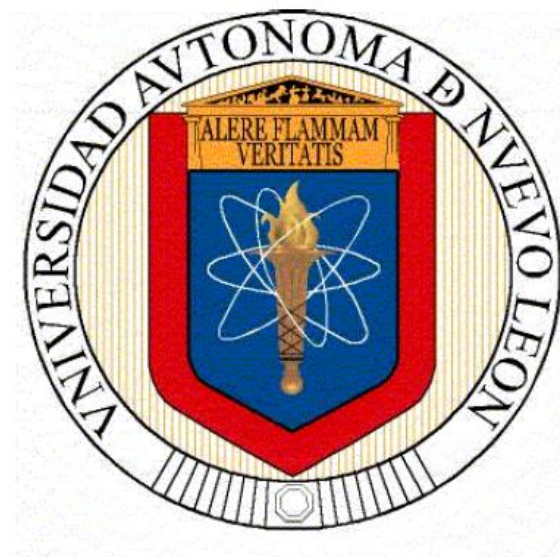


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ESTABILIDAD EN CATALIZADORES MODIFICADOS DE ALÚMINA Y
SINTETIZADOS POR SOL-GEL PARA LA OBTENCIÓN DE 5-
HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN DE
FRUCTOSA EN UN REACTOR CONTINUO**

Por

I.Q. FRANCISCO JOSÉ MORALES LEAL

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables**

Julio, 2016

**ESTABILIDAD EN CATALIZADORES MODIFICADOS DE ALÚMINA Y
SINTETIZADOS POR SOL-GEL PARA LA OBTENCIÓN DE 5-
HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN DE
FRUCTOSA EN UN REACTOR CONTINUO**

Aprobación de la Tesis:




Dr. Javier Rivera de la Rosa
Asesor de la Tesis



Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz



Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla



Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova



Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

A mi **Dios Todopoderoso**, por haberme dado vida, inteligencia, por llenarme de bendiciones, por darme nuevas fuerzas cuando siento que ya no puedo, por ser el ser que me guía y me ha ayudado a lograr lo que soy y tengo hasta ahora.

A toda mi **familia**, por haber creído siempre de que llegaría a donde estoy, especialmente a mis geniales hermanos Luis y Merle, quienes más que creer en mí, fueron esa valiosa ayuda para que hoy en día yo esté logrando este sueño.

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y la **Facultad de Ciencias Químicas**, por ser mi casa de estudio y permitirme crecer como persona y como profesional.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por el valioso apoyo económico para la realización de mis estudios, bajo el número de Becario 336867 y el número de proyecto 02-084347-PST-14/105.

A mi **Asesor Académico**, el Dr. Javier Rivera, por brindarme su apoyo y ser más que un asesor, un guía, un ejemplo, un ser humano que en todo momento me enseñó el camino de la constancia, la excelencia y el nunca rendirse.

A mi **comité tutorial**, por haberme guiado en la elaboración de este hermoso proyecto, siempre con comentarios oportunos y constructivos.

A mis **compañeros de Generación**, Axel, Hetza, Raquel, Javier y Eliud, por ser de las primeras personas que conocí al llegar a México y que fueron de mucha ayuda y orientación para adaptarme a este nuevo cambio.

A mis **ayudantes en el laboratorio**, Cassandra, Freddy y Aldo, quienes fueron una herramienta muy indispensable en la realización de esta investigación y que con constancia aportaban su esfuerzo al mismo.

A mis **compañeros de laboratorio**, por tantos momentos agradables que convivimos como familia dándonos apoyo mutuo en esos momentos cuando la experimentación no salía como esperábamos.

A la **Dra. Patricia Esquivel**, por su valioso aporte y paciencia en el desarrollo de este trabajo de investigación.

A mi **hermanito querido Eddie y Flia. Velázquez Rojas**, quienes han sido más que un apoyo, una mano derecha incondicional en mi estadía en México, y que además me incluyó en una familia en la que me siento parte importante. No hay palabras para agradecerte tanto hermanito.

A **mi buen y apreciable amigo Alan**, quien también ha sido parte de esto por su gran apoyo brindado en momentos difíciles, quien de forma desprendida siempre ha estado ahí tendiendo una mano amiga.

A **la Universidad de Clemson**, por haberme abierto las puertas de tan excelente casa de estudios, para permitir que este trabajo de investigación se impulsara y pudiera profundizarse más.

A mis **compañeros de habitación**, Brice, Brett, Rich y Clare, quienes durante mi estancia en Clemson fueron de mucho apoyo, demostrando sincera y desprendida amistad en todo momento ayudándome a adaptarme en un nuevo país de una forma muy atenta y servicial.

Y por último, y no menos especial, a **Karina Navarro**, por ser tan extraordinaria e intachable ser humano, que con sus consejos, oraciones y sincera amistad puedo decir que fue la persona que Dios puso en mi camino para lograr hoy este triunfo. Eres de tanta bendición para muchos Karina.

¡A todos ustedes, muchas gracias!

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
TABLA DE CONTENIDO	v
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
NOMENCLATURA	xiii
PRÓLOGO.....	xvi
RESUMEN.....	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO I	
1.1. Introducción	2
1.2. Hipótesis de la Investigación.....	5
1.3. Objetivos de la Investigación.....	5
1.3.1. Objetivo General.....	5
1.3.2. Objetivos Específicos.....	5
1.4. Justificación de la Investigación.....	6
1.5. Metas de la Investigación.....	7
CAPÍTULO II	
2.1. Antecedentes.....	10
2.2. Bases Teóricas.....	14
2.2.1. 5-Hidroximetilfurfural (HMF).....	14
a. Características.....	14
b. Usos potenciales del HMF.....	15
2.2.2. Elementos que intervienen en la obtención del HMF.....	16
a. La fructosa.....	16
b. Catálisis ácida.....	17
c. Reacción de deshidratación de la fructosa.....	18
d. Consideraciones para la selección del solvente.....	19
2.2.3. Alúmina.....	21
a. Generalidades de la alúmina.....	21
b. Naturaleza de la superficie de la alúmina.....	24
c. La alúmina como soporte y catalizador.....	25

d. Método de síntesis “Sol-Gel”.	26
e. Método de modificación “Injerto (grafting en inglés)”.	27
2.2.4. Reactores.	28
a. Reactores continuos catalíticos.	28
b. Reactor de lecho fluidizado [35].	31

CAPÍTULO III

3.1. Descripción de las Fases de la Investigación.	34
3.2.1. FASE I: Síntesis de alúmina pura por el método de sol-gel.	35
3.2.2. FASE II: Modificación de la alúmina sintética con grupos orgánicos.	36
a. Funcionalización de alúmina con grupo tiol, método de injerto o grafting.	36
b. Bi-funcionalización de alúmina con grupo sulfónico, método de injerto o grafting.	37
3.2.3. Fase III: Caracterización de alúminas sintéticas y modificadas.	38
a. Difracción de Rayos X (XRD).	38
b. Espectroscopia Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).	38
c. Análisis térmicos.	39
d. Fisisorción de Nitrógeno.	39
e. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	40
f. Desorción a Temperatura Programada (TPD-NH ₃).	40
g. Análisis Elemental.	41
3.2.4. Fase IV: Deshidratación catalítica de la fructosa en un reactor continuo.	41
a. Descripción general del proceso de reacción.	41
b. Medición de concentración de los componentes en HPLC.	43
c. Curvas de calibración.	44
d. Pruebas en estado estacionario.	44
e. Pruebas de estabilidad.	45

CAPÍTULO IV

4.1. Catalizadores de alúmina sintetizados por sol-gel y modificados por grafting.	47
4.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).	47
4.1.2. Análisis Térmicos.	50

4.1.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR).	53
4.1.4. Fisisorción de Nitrógeno.	57
4.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	61
a. Alúmina Comercial (AC).	62
b. Alúmina Sintética (AS).	64
c. Alúmina Sintética Bifuncionalizada (ASB).	67
4.1.6. Desorción a Temperatura Programada (TPD-NH ₃).	71
4.2. Deshidratación catalítica de la fructosa en un reactor continuo.	74
4.2.1. Diseño y condiciones del sistema de reacción.	74
4.2.2. Pruebas en estado estacionario a diferentes temperaturas.	78
4.2.3. Caracterización de los productos de reacción por FT-IR.	81
4.2.4. Pruebas de estabilidad del catalizador ASB.	84
4.2.5. Análisis Elemental del catalizador fresco y usado.	88
CAPÍTULO V	
5.1. Conclusiones.	91
5.2. Recomendaciones.	93
REFERENCIAS	96
APÉNDICE	107
APÉNDICE A. CURVAS DE CALIBRACIÓN.	107
APÉNDICE B. CÁLCULOS DE CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD.	110
APÉNDICE C. CÁLCULOS DE LA COMPOSICIÓN TEÓRICA DE AZUFRE EN LOS CATALIZADORES.	112
ANEXOS	116

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del 5-hidroxiacetilfurfural [18].	14
Tabla 2. Propiedades físico-químicas de la fructosa [18].	16
Tabla 2. Tipos de reactores catalíticos de acuerdo a la aplicación [34].	30
Tabla 3. Propiedades físicas de los catalizadores objeto de estudio.	60
Tabla 4. Zonas de sitios ácidos en los catalizadores objeto de estudio.	72
Tabla 5. Vibraciones de los enlaces en las especies producto de reacción analizadas en FTIR [73-75].	83
Tabla 7. Composición de azufre teórica y real en los catalizadores objeto de estudio.	88
Tabla 8. Soluciones de estándares preparados.	107
Tabla 9. Áreas de los picos calculados en EMPOWER para diferentes concentraciones en el caso de la fructosa.	108
Tabla 10. Concentración de las especies a la entrada del proceso.	110
Tabla 11. Concentración de las especies a la salida del proceso.	111
Tabla 12. Propiedades de los precursores usados durante el anclaje.	112
Tabla 13. Cantidades en masa calculadas para los precursores usados durante el anclaje.	113
Tabla 14. Porcentaje en peso teórico de azufre de los catalizadores objeto de estudio.	114
Tabla 15. Ciclo de Calcinación.	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula del 5-Hidroximetilfurfural.....	14
Figura 2. Molécula de fructosa.....	16
Figura 3. Catálisis ácida específica.....	17
Figura 4. Catálisis ácida general.....	17
Figura 5. Acción del protón sobre la molécula de la fructosa [18].....	18
Figura 6. Acción de un nucleófilo y una base debido a la presencia de compuestos halogenados [18].....	19
Figura 7. Etapa final de la reacción de deshidratación de la fructosa [18].....	19
Figura 8. Fases Cristalinas de la alúmina.....	23
Figura 9. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina.....	23
Figura 10. Sitios ácidos de Lewis y de Brönsted de la alúmina.....	24
Figura 11. Localización de grupos hidroxilos. Los grupos hidroxilos tienen entornos químicos y, por lo tanto, reactividad diferente.....	25
Figura 12. Reactor de Lecho Fluidizado [35].....	32
Figura 13. Fases de la Investigación.....	34
Figura 14. Pasos de la síntesis de alúmina pura por el método de sol-gel.....	35
Figura 15. Pasos de la funcionalización de la alúmina con el grupo tiol por el método de grafting.....	36
Figura 16. Pasos de la bifuncionalización de la alúmina con el grupo sulfónico por el método de grafting.....	37
Figura 17. Proceso en continuo de deshidratación catalítica de la fructosa.....	42
Figura 18. Partes del equipo HPLC donde se desarrolló el método para la determinación de fructosa y HMF.....	43
Figura 19. Comparación de los patrones de rayos X de la alúmina comercial (AC) con los soportes sintetizados utilizando etanol como solvente y calcinados a diferentes temperaturas (500, 550 y 600 °C) durante 6 horas. Fase γ -alúmina (\blacklozenge).....	47
Figura 20. Comparación de los patrones de rayos X de la alúmina comercial (AC) con los soportes de alúmina sintética (AS) utilizando 2-butanol como solvente y calcinados a diferentes temperaturas (500, 550 y 600 °C). Fase γ -alúmina (\blacklozenge).....	49
Figura 21. Soportes calcinados. A) soporte calcinado utilizando etanol como solvente y B) soporte calcinado utilizando 2-butanol como solvente.....	50
Figura 22. Análisis de DSC a la muestra del XGEL sintetizado por Sol-Gel.....	51
Figura 23. DTA/TGA y sus respectivas derivadas del Xerogel (XGEL) sintetizado por Sol-Gel.....	52

