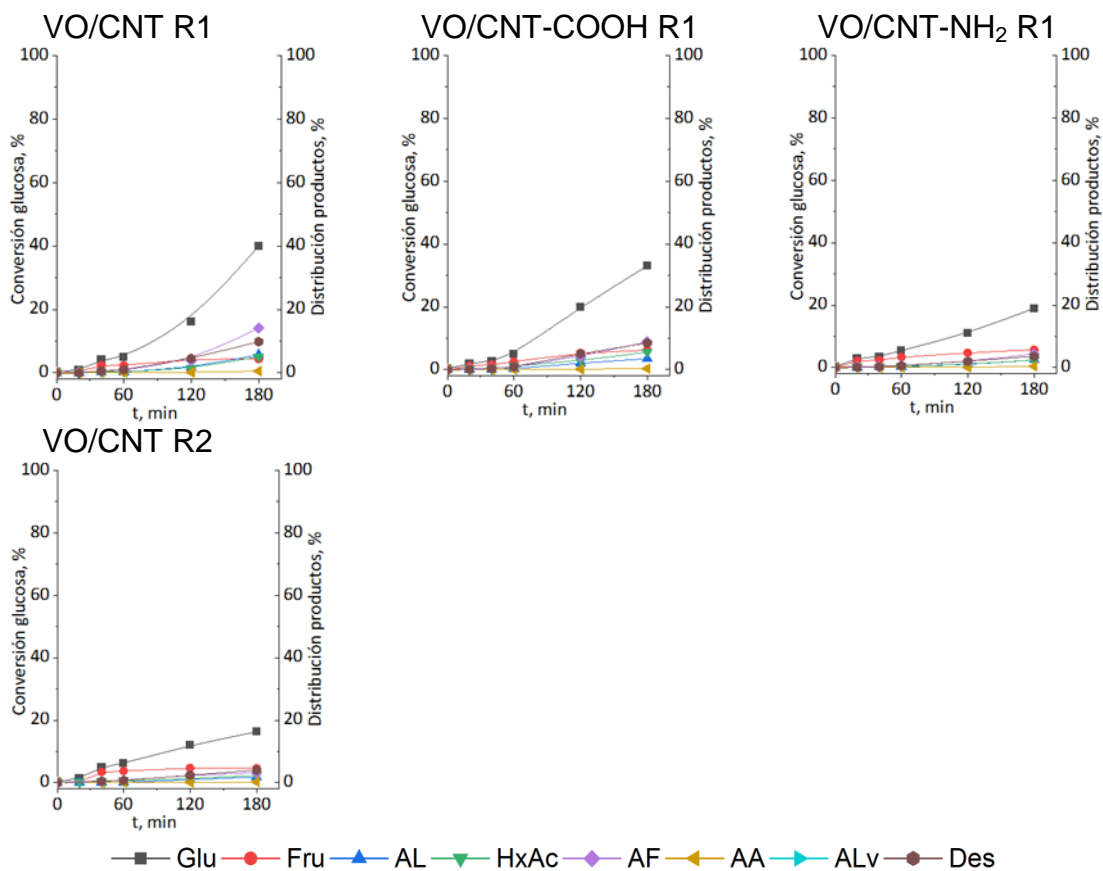


Figura A 5. Conversión de glucosa. Reciclos. Cond. Rx=[Glu]: 10 gL⁻¹, 30 bar O₂, 30 mg cat., 140°C, 700 rpm, medio=H₂O.

Anexo 5. Curva de V_0 para la reacción de la conversión de la glucosa en medio acuoso y a diferentes pH.

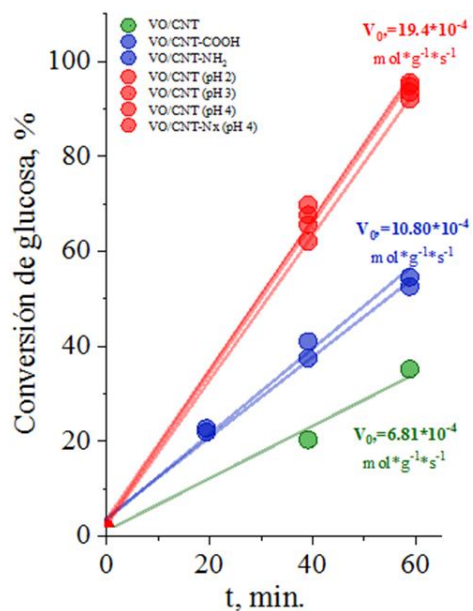


Figura A 6. Conversión de glucosa vs t para VO/CNTs. Determinación de la velocidad inicial V_0 .

Anexo 6. Curva de V_0 para la reacción de la conversión de furfural en medio orgánico a diferentes masas de catalizador.

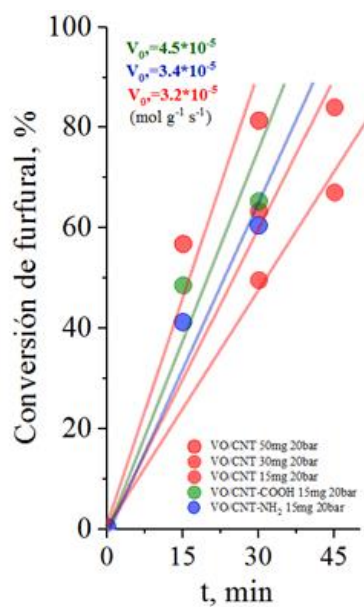


Figura A 7. Conversión de furfural vs t para VO/CNTs. Determinación de la velocidad inicial V_0 .