Figura 24. Espectro IR de los catalizadores de alúmina objeto de estudio.....	53
Figura 25. Comparación de los espectros de IR de la alúmina no funcionalizada (ASNF) con la recalcinada (ASNFR).....	56
Figura 26. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de AC.....	57
Figura 27. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de AS.....	58
Figura 28. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de ASB ...	58
Figura 29. Micrografía del catalizador AC a 300X.....	62
Figura 30. Micrografía del catalizador AC a 500X.....	63
Figura 31. Micrografía del catalizador AC a 1,000X.....	63
Figura 32. Composición química de AC por EDS	64
Figura 33. Micrografía del catalizador AS a 1,000X.....	65
Figura 34. Micrografía del catalizador AS a 3,000X.....	66
Figura 35. Micrografía del catalizador AS a 10,000X.....	66
Figura 36. Composición química de AS por EDS	67
Figura 37. Micrografía del catalizador ASB a 1,000X	68
Figura 38. Micrografía del catalizador ASB a 2,000X	69
Figura 39. Micrografía del catalizador ASB a 10,000X	69
Figura 40. Composición química de ASB por EDS	70
Figura 41. Perfil TPD-NH ₃ de los catalizadores AC y AS.....	71
Figura 42. Perfil TPD-NH ₃ y TPD del catalizador ASB.....	74
Figura 43. DTI del proceso de deshidratación catalítica de la fructosa. Los números expresan el sentido del fluido.....	75
Figura 44. Reactor de acero inoxidable de ¼” de diámetro interno	76
Figura 45. Sistema del proceso de deshidratación catalítica de la fructosa.....	76
Figura 46. Producto de reacción a 60 °C obtenido al trabajar con flujos volumétricos por debajo de 5 mL/min (A), y por encima de 5 mL/min (B).....	78
Figura 47. Conversión de fructosa a diferentes temperaturas de reacción.....	78
Figura 48. Selectividad hacia el HMF a diferentes temperaturas de reacción ..	79
Figura 49. Conversión de fructosa y selectividad hacia el HMF a diferentes temperaturas de reacción	80
Figura 50. Espectro IR de los productos de reacción a diferentes temperaturas	81
Figura 51. Espectro IR de los productos de reacción a diferentes temperaturas (con escala modificada)	81
Figura 52. Alícuotas del producto de reacción tomadas a diferentes horas.....	84

Figura 53. Prueba de estabilidad del catalizador ASB a 24 horas de reacción continua. Donde, A) Conversión de fructosa (cuadros azules) y su línea de tendencia (línea azul punteada), B) Selectividad hacia el HMF (círculos rojos) y su línea de tendencia (línea roja punteada) y en ambos, la temperatura de reacción (línea negra segmentada con puntos)	85
Figura 54. Cromatogramas del método desarrollado en HPLC, donde A) detector de IR para fructosa y THF y B) detector de UV para HMF	108
Figura 55. Curvas de calibración en HPLC de las especies A) Fructosa, B) THF y C) HMF	109
Figura 56. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASF fresco por análisis elemental	116
Figura 57. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASB fresco por análisis elemental	116
Figura 58. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASB después de 12 horas de reacción por análisis elemental	117
Figura 59. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASB después de 24 horas de reacción por análisis elemental	117
Figura 60. Ciclo de calcinación para los catalizadores sintetizados. Los números corresponden al ciclo de acuerdo a la Tabla 16.....	118

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
\sim	Aproximadamente
\approx	Aproximadamente igual
β	Beta
γ	Gamma
χ	Chi
η	Eta
δ	Delta
κ	Kappa
θ	Theta
$<$	Menor que
\geq	Mayor o igual que
$>$	Mayor que
$\%$	Porcentaje

NOMENCLATURA

2-ButOH	2-Butanol
AC	Alúmina Comercial
AS	Alúmina Sintética
ASF	Alúmina Sintética Funcionalizada (grupo tiol)
ASB	Alúmina Sintética Bifuncionalizada (grupo tiol y sulfónico)
ATB	Tri-sec-butóxido de aluminio
BET	Método usado para medir área superficial
BJH	Método usado para medir porosidad
°C	Grados Celsius
CCF	Cúbica Centrada en la Cara
CIIDIT	Innovación, Investigación y Desarrollo de ingeniería y Tecnología
CTR	Control Técnico y Representaciones
cm ⁻¹	Centímetros a la Menos Uno
cm ³ /g	Centímetros Cúbicos por Gramo
°C/min	Grados por Minuto
Conv.	Conversión
DEQ	Desarrollo de Especialidades Químicas
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTA	Análisis de Térmico Diferencial
Ea	Energía de Activación
EDXS	Espectrometría de Rayos X de Energía Dispersiva
et-al	Y Colaboradores
EtOH	Etanol
E	Exponencial
FCQ	Facultad de Ciencias Químicas
FTIR	Espectrometría de Infrarrojo con Transformadas de Fourier
g	Gramos

g/mol	Gramos por mol
h	Horas
HMF	5-Hidroximetil Furfural
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares en Difracción en Polvo
k	Constante Cinética
K	Grados Kelvin
kcal/mol	Kilocalorías por Mol
m	Masa
mg	Miligramos
mmol	Milimol
mL	Mililitro
m ² /g	Metro Cuadrado por Gramo
MJ/L	Mega Joule por Litro
mL/min	Mililitro por Minuto
MPTMS	3-mercaptopropiltrimetoxisilano
n	Mol
nm	Nanómetro
n_F	Moles de Fructosa
n_{HMF}	Moles de 5-Hidroximetil Furfural
OH	Grupo Hidroxilo
%p	Porcentaje en Peso
PM	Peso Molecular
pH	Potencial de Hidrogeno
P/P ₀	Presión Relativa
PST	1,3-Propanosultona
r	Velocidad de Reacción

s	Segundo
%S	Porcentaje de azufre
SBA-15	Sílica Mesoporosa
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SENER	Secretaría de Energía
SH	Grupo Tiol
SO ₃ H	Grupo Sulfónico
T	Temperatura (°C)
TAF	Tetrahidrofurano-Agua-Fructosa
TAFA	Tetrahidrofurano-Agua-Fructosa-Alúmina
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TPD	Desorción a Temperatura Programada
UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
USA	Estados Unidos de América
μV	Micro Voltios
xi	Fracción Másica
XDR	Difracción de Rayos X
XGEL	Xerogel
yi	Fracción Molar

PRÓLOGO

Los combustibles fósiles han sido el motor que ha impulsado el desarrollo de la civilización durante el siglo XX y el actual. Sin embargo, este desarrollo ha ido acompañado de muchos inconvenientes, entre los cuales los de aspecto ambiental han ocupado interés en el ámbito científico, especialmente en las dos últimas décadas. El cambio climático, cuyos orígenes o causas pueden atribuirse a factores de tipo antropogénicos, exclusivamente, ha originado grandes cambios en nuestro planeta, desde zonas donde existe desertificación total hasta zonas donde el índice de lluvias ha aumentado desproporcionalmente con respecto a registros de años anteriores. Los combustibles fósiles, a quienes se les atribuye el efecto invernadero por las emisiones de dióxido de carbono que emanan hacia la atmósfera como producto de su combustión, han llevado a buscar alternativas que generen el menor impacto ambiental posible.

Es por esto, que el mercado de los biocombustibles ha ido en notable aumento por el hecho de contribuir en un alto porcentaje a la reducción de gases del tipo invernadero emanados a la atmósfera. Es necesario entonces, que la investigación y el desarrollo de biocombustibles vayan ocupando un lugar más importante en México, ya que no solo contribuyen a la disminución de gases de efecto invernadero, sino que constituyen una alternativa válida a ser tomada en cuenta dado que las reservas del petróleo en el mundo van disminuyendo, por lo cual es necesario implementar estrategias para su sustitución e independencia. Uno de los productos que pudieran jugar un rol en esta estrategia es el 5-hidroximetilfurfural (HMF), el cual ha despertado gran interés en los últimos años en el ámbito científico por dos aspectos esenciales, el primero de ellos tiene que ver con la generación de derivados poliméricos y el segundo con la obtención de biocombustibles de estructura furánica, dos grandes pilares fundamentales que sostienen la economía en el mundo. Es por ello, que el objetivo de la presente investigación es obtener el producto en un sistema en continuo con altos rendimientos, empleando y potencializando la catálisis como estrategia para reducir tiempo y energía.

RESUMEN

Francisco José Morales Leal

Fecha de Graduación: Agosto, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Estabilidad en catalizadores modificados de alúmina y sintetizados por sol-gel para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la deshidratación de fructosa en un reactor continuo.

Número de páginas: 135

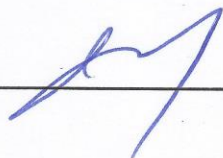
Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: En el presente estudio, se propone el diseño de catalizadores de alúmina modificados con grupos orgánicos (tiol y sulfónico) que puedan llevar a cabo el proceso de deshidratación de fructosa en un reactor continuo para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF). Los catalizadores de alúminas fueron primeramente sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 500 °C para tener la mayor cantidad posible de grupos OH necesarios para su posterior modificación y anclaje con los grupos orgánicos. Como fuente de éstos ácidos orgánicos se usó el mercaptopropil (grupo tiol) y la propanosultona (grupo sulfónico). La funcionalización del grupo tiol y la bifuncionalización con el grupo sulfónico fueron hechas mediante el método de injerto o grafting y con un debido tratamiento térmico sobre el soporte a 200 °C.

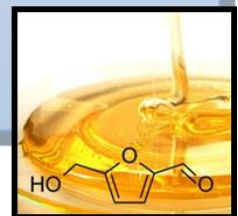
Contribuciones y Conclusiones: Se logró diseñar un sistema de reacción de lecho fluidizado en continuo a condiciones ambientales donde fue posible deshidratar catalíticamente la fructosa para la obtención del HMF a 6 mL/min. En las pruebas experimentales de reacción a 60, 70, 80 y 90 °C se obtuvieron una conversión de fructosa y selectividad hacia el HMF de 95% y 73% respectivamente para la temperatura más alta. También, se pudo observar que la fructosa comienza a caramelizarse a los 75 °C por lo que, aunque la conversión aumenta, la selectividad hacia el HMF se ve afectada debido a esto. Por último, durante las pruebas de estabilidad hechas al catalizador de 24 horas de reacción en continuo, se observó una actividad constante en la reacción, la cual se confirma por la presencia de los grupos anclados después de la reacción mediante el azufre determinado por análisis elemental, mostrando así el material modificado estabilidad y un buen desempeño catalítico.

FIRMA DEL ASESOR: _____



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



1.1. Introducción

La necesidad de crear procesos tecnológicos sustentables, donde se pueda llevar a cabo la reducción al mínimo de la utilización de energía y de materias primas no renovables, así como minimizar las emisiones tóxicas generadas durante el proceso, es el objetivo de muchos trabajos de investigación. En la actualidad hay investigaciones donde se muestra como la catálisis juega un papel central en numerosas facetas de la industria, como son la eficiencia en los procesos involucrados en la obtención y ahorro de energía, que a su vez es tecnología amigable con el medio ambiente [1].

En este sentido, el diseño de catalizadores para una aplicación concreta debe considerar que el material obtenido cuente con las propiedades adecuadas (área superficial, sitios ácidos, actividad, selectividad, estabilidad) hacia una reacción específica. La alúmina es uno de los óxidos de metales de transición más usado como soporte y como catalizador, siendo sus principales ventajas su bajo costo, buena estabilidad térmica, alta área de superficie específica, tipos de sitios ácidos (Lewis y/o Bronsted) y la buena interacción que presenta con los metales depositados al emplearse como soporte, es decir, portador de elevada área superficial que proporciona dispersión y estabilidad a la fase activa [2,3]. Algunos autores sugieren que la actividad de la alúmina se puede modificar con la presencia de grupos funcionales como el hidroxilo, carboxilo, amino, nitro adheridos a la superficie del material, en consecuencia, se ha incrementado el interés por la adición de distintos grupos funcionales a través de diversos métodos [4].

Existen diversos métodos para obtener alúmina. Algunos métodos son más complejos que otros. Entre los métodos más empleados está la precipitación, co-precipitación, condensación, tratamiento hidrotérmico y sol-gel [4]. La síntesis por el método de sol-gel ocurre en soluciones a bajas temperaturas. Como ya se ha demostrado en estudios previos, la síntesis de

alúmina por sol-gel le confiere mejores propiedades químicas, que las mencionadas anteriormente, para el caso en estudio, como: mejores propiedades superficiales, pureza, control sobre la nucleación y crecimiento de las partículas (forma, tamaño y distribución de tamaños finales), control sobre la deshidroxilación y la formación de las diferentes fases que se desea obtener, y también a las ventajas en costos que presenta en relación con los métodos tradicionales de fabricación. De igual manera, el método de grafting o injerto presenta mayores ventajas que la impregnación o el dopaje, ya que se realizan generando primero sitios activos (radicales) en la superficie y luego permitiendo que éstos sirvan para injertar el grupo deseado, además se tiene una mayor accesibilidad a los centros activos de la alúmina, pudiendo anclar (mediante enlaces covalentes) una mayor cantidad de grupos orgánicos. De manera, que todos los materiales modificados por este método presentan una serie de ventajas como: mayor orden mesoscópico, mayor tamaño de poro y elevadas superficies específicas, elevada estabilidad hidrotérmica de los grupos y una elevada incorporación de los grupos orgánicos [7, 9].

Por otra parte, el 5-hidroximetilfurfural (HMF) es un producto utilizado por la industria química, debido a su elevada reactividad y polifuncionalidad (derivada de la presencia de grupos alcohol y aldehído, y a su naturaleza furánica). Sus aplicaciones actuales incluyen la síntesis de dialdehídos, glicoles, éteres, aminoalcoholes y acetales, que a su vez permiten la fabricación de numerosos productos químicos, como disolventes, tensioactivos, productos fitosanitarios y resinas [5]. Además, se atribuye al HMF un papel relevante en el marco del desarrollo sostenible, al tratarse de un producto que puede obtenerse a partir de fuentes renovables, cuyos derivados pueden sustituir a otros compuestos y materiales actualmente obtenidos del petróleo. Dentro de este último aspecto, cabe destacar las potenciales aplicaciones del HMF (o las de sus derivados) en los campos de las tecnologías sostenibles para la producción de polímeros y biocombustibles. En base a su enorme potencial en la industria química y en el sector energético, se ha considerado al HMF como un "gigante dormido" [5].

El HMF puede obtenerse a través de la deshidratación de la fructosa, glucosa y sacarosa en presencia de catalizadores ácidos. Algunos catalizadores minerales tales como el HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄, han sido empleados alcanzando una selectividad típica del 50% hacia el HMF a partir de fructosa con 50% de conversión. La incorporación de grupos funcionales tioeter y grupos ácidos sulfónicos en materiales mesoporosos como la sílice, han mostrado una alta conversión de fructosa a 5-hidroximetilfurfural (HMF) [6]. La producción de HMF en reactores por lotes está bien documentada, pero hay relativamente pocos informes sobre su producción en reactores continuos [7].

Uno de los intereses científicos del presente proyecto es el desarrollar nuevas tecnologías para la obtención de recursos renovables en energía sustentable, mediante el diseño de catalizadores de alúmina modificados. Para lograrlo, la alúmina se sintetizará por el método de sol-gel y luego se le incorporará un grupo tiol y un grupo sulfónico, para después llevar a cabo la deshidratación de la fructosa en presencia de estos catalizadores modificados en un reactor continuo, obteniendo buenos porcentajes de conversión y selectividad hacia la formación de HMF. Para garantizar la estabilidad de los catalizadores modificados, la presencia, concentración y localización de los grupos funcionales anclados se evaluarán por análisis elemental, TPD-NH₃, FTIR y pruebas de reacción en continuo de 24 horas, haciendo seguimiento a la conversión y selectividad. De igual forma, las propiedades físicas, estructura de poros y la morfología de partícula serán caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisorción de nitrógeno. Para determinar la estructura cristalina del soporte de alúmina se empleará la difracción de rayos X en polvo (XRD) y análisis térmico [8].

De acuerdo a lo antes planteado, y debido a que la estabilidad de los catalizadores ácidos sólidos aún no ha sido evaluada para catalizadores que logren una alta selectividad hacia el HMF [9], es de interés en este proyecto de investigación lograr la estabilidad catalítica de los materiales sintetizados por sol-

gel y modificados, mejorando de acuerdo a publicaciones ya reportadas factores como: temperatura de los procesos de síntesis, modificación y reacción; tratamiento térmico adecuado durante el grafting (método de injerto de los grupos funcionales en el catalizador), tipo y manejo de cantidades adecuadas de solventes, sitios ácidos en la estructura de los poros del catalizador, que le permitan al catalizador alcanzar una alta actividad catalítica sin sacrificar los grupos funcionales incorporados.

1.2. Hipótesis de la Investigación.

El control de la temperatura y el sistema de disolventes durante la síntesis por sol-gel y la modificación por grafting con los grupos tiol y sulfónico incrementa la estabilidad de la γ -alúmina en el proceso de deshidratación de la fructosa en un reactor continuo para la obtención de 5-HMF.

1.3. Objetivos de la Investigación.

1.3.1. Objetivo General.

Evaluar la estabilidad en catalizadores de γ -alúmina sintetizados por sol-gel y modificados por grafting con los grupos tiol y sulfónico para la obtención de 5-HMF a partir de la deshidratación de fructosa en un reactor continuo.

1.3.2. Objetivos Específicos.

- Obtener γ -alúmina pura sintetizada por el método de sol-gel a baja temperatura de calcinación (500 °C).
- Modificar la alúmina sintética por el método de grafting con los grupos orgánicos tiol y sulfónico.

- Caracterizar los catalizadores de alúmina por las técnicas DRX, FT-IR, SEM, DSC, DTA/TGA, TPD-NH₃, Fisisorción de Nitrógeno y Análisis Elemental.
- Diseñar un sistema compuesto de un reactor continuo para llevar a cabo el proceso de deshidratación de fructosa.
- Determinar la estabilidad en los catalizadores de alúmina modificados mediante pruebas en continuo.

1.4. Justificación de la Investigación.

El consumo mundial de energía ha aumentado muy rápidamente en los últimos años. Incluso, en México actualmente el 88% de la energía se obtiene a partir de hidrocarburos derivados del petróleo [10]. Es por ello, que en la actualidad se están sentando las bases para promover investigaciones y tecnologías que implementen el desarrollo de procesos sustentables y energías alternativas que busquen reemplazar la dependencia de los derivados del petróleo [11].

Tomando en cuenta lo anterior, este trabajo de investigación está concebido para potencializar la catálisis, como lo contempla el principio 6 de la ingeniería y química verde, produciendo materiales catalíticos capaces de tratar selectivamente la biomasa y transformarla en productos de interés científico, tecnológico y nacional como lo son los biocombustibles, quienes constituyen una alternativa válida a ser tomada en cuenta por el tipo de energía limpia que producen y también bajo la idea de mostrar la diversidad y el potencial de la actividad investigativa y su aplicación en el campo tecnológico de la República, en cuanto al aporte de elementos primarios empleados en otras actividades de producción; brindando de esta manera una visión más amplia y sustentable en el fortalecimiento endógeno e industrial de la región. Además, la cual enmarca el

aprovechamiento de la materia prima renovable del país, como la fructosa, la cual es abundante, para ser transformada en productos intermedios como el HMF, del cual se pueden obtener una serie de compuestos necesarios para potencializar la industria química y el sector energético, dando impulso al desarrollo económico y social del país.

En este sentido, con el desarrollo de este proyecto se quiere fortalecer el desarrollo tecnológico e investigativo en México promovido por CONACyT, así como también el de la UANL, que como Universidad Autónoma apoya y estimula la ejecución de este tipo de investigaciones para el desarrollo sustentable del Estado de Nuevo León.

Por otra parte, desde el punto de vista a escala de laboratorio, el desarrollo de un proceso catalítico en continuo de este proceso sentará las bases para posteriores estudios que deseen llevar a la puesta en marcha de la investigación a otras escalas o implementando la transformación, igual en continuo, del HMF en otros productos de interés nacional, potencializando así la catálisis en México, rescatando la soberanía productiva de las empresas básicas del país y constituyendo una vía de solución a la mala disposición de grandes cantidades de productos derivados del petróleo que generan un impacto ambiental desfavorable.

1.5. Metas de la Investigación.

Para el desarrollo y ejecución de la investigación en estudio se llevarán a cabo las siguientes actividades:

- Obtener el catalizador de alúmina bifuncionalizada con los grupos tiol y sulfónico.

- Realizar pruebas de caracterización sobre los catalizadores frescos y usados para dar seguimiento a los grupos orgánicos y a los productos de la reacción.
- Construir el sistema de reactor continuo donde se llevará a cabo el proceso de deshidratación de fructosa para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF).
- Obtener el 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la deshidratación de la fructosa en presencia de los diferentes catalizadores de alúminas modificadas.
- Lograr que los catalizadores de alúminas modificadas tengan una alta estabilidad hacia el HMF, optimizando los factores identificados que inciden directamente sobre estos parámetros.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES



2.1. Antecedentes.

La Tecnología, la Energía y el Medio Ambiente son en la actualidad tres áreas de conocimiento presentes en todos los retos de la sociedad para años futuros. En un intento por aunar estos tres diferentes, pero a la vez interrelacionados campos de investigación, surge la necesidad de diseñar catalizadores específicos, para los cuales los materiales de diseño poseen un gran potencial debido al control preciso de sus propiedades, que pueden ser modificados dependiendo de su aplicación. A continuación, se da un recorrido en las diferentes investigaciones relacionadas al diseño de catalizadores específicos para la obtención del 5-HMF.

En el trabajo realizado por Shanks *et al.*, estudiaron cómo los catalizadores pueden ser diseñados específicamente cuando se lleva a cabo la adición de grupos funcionales, para hacer del catalizador más estable, activo y selectivo en las reacciones de conversión de la materia prima renovable. Siendo el diseño de catalizadores en esta aplicación una nueva fuente de línea de investigación para la catálisis heterogénea [12].

De la misma manera, en el trabajo realizado por Crisci *et al.*, en el cual diseñaron un catalizador de SBA-15 modificado con grupo tiol para la reacción de deshidratación de fructosa y obtención de HMF, hacen referencia a las temperaturas de operación de reacción para la selectividad hacia el HMF, encontrando que oscilan desde los 80 hasta los 350 °C. Además, hacen referencia también a que la temperatura y la presencia de co-disolventes juegan un papel importante en la selectividad de la deshidratación de fructosa con un catalizador ácido, debido a sus efectos en el equilibrio tautómero furanosa-piranososa. También, explican que el aumento de la temperatura de reacción aumenta la selectividad a HMF, interrumpiendo la posibilidad de que éste sufra rehidratación o polimerización a altas temperaturas [13].

En este mismo sentido, en otro estudio desarrollado igualmente por Crisci *et al.*, diseñaron un silano bifuncional: ácido 3-marctopropil trimetoxisilano propano-1-sulfónico (TESAS, por sus siglas en inglés), para su incorporación en un catalizador de sílice de tipo SBA-15 por co-condensación. Se estudiaron los materiales y se compararon en la deshidratación selectiva de fructosa al 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) injertando los grupos de ácidos sulfónicos y tioéter al catalizador. El primero estaba destinado, después de la oxidación, para promover la isomerización fructosa a la tautómero β -fructofuranosa deseada, mientras que el segundo cataliza la deshidratación fructosa para 5-hidroxiacetilfurfural (HMF). Donde, encontraron que una variedad de morfologías de partículas en el catalizador puede influir en sus propiedades catalíticas. También evidenciaron que cuando el disolvente es agua, los subproductos principales son oligómeros solubles y húminas insolubles, así como el ácido fórmico y levulínico, formados por rehidratación (dependiendo del pH). El uso de una fase de extracción orgánica suprime estas reacciones secundarias, dando lugar a rendimientos más altos de HMF. Y, por último, se observó que el contenido de tioéter en el catalizador muestra una mayor actividad en la deshidratación de la fructosa acuosa, así como una mayor selectividad hacia HMF (71% en la conversión 84%) que su derivado de sulfona, posiblemente debido a su naturaleza más hidrófoba [14].

Por otra parte, en la investigación desarrollada por Tucker *et al.*, evaluaron la actividad, selectividad y estabilidad de varios catalizadores ácidos de sílice del tipo SBA-15 para producir 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) en un reactor de forma continua a partir de fructosa disuelta en una solución de tetrahidrofurano (THF) y H₂O. Encontraron que los catalizadores con estructuras de poros ordenados son más selectivos y estables que los de poros no ordenados, además de que la estabilidad hidrotérmica de los catalizadores de sílice mesoporosos funcionalizados con ácido propilsulfónico depende tanto del sistema de disolvente y la temperatura, ya que al no haber una óptima combinación de ambos se genera una pérdida en la actividad del catalizador, la cual puede ser

causada por la escisión de los sitios activos del soporte o el bloqueo al acceso a los mismos, o la deposición de productos por reacciones insolubles en los poros.

También, estimaron que la hidrofobicidad y otras propiedades químicas se pueden ajustar mediante la variación del grupo orgánico presente en el marco híbrido orgánico-inorgánico, siendo los sintetizadores orgánicos más estables hidrotermalmente que los inorgánicos. Y, por último, hallaron que las estabildades de los catalizadores en sílice basados en organosílicas deben ser evaluados en las condiciones exigentes requeridas típicamente para la conversión eficiente de la biomasa a temperaturas elevadas (50-500 °C) [15] y alto contenido de agua. Sin embargo, la desventaja presentada en esta investigación se debe a la desactivación de la actividad catalítica en el catalizador modificado, esto por, la pérdida de los grupos funcionales injertados en el mismo, generado principalmente por la escisión hidrolítica de los sitios activos [9].

Con respecto a los sistemas de disolventes Roman-Leshkov *et al.*, estudiaron el impacto de la elección de disolvente en el rendimiento de HMF usando alcoholes primarios y secundarios, cetonas y éteres cíclicos en el intervalo de C3-C6 como disolventes de extracción en sistemas bifásicos saturado con NaCl. Donde se determinó que en sistemas bifásicos que contienen disolventes C4 generan los rendimientos de HMF más altos dentro de cada clase de disolvente. Por lo que el tetrahidrofurano demostró la mejor combinación de alta selectividad de HMF (83%) y alto poder de extracción ($R = 7.1$) a 423 K, evitando la degradación del disolvente y reduciendo al mínimo el gasto de energía durante la destilación. También se mostró la importancia de los disolventes orgánicos, inmiscibles en agua, en sistemas bifásicos ya que permiten extraer continuamente el HMF de la fase acuosa, ofreciendo una ventaja importante debido a que el producto se separa de los reactantes y productos intermedios de reacción y con ello se protege contra las reacciones de degradación. Por último, se mencionan los factores que se tienen que considerar en la selección adecuada de un disolvente en un sistema bifásico que contiene una sal para la extracción

de HMF, como lo son: el esquema general de procesamiento de HMF tiene que ser evaluado en términos de la naturaleza del producto final específico y las condiciones de las etapas de procesamiento posteriores de HMF, la estabilidad química y la inercia hacia los componentes del sistema, el costo y la toxicidad [16].

En continuidad con la selección del disolvente, nuevamente Tucker *et al.*, realizan un estudio donde se analizan diversos sistemas de disolventes de una sola fase, incluyendo el 2,5-(dihidroximetil) tetrahidrofurano, (DHMTHF, el producto de la hidrogenación completa HMF), para su uso en la deshidratación catalizada por ácido de fructosa en HMF. En dicho estudio se determina que el DHMTHF o el tetrahidrofurano (THF) de bajo punto de ebullición resultan como co-disolventes en el aumento de la selectividad (> 70%) a HMF en conversiones de fructosa de 80%. También se demostró que la conversión de fructosa en su proceso de deshidratación para tiempos de reacción más largos (hasta 200 minutos) produjo aumento de la selectividad hacia el HMF. En una relación 9:1 DHMTHF: agua, se observó un aumento de 7.5 veces en la velocidad inicial de la producción de HMF con relación al agua sola. Este sistema de reacción tándem muestra cómo enlazan dos reacciones pueden dar lugar a un proceso más eficiente y sostenible, debido a que la fracción del efluente del reactor se puede reciclar como disolvente para convertir la fructosa sin reaccionar y aprovechar el efecto promotor de la deshidratación de DHMTHF en fructosa. Sin embargo, el THF puede ser de importancia práctica debido a su bajo punto de ebullición, lo que permite una separación eficiente de HMF y/o de DHMTHF [17].

De acuerdo a toda la documentación y revisión de referencias realizadas en la evaluación estabilidad de los catalizadores modificados de alúmina y sintetizados por sol-gel, el control y aplicación de factores como: la temperatura de síntesis y modificación, el sistema de disolventes, y el grupo orgánico en el anclaje, para la síntesis del material y en la reacción del proceso, aportarán en este proyecto de investigación un mejor desempeño del catalizador, en un reactor continuo, tanto para la conversión de la fructosa como para la selectividad hacia

el HMF. Esperando obtener valores altos de estos indicadores que permitan competir con los reportados en investigaciones recientes y también sentar las bases para futuras investigaciones a otras escalas en procesos continuos, de lo cual actualmente se han reportado muy pocos estudios. Dando así auge al potenciamiento de este “gigante dormido”.

2.2. Bases Teóricas.

2.2.1. 5-Hidroximetilfurfural (HMF).

a. Características.

El 5-Hidroximetilfurfural es un compuesto orgánico derivado de la deshidratación de ciertos azúcares. Es altamente soluble en agua, de aspecto amarillento caramelo. La molécula está conformada por un anillo furánico (Figura 1), que contiene simultáneamente dos grupos funcionales, un aldehído y un grupo que caracteriza a los alcoholes (OH). Su fórmula condensada es $C_6H_6O_3$.

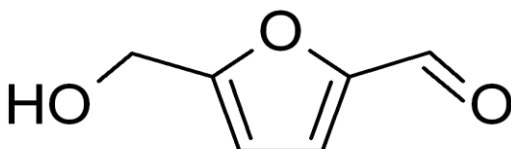


Figura 1. Molécula del 5-Hidroximetilfurfural

Sus propiedades físico-químicas se detallan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del 5-hidroxumetilfurfural [18].

Propiedad Físico-Química	Valor
Masa molar	126.11 g/mol
Temperatura de ebullición	114-116 °C (1 mm Hg)
Punto de fusión	28-34 °C (descomposición)

Densidad	1.243 g/cm ³
----------	-------------------------

b. Usos potenciales del HMF.

Debido a su estructura química única, el esfuerzo en la utilización de HMF como punto de partida para la síntesis de alternativas de reemplazo o sustitución directa funcionales a los productos químicos básicos actuales se derivaría de tres atributos moleculares. En primer lugar, HMF es un α, ω -molécula bifuncional con sustituyentes tanto en las posiciones 2 y 5, por lo que puede ser ya sea oxidado a un ácido dicarboxílico o reducido a un diol. Ambos se pueden utilizar para la síntesis de polímeros. En segundo lugar, HMF es un compuesto aromático relativamente insaturado y puede ser utilizado para alimentar las moléculas a través de hidrogenación. Por último, la estructura heterocíclica de furanos se puede encontrar en una variedad de moléculas biológicamente activas con aplicaciones farmacéuticas [18].

Por otro lado, mediante un proceso de hidrogenólisis, sobre un catalizador de Cu-Ru/C, y entre temperaturas que oscilan entre 220 °C y 240 °C el 5-Hidroximetilfurfural puede convertirse en el 2,5-Dimetilfurano, compuesto que tiene un potencial de convertirse en el biocombustible del futuro. La energía contenida en este biocombustible está alrededor de 31.5 MJ/L, similar a la energía contenida en la gasolina comercial que es de 35 MJ/L y un 40% superior a la energía contenida en el etanol que bordea los 23 MJ/L. Otro de los usos del 5-Hidroximetilfurfural consiste en la producción del ácido 2,5-furandicarboxílico, el cual se ha propuesto como un sustituto del ácido tereftálico en la producción de poliésteres [18].

2.2.2. Elementos que intervienen en la obtención del HMF.

a. La fructosa.

La fructosa, o levulosa, es una forma de azúcar encontrada en las frutas y en la miel. Es un monosacárido con la misma fórmula empírica que la glucosa, pero con diferente estructura. Es una cetohexosa (6 átomos de carbono). Su poder energético es de 4 kilocalorías por cada gramo. Su fórmula química es $C_6H_{12}O_6$. Las principales propiedades físico-químicas (Tabla 2) se detallan a continuación:

Tabla 2. Propiedades físico-químicas de la fructosa [18].

Propiedad físico-química	Valores
Masa molar	180.15
Temperatura de ignición	360 °C
Solubilidad en agua	790 g/L a 20 °C
Punto de fusión	100-110 °C (descomposición)
Densidad	1650 g/L a 20 °C
pH	5-6 (100 g/L, H ₂ O, 20 °C)

La fructosa (Figura 2) será el punto de partida para llevar a cabo la reacción de obtención del 5-hidroximetilfurfural, disolviéndola con fines de experimentación en una fase de tetrahidrofurano en agua.

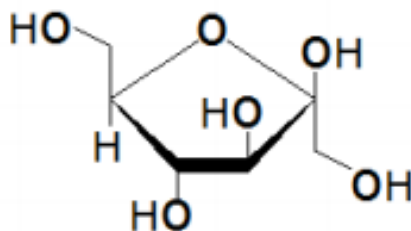


Figura 2. Molécula de fructosa

b. Catálisis ácida.

Se propone en esta investigación, un mecanismo de deshidratación de la fructosa catalizada por un ácido, para la formación del 5-hidroximetilfurfural. Un catalizador ácido aumenta la rapidez de la reacción al ceder un protón a un reactivo. Hay dos tipos de catálisis ácida: una catálisis ácida específica y una catálisis ácida general. En la catálisis ácida específica (Figura 3) el protón se transfiere al reactivo antes que transcurra el paso lento en la reacción, mientras que en la catálisis ácida general (Figura 4) el protón se transfiere al reactivo durante el paso lento de la reacción [18].

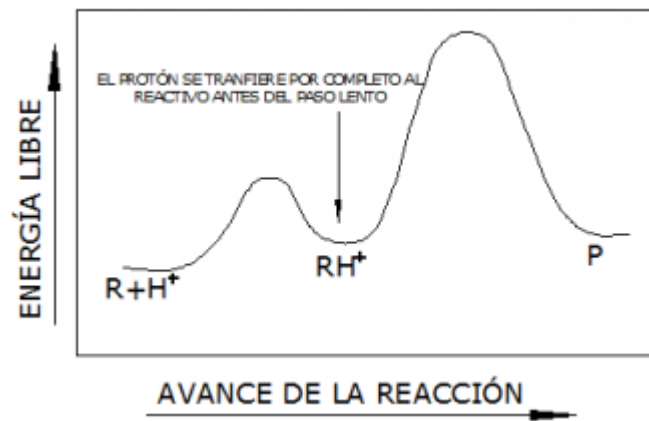


Figura 3. Catálisis ácida específica

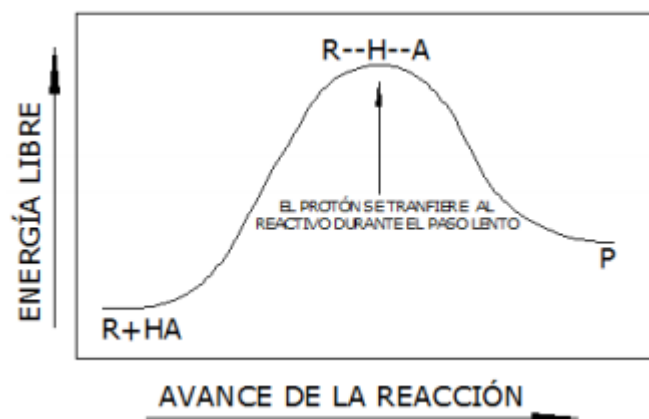


Figura 4. Catálisis ácida general

Tanto la catálisis ácida específica como la general aumentan la rapidez de la reacción en la misma forma donando un protón para facilitar ya sea la formación o la ruptura de enlaces. Los dos tipos de catálisis ácidas solo difieren en el grado con el que se transfiere el protón en el estado de transición del paso lento de la reacción. Un catalizador ácido específico debe ser un ácido suficientemente fuerte como para protonar totalmente al reactivo antes que comience el paso lento, mientras que un catalizador ácido general puede ser un ácido más débil porque solo transfiere en forma parcial un protón en el estado de transición del paso lento [18].

c. Reacción de deshidratación de la fructosa.

La reacción de deshidratación de la fructosa, se llevará a cabo en medio acuoso en presencia de un ácido fuerte para formar el 5-hidroxiacetilfurfural. Sin embargo, según lo expuesto anteriormente es necesario definir tentativamente un mecanismo de reacción que explique el fenómeno de deshidratación en presencia de un ácido fuerte. El primer paso de esta reacción (Figura 5) es la interacción de un protón donado por el ácido a la fructosa.

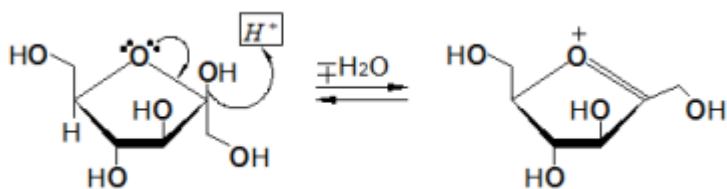


Figura 5. Acción del protón sobre la molécula de la fructosa [18]

Después de la formación de este compuesto intermedio ciclo furánico, se pueden obtener productos secundarios que no son de interés en esta reacción. El punto verdaderamente interesante se presenta en la acción de un grupo nucleofílico o básico (Figura 6) debido a la participación de compuestos que contienen un grupo halógeno como pueden ser cloruro de sodio, cloruro crómico o cromoso, después de cuya acción se forma un último intermediario antes de la producción del 5-hidroxiacetilfurfural.

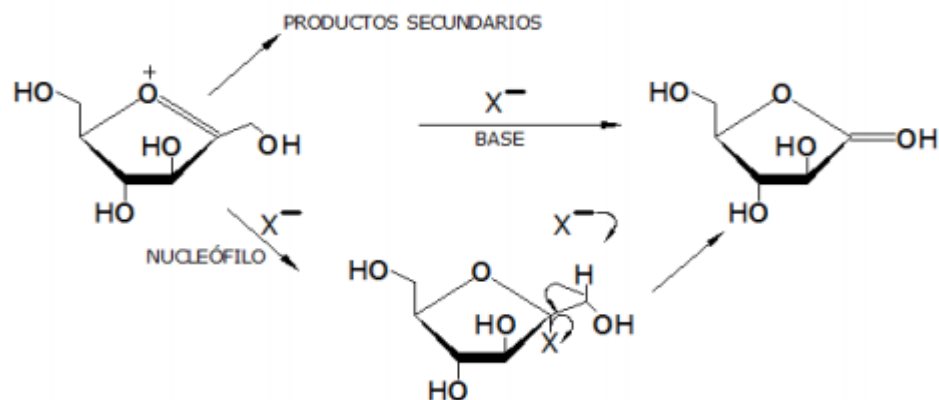


Figura 6. Acción de un nucleófilo y una base debido a la presencia de compuestos halogenados [18]

Finalmente, el último intermedio se transforma en el 5-hidroximetilfurfural (Figura 7), completándose de esa manera la totalidad de la reacción de deshidratación de la fructosa.

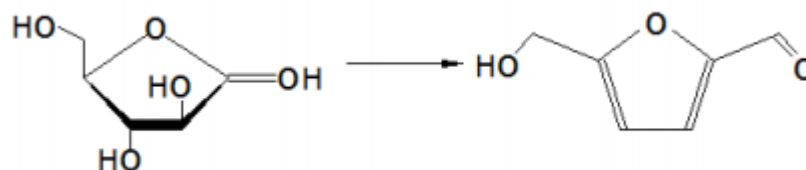


Figura 7. Etapa final de la reacción de deshidratación de la fructosa [18]

d. Consideraciones para la selección del solvente.

La eficiente producción de 5-hidroximetilfurfural requiere la minimización de reacciones secundarias no deseadas que involucran al reactante, a las reacciones intermedias y al producto. Múltiples sistemas de reacción han sido reportados para la producción de 5-hidroximetilfurfural usando diferentes solventes [19]. La deshidratación de la fructosa usando ácidos minerales es generalmente un proceso no selectivo (rendimientos <20%) debido a la degradación del 5-hidroximetilfurfural por reacciones de rehidratación formando ácido levulínico y ácido fórmico. Contrariamente, los solventes apróticos con alto punto de ebullición como el dimetil-sulfóxido suprimen las reacciones

secundarias no deseadas y generan altos rendimientos de 5-hidroximetilfurfural mayores al 90%. Sin embargo, la separación del 5-hidroximetilfurfural de inclusive trazas del disolvente es difícil y requiere una elevada cantidad de energía para su separación [19].

Los sistemas bifásicos en el cual un solvente orgánico inmiscible en agua es adicionado para extraer continuamente el 5-hidroximetilfurfural de la fase acuosa ofrece una importante ventaja en que el producto es separado del reactante y del medio de reacción, de este modo se protege contra las reacciones de degradación. Sin embargo, la mayoría de los solventes de extracción usados muestran un pobre reparto del 5-hidroximetilfurfural hacia la fase orgánica. Recientemente, se ha desarrollado una estrategia catalítica de producción del 5-hidroximetilfurfural con gran rendimiento a partir de soluciones concentradas de fructosa en un reactor bifásico por un incremento del reparto del 5-hidroximetilfurfural en la fase orgánica [19]. La fase acuosa reactiva en el reactor bifásico contiene un catalizador ácido y un azúcar, por su parte, la fase de extracción contiene un solvente orgánico parcialmente miscible (butanol, hexanol, etc). Algunos factores necesitan ser considerados en la apropiada selección de un solvente para extraer el 5-hidroximetilfurfural en un sistema que contenga una sal inorgánica.

En primer lugar, el proceso de producción del 5-hidroximetilfurfural en su conjunto ha sido evaluado en función de los pasos que se llevarán a cabo en el procesamiento para el cual el producto final va dirigido. Por ejemplo, para la síntesis de éteres a partir del 5-hidroximetilfurfural (derivados de la reacción de esterificación del 5-hidroximetilfurfural con alcoholes) para su aplicación como aditivos de combustibles, el uso de alcoholes primarios como solventes es ideal cuando se considera el procesamiento posterior del 5-hidroximetilfurfural. Similarmente, en términos de producción de alcanos de cadena larga para su uso como biocombustibles (por condensación aldólica) y extracción de 5-Hidroximetilfurfural con cetonas convertiría al solvente en un reactante en el

subsecuente paso de condensación aldólica. Para procesos que comprenden hidrogenólisis, como el del caso en estudio, seguida por destilación (producción del compuesto químico intermedio denominado 2,5-Dimetilfurano) es adecuado el uso de un solvente saturado con un bajo punto de ebullición como el tetrahidrofurano, para evitar la degradación del solvente y minimizar la energía gastada durante la destilación.

Adicionalmente, los solventes que pueden ser obtenidos directamente desde biomasa son sostenibles y son de fácil integración a un proceso de biorefinería. Actualmente, los principales solventes derivados de la biomasa son el etanol, isopropanol, n-butanol y acetona, por lo tanto, nuevas técnicas están siendo desarrolladas continuamente para sintetizar nuevos bio-solventes. Finalmente, otra consideración para la selección del solvente incluye la estabilidad química, lo que quiere decir que el solvente sea inerte respecto a los componentes del sistema [19].

2.2.3. Alúmina.

a. Generalidades de la alúmina.

El óxido de aluminio, también conocido comúnmente como alúmina, forma, múltiples polimorfos y especies hidratadas, tanto cristalinas como amorfas, cuyas propiedades y aplicaciones son muy diferentes entre sí. Las características estructurales de algunas de las formas cristalinas son de interés para comprender tanto sus propiedades como los métodos para su preparación [20]. La forma cristalina de la alúmina tiene fórmulas químicas Al_2O_3 , $AlO(OH)$ y $Al(OH)_3$ que corresponde con un distinto nivel de hidratación y cuyas fórmulas pueden también escribirse como $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ con $n = 0, 1$ y 3 respectivamente [21].

El término alúmina no sólo se refiere al compuesto, sino a dos series de hidróxidos de aluminio con diferente grado de cristalinidad y contenido de OH^- :

- El tri-hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) tiene tres formas cristalinas: gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), y nordstrandita ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$). Estas pueden obtenerse por síntesis de hidróxidos amorfos, bajo condiciones específicas de pH y temperatura.
- Los oxi-hidróxidos de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$ se conocen dos estructuras: la boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) y diáspora ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$). La boehmita es un importante precursor de la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La principal característica de la boehmita es un exceso de agua en sus enlaces. A partir de la deshidratación parcial del hidróxido de aluminio y del oxi-hidróxido (excepto diáspora) se obtienen la boehmita de gran cristalinidad y/o boehmita de baja cristalinidad (pseudoboehmita o boehmita microcristalina). La diferencia entre ellas, además del tamaño de cristal (boehmita de gran cristalinidad $> 500 \text{ \AA}$ y boehmita de baja cristalinidad $< 100 \text{ \AA}$) es la presencia de defectos y el contenido de agua en su estructura debido al tamaño del cristal.

Estos hidróxidos de aluminio son utilizados en muchas aplicaciones industriales tales como: soportes para catalizador, cerámicos y adsorbentes, por ello, su producción es de gran interés. Por su parte, el óxido de aluminio se puede obtener por la deshidratación térmica del tri-hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) u oxi-hidróxidos de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$, en un intervalo de temperatura de los 400 a 1100 °C. Durante el proceso de deshidratación se pueden formar diferentes transiciones de la alúmina (Figura 8), las cuales se identifican como: alfa (α), chi (χ), eta (η), delta (δ), kappa (κ), theta (θ) y gamma (γ). La naturaleza del producto obtenido durante la deshidratación depende de la temperatura y del tipo de hidróxido usado como precursor (gibbsita, diáspora, bayerita y boehmita) [22].

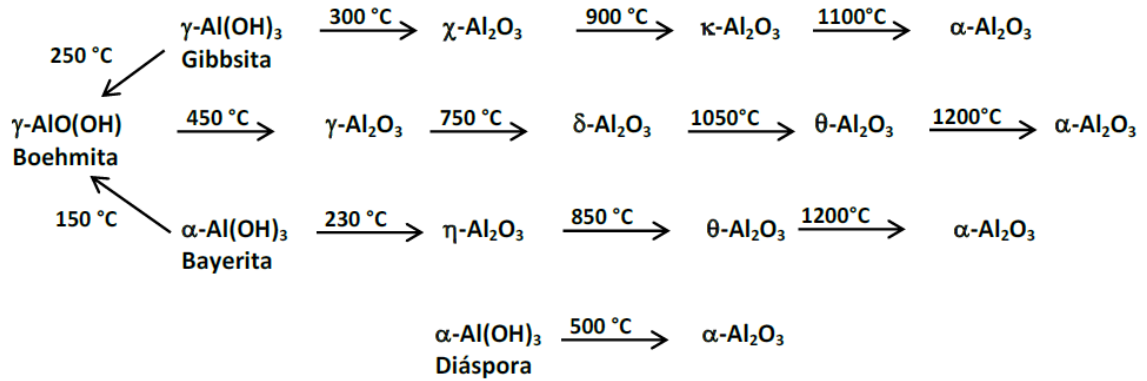


Figura 8. Fases Cristalinas de la alúmina

Todas las alúminas de transición se basan en un empaquetamiento compacto de aniones O^{2-} en la red con Al^{3+} en sitios octaédricos y tetraédricos (Figura 9). Las alúminas $\chi-Al_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$, y $\gamma-Al_2O_3$, presentan un empaquetamiento cúbico cerrado, mientras que $\kappa-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, y $\delta-Al_2O_3$ presentan un empaquetamiento hexagonal compacto. Las estructuras del cristal de las alúminas de transición son: γ (espinela cúbica), δ (ortorrómbica) y θ (monoclínica) todas ellas parte del mismo empaquetamiento cúbico cerrado de oxígenos en la red y difiere en la distribución de los cationes aluminio entre sitios octaédricos y tetraédricos. La γ -alúmina tiene una estructura tipo espinela ($MgAl_2O_4$), tiene capa de iones O^{2-} en un arreglo cúbico compacto y capas de iones Al^{3+} algunas veces en coordinación tetraédrica y otras octaédricas con los oxígenos que presentan un empaquetamiento cúbico cerrado [23].

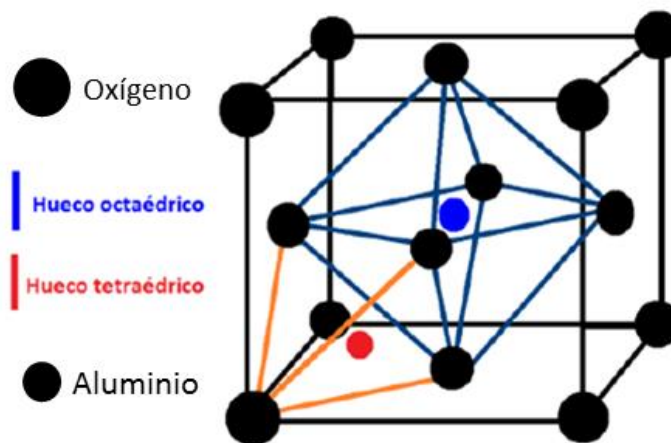


Figura 9. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina

b. Naturaleza de la superficie de la alúmina.

La deshidratación parcial del hidróxido de aluminio permite la obtención de la alúmina. Durante el tratamiento térmico ocurre una pérdida de peso debido a la desorción física del agua ligada o condensada en los grupos hidroxilos dejando expuesto el ion Al^{+3} , que debido a su deficiencia electrónica se comporta como un sitio ácido de Lewis. Sin embargo, algunos grupos hidroxilos permanecen en la superficie durante el tratamiento térmico y actúan como donadores de protones, generando el carácter ácido de Brönsted (Figura 10), de cuya concentración dependen las propiedades catalíticas de la alúmina [24].

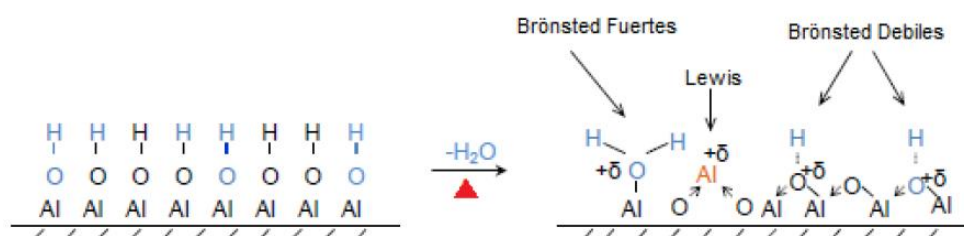


Figura 10. Sitios ácidos de Lewis y de Brönsted de la alúmina

El proceso de deshidratación del hidróxido de aluminio u oxi-hidróxido no ocurren a la misma temperatura, si no que se produce en forma progresiva en un intervalo de temperaturas. La reactividad en estado sólido tiene características muy distintas a la que ocurre en disolución (Figura 11). Las moléculas en una disolución se comportan primordialmente de forma independiente, ya que están muy alejadas entre sí, y además todas están sometidas a un entorno idéntico, al menos en una media temporal. En un sólido, los grupos funcionales pueden tener una reactividad muy distinta en función de su localización en la superficie, arista o interior del sólido, y estas diferencias se acentúan en los sólidos amorfos por su estructura irregular [25]. La proximidad mutua de los grupos funcionales hace que la transformación de algunos de ellos pueda afectar a la reactividad de aquellos que están cercanos. Por otra parte, una reacción incompleta en un sólido puede generar un sólido de composición no estequiométrica en lugar de una mezcla de productos. Por ello, el nivel de hidratación de un óxido de aluminio

($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n = 0$ a 3) y sus características estructurales pueden ser muy variables en función del método de su tratamiento, de su exposición a la humedad del aire y de otros factores.

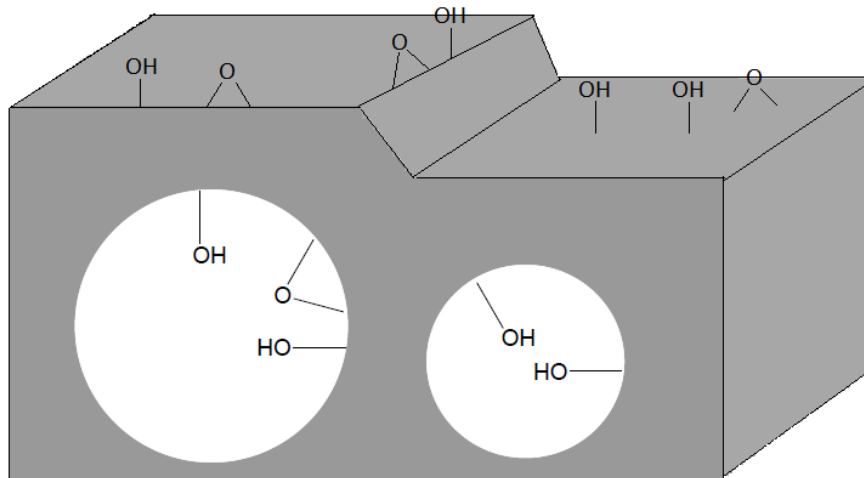


Figura 11. Localización de grupos hidroxilos. Los grupos hidroxilos tienen entornos químicos y, por lo tanto, reactividad diferente

c. La alúmina como soporte y catalizador.

Los soportes son la base estructural de los catalizadores. Las características más importantes de un soporte son la porosidad y la permeabilidad, ya que éstos influyen en que se lleven a cabo fenómenos de transferencia de masa entre el soporte y la sustancia a depositar de una forma adecuada. Entre los soportes empleados en catálisis heterogénea, la alúmina es la más ampliamente usada, debido a que cuenta con las características texturales adecuadas para el funcionamiento de un proceso catalítico, tales como: disponer de gran área superficial y altamente porosa, el volumen del poro permite el acceso a reactivos y productos, buena estabilidad estructural, puede prepararse con una amplia gama de sustancias como los alcóxidos, además de su bajo costo [26]. La alúmina, como soporte catalítico, permite la dispersión de varios tipos de fases activas tales como óxidos de metales de transición, óxidos de metales nobles, grupos inorgánicos y grupos orgánicos [27].

La alúmina como catalizador permite que la reacción se lleve a cabo por un mecanismo alternativo con menor energía de activación que en un proceso no catalizado, facilitando así la formación de compuestos e incrementando los beneficios dentro de un proceso. La actividad de la alúmina como catalizador, en parte depende de la extensión de su área superficial, por consiguiente, la alúmina siempre es porosa [28]. Las reacciones en los catalizadores de alúmina tienen lugar en los centros activos (ácidos o básicos). En los catalizadores ácidos estos centros activos actúan como donadores o receptores de protones y en los básicos pueden actuar como receptor de hidrógeno [29].

d. Método de síntesis “Sol-Gel”.

Existen diversos métodos para obtener alúmina. Algunos métodos son más complejos que otros. Entre los métodos más empleados está la precipitación, coprecipitación, condensación, tratamiento hidrotérmico y sol-gel. La síntesis por el método de sol-gel ocurre en soluciones a bajas temperaturas. El término de sol gel se usa con el fin de describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis (o hidroxilación) y condensación de precursores de moléculas sintéticas [30].

Las etapas de método sol-gel son las siguientes:

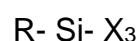
- Hidrólisis: El proceso inicia con una mezcla de alcóxidos metálicos y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada, se usan generalmente ácidos o bases para acelerar la reacción.
- Polimerización: Reacciones de condensación que ocurren entre moléculas adyacentes en las cuales H_2O y ROH son eliminados y se forman enlaces metal-oxígeno. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del sol.

- Gelación: Las cadenas de polímeros se unen para formar redes en 3 dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve rígido, característica de un gel. El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. Formación de fase continua, compuesta por una matriz porosa, la cual retiene mecánicamente al solvente (agua) en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie. La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol a través de reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puente de hidrógeno y fuerza de atracción como de Van Der Waals y dipolo-dipolo.
- Secado: El agua y alcohol son removidos del sistema a temperatura moderadas (<100 °C) dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún contenido residual de orgánicos.
- Deshidratación: Se calcina a temperaturas entre 400-800°C, para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, permitiendo obtener un óxido metálico cristalino con una microporosidad aproximada del 20 al 30%.
- Densificación: Temperaturas típicas alrededor de los 1000 °C ocasionando la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso.

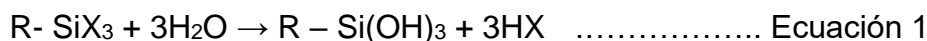
e. Método de modificación “Injerto (grafting en inglés)”.

La modificación de un catalizador se hace con la intención de mejorar su actividad catalítica. Se realiza incorporando grupos funcionales u óxidos de metales durante la síntesis, mediante un tratamiento previo al soporte y/o un tratamiento posterior.

Las reacciones de injerto (funcionalización) se realizan generando primero sitios activos (radicales) en la superficie y luego permitiendo que éstos sirvan para injertar el grupo deseado. Este método es ampliamente utilizado debido a que es una forma simple de funcionalizar [31]. Mediante este tipo de reacción química, el grupo funcional injertado (agente modificador) queda unido por un enlace covalente a la superficie del soporte (grupos OH). Los agentes modificadores más usados son los silanos, cuya fórmula general muestra dos clases de funcionalidad, como se muestra a continuación [32].



Por un lado, la X representa grupos hidrolizables, generalmente grupos cloro, etoxi o metoxi (alcoxi). Luego de su hidrólisis, se forma un grupo silanol reactivo, como se puede notar en la Ecuación 1, que puede reaccionar con los grupos hidroxilo sobre la superficie de la alúmina.



Por otro lado, el grupo R representa un grupo orgánico no hidrolizable que puede tener una variedad de funcionalidades. Para este trabajo, un grupo sulfónico se va hacer reaccionar con el grupo orgánico R para unirse. Es decir, que debido al carácter multifuncional de los agentes modificantes reacciona en un extremo de la molécula con la superficie de la alúmina y en el otro extremo reacciona con el precursor del grupo sulfónico.

2.2.4. Reactores.

a. Reactores continuos catalíticos.

Los tres tipos principales de reactores con una fase fluida y una sólida que sirve de catalizador son: los reactores de lecho fijo, los de lecho móvil y los de lecho fluidizado [33].

- Reactores de lecho fijo. El catalizador bajo la forma de partículas, (esferas o cilindros) en las que la dimensión varía de 0.1 a 1 cm está mantenido fijo en el interior de uno o varios tubos que constituyen la envoltura del reactor. Si el intercambio de calor lo exige, se pueden tener varios tubos en paralelo y de esta manera el reactor podrá ser del tipo isotérmico, pero lo más usual es que la temperatura sea favorable a la reacción, como en el caso del reactor empleado para la formación de amoníaco.
- Reactores de lecho móvil. Como su nombre lo indica, este tipo de reactores posee un lecho de catalizador en movimiento; el catalizador circula bajo el efecto de la gravedad, de arriba abajo. El fluido circula en corriente paralela o en contracorriente. Fácilmente se comprende las ventajas que pueden resultar de tal disposición: Facilidad de regeneración del catalizador en un reactor concebido únicamente para esta operación. Fácil sustitución del catalizador durante la marcha de la unidad. Control más flexible de la temperatura, pudiéndose calentar o enfriar el catalizador antes de su introducción al reactor. Sin embargo, estas ventajas se ven contrastantes por las complicaciones necesarias para hacer circular el catalizador, el catalizador debe poseer buenas propiedades mecánicas y, en particular, una gran resistencia al desgaste.
- Reactor de lecho fluidizado. La técnica de lecho, llevadas al extremo, posee las ventajas del lecho móvil; también su desarrollo se ha efectuado rápidamente y, actualmente, se cuentan numerosos procesos que se benefician de estas ventajas. Este reactor se emplea en determinadas reacciones catalizadas por sólidos y quizá el ejemplo mejor conocido sea el más antiguo: el craqueo catalítico de hidrocarburos. La técnica de fluidización ha sido también aplicada con éxito a ciertas reacciones en que un gas reaccione con un sólido para formar un segundo producto sólido o gaseoso. En todos estos casos la materia sólida en forma de partículas finas se encuentra en un recipiente cilíndrico vertical. La corriente del fluido

asciende a través de las partículas a una velocidad suficientemente grande para suspenderlas, pero insuficientemente para arrastrarlas fuera de la zona de fluidización. En este estado el lecho de partículas se asemeja a una ebullición; pueden verse estallar burbujas del fluido ascendente (generalmente un gas) en la parte superior de la superficie.

La justificación en el uso del reactor seleccionado, es de acuerdo a lo mencionado por De la Peña Manrique *et al.* (1987), quienes muestran en la Tabla 2 la selección del tipo de reactor dependiendo de su aplicación, de la cual se puede notar que, para llevar a cabo reacciones catalizadas en fase líquida, donde el tipo de contacto ocurre entre fases líquido-sólido para el tratamiento de la biomasa (deshidratación de fructosa), entonces es recomendable emplear un reactor de lecho fluidizado.

Tabla 2. Tipos de reactores catalíticos de acuerdo a la aplicación [34].

Clase de reacción	Tipo de reactor	Aplicaciones
Catalizadas: Fase líquida, líquido-sólido	Reactor tipo trickle bed	Desulfuración y refinado de productos petrolíferos, hidrocraqueo, hidrogenaciones, hidratación de propeno, etc.
	De burbujeo (catalizador suspendido o en lecho fijo)	Aminación de alcoholes, desproporciónación de tolueno, hidrogenaciones, hidrosulfuración, hidrólisis de grasas.
	De lecho fluidizado	Hidrocraqueo, desulfuración de fracciones pesadas, deshidratación de biomasa.

Por ser interés de estudio en esta investigación el reactor de lecho fluidizado, se hará énfasis en este tipo de reactor, con la finalidad de abarcar más en conocimiento sobre el mismo.

b. Reactor de lecho fluidizado [35].

Son reactores continuos fluido-sólido donde un lecho de partículas encerradas en un cilindro vertical es fluidizado por una corriente líquida o gaseosa ascendente (Figura 12), con una velocidad suficiente (superior a la de sedimentación) para mantenerlas suspendidas y en movimiento, sin llegar su arrastre neumático fuera de la zona de fluidización. La fase sólida (reactivo o catalizador) puede fluir y extraerse continuamente a través de un rebosadero para su recirculación y/o regeneración. Se usan principalmente en reacciones catalizadas por sólidos (ej. craqueo de hidrocarburos), o reacciones sólido-gas (tostación de sulfuros, etc.).

Sus principales ventajas derivan del movimiento rápido y desordenado de la mezcla, que logran una uniformidad de la temperatura, evitando aparición de las zonas calientes como suele ocurrir en los lechos fijos. Por otro lado, facilitan la regeneración continua de los catalizadores, cuando pierden su eficacia o sufren deposiciones (ej. carbonosas del craqueo), mientras que en reactores de lecho fijo son necesarios tanques de reserva para su renovación periódica.

Como inconvenientes, la dificultad de eliminar calor sin interferir en la fluidización (una posible solución es introducir un fluido diluyente con la alimentación, aunque esto disminuye la velocidad de reacción). A veces se produce una pulverización progresiva de la fase sólida, con pérdida de lecho por arrastre de polvo. El cambio de escala presenta dificultades, por lo que suelen utilizarse a pequeñas escalas.

El diseño no tiene en general un modelo teórico de cálculo válido como los tubulares o de tanque agitado, por lo que deben basarse de forma realista en experimentos para desarrollar un modelo a un caso específico de diseño, debido a que ninguno de los dos modelos ideales es aplicable rigurosamente, ya que presenta un comportamiento intermedio entre ambos:

- No es un modelo de flujo de pistón, pues existe un cierto grado de retromezcla debido a la agitación del sólido suspendido.
- Tampoco es de mezcla perfecta, pues esta no llega a producirse en toda su extensión.

Otras complicaciones derivan de la formación de burbujas en lechos fluidizados, aunque existen diseños para evitar las zonas muertas: aumentos directos de la sección o piezas (para disminuir la velocidad del gas, con aumento de la conversión hasta un 10%), tubos horizontales u otros obstáculos (rompedores de burbujas), etc.

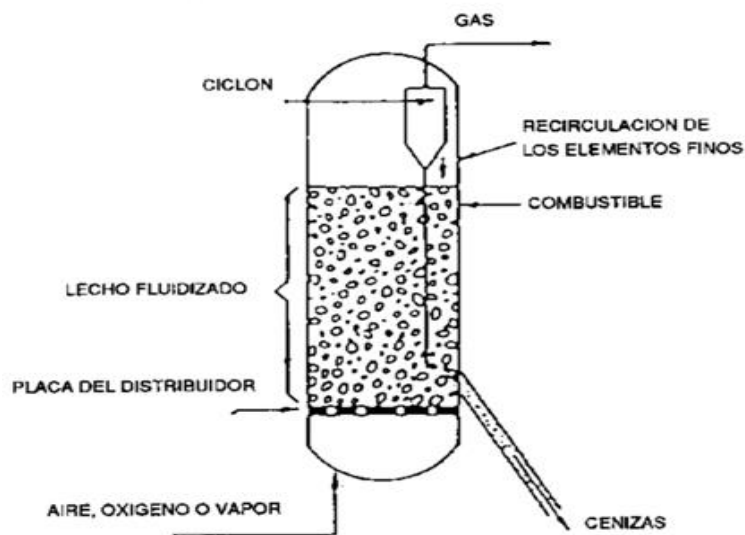
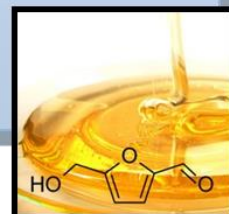


Figura 12. Reactor de Lecho Fluidizado [35]

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA



3.1. Descripción de las Fases de la Investigación.

Como se puede observar en el esquema de la Figura 13, la investigación está dividida en cuatro fases, la primera está relacionada con la descripción del proceso de síntesis de γ -alúmina; la segunda con los procesos de obtención de alúminas modificadas con grupos ácidos orgánicos, la tercera con el procedimiento para el proceso de deshidratación catalítica de la fructosa en un reactor continuo, y por último, las diferentes técnicas analíticas empleadas para las caracterizaciones de los catalizadores. En cada una de estas secciones se indican los reactivos, material, condiciones de método de síntesis, de caracterización y de las pruebas de aplicación de cada material para la evaluación de su desempeño catalítico, según corresponda.

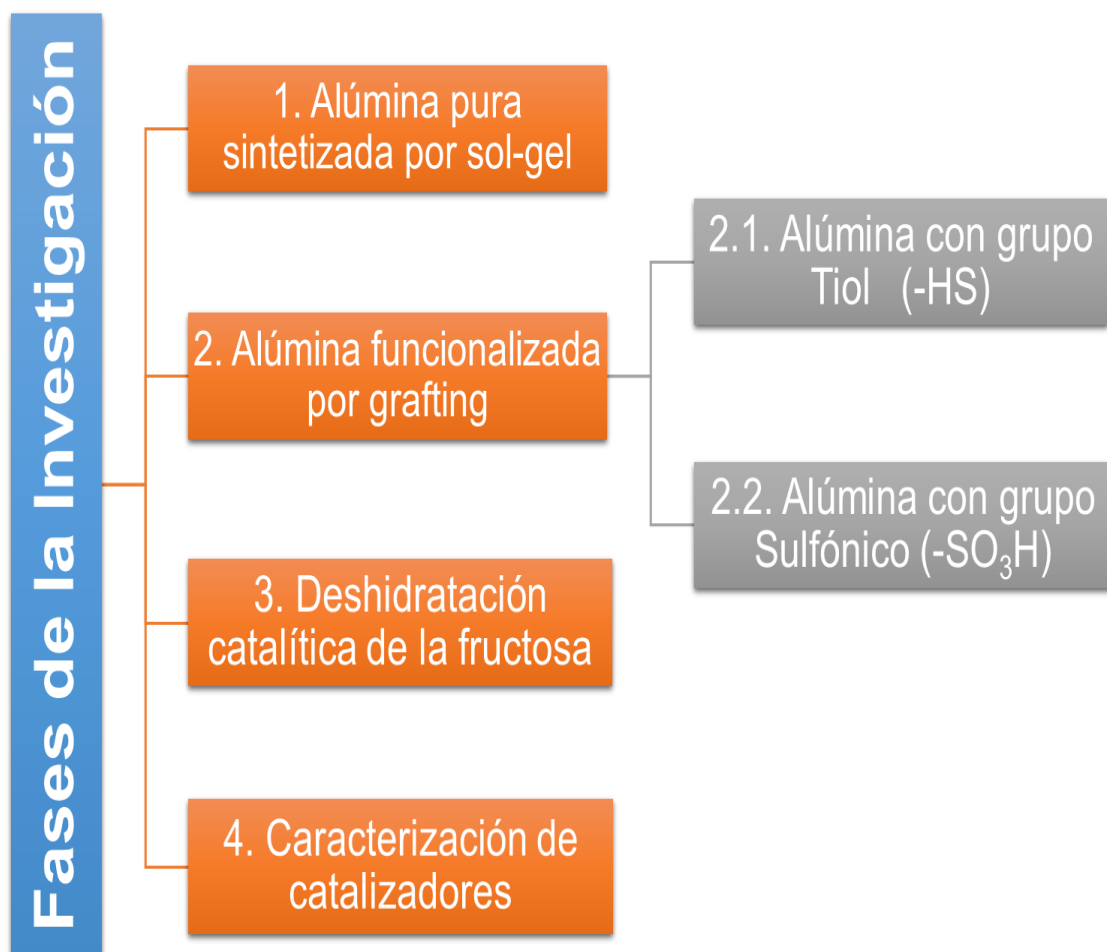


Figura 13. Fases de la Investigación

3.2.1. FASE I: Síntesis de alúmina pura por el método de sol-gel.

Para la síntesis de alúmina por sol-gel (etiquetado como AS), en un matraz de tres bocas se agregó el alcohol, que para efectos experimentales se trabajó por separado, una síntesis con etanol (130 mL, EtOH, 99.9%, Aldrich) y otra con 2-butanol (210 mL, 2-ButOH, 99.8%, Aldrich). La cual, se llevó cada una a la temperatura cerca de ebullición del alcohol, entre 80 y 85 °C (para el caso del etanol) y entre 90 y 95 °C (para el caso del 2-butanol). Luego, se adicionó 9.5 mL de tri-sec-butóxido de aluminio (ATB, 97%, Aldrich) y se mantuvo en agitación de mezclado homogéneo y reflujo durante 2 horas. Posteriormente, se llevó el sistema a temperatura ambiente de forma espontánea y se adicionó 0.6 mL de agua desionizada agitándose, hasta ver un mezclado homogéneo, durante 2 horas para obtener un gel transparente. Luego éste fue dejado 24 horas en añejamiento a temperatura ambiente. El gel formado fue secado a 110 °C por 24 horas. Finalmente, el xerogel obtenido fue calcinado a 500 °C por 6 horas (ver rampa de calcinación en la Figura 60). Las relaciones molares fueron las siguientes: Alcohol/ATB (60:1), H₂O/ATB (1:1) [2, 7]. Dicho proceso se puede observar mejor en el esquema de la Figura 14.

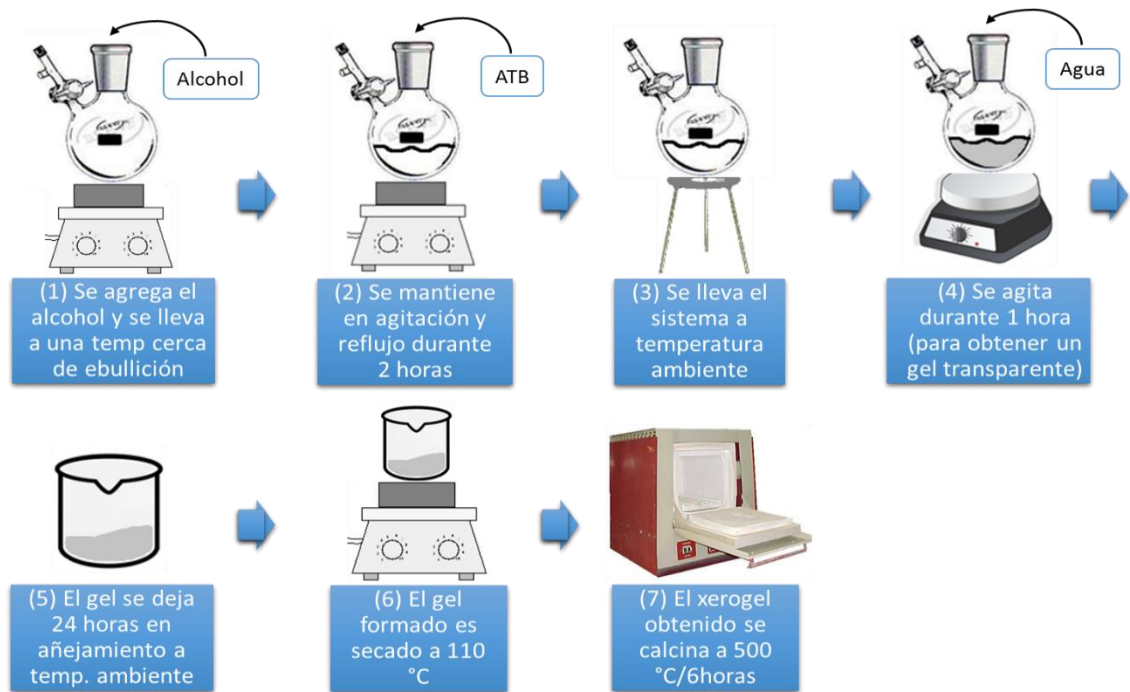


Figura 14. Pasos de la síntesis de alúmina pura por el método de sol-gel

3.2.2. FASE II: Modificación de la alúmina sintética con grupos orgánicos.

a. Funcionalización de alúmina con grupo tiol, método de injerto o grafting.

1.5 g de la alúmina sintetizada (AS) fueron agregadas en 50 mL de tolueno (99.8%, Aldrich); posteriormente 0.9 mL (4.85 mmol) de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS, 95%, Aldrich) fueron adicionados y la mezcla fue mantenida en agitación con reflujo durante 36 h. La mezcla se filtró, y el sólido obtenido se lavó 3 veces con 15 mL de etanol (99.6%, DEQ) para remover material fisisorbido [2, 7]. Finalmente, se secó a 200 °C en una mufla (marca LAB LINE, modelo 360B-5) durante 12 h. La alúmina sintetizada funcionalizada se etiquetó como ASF. Dicho proceso se puede visualizar mejor en el esquema de la Figura 15.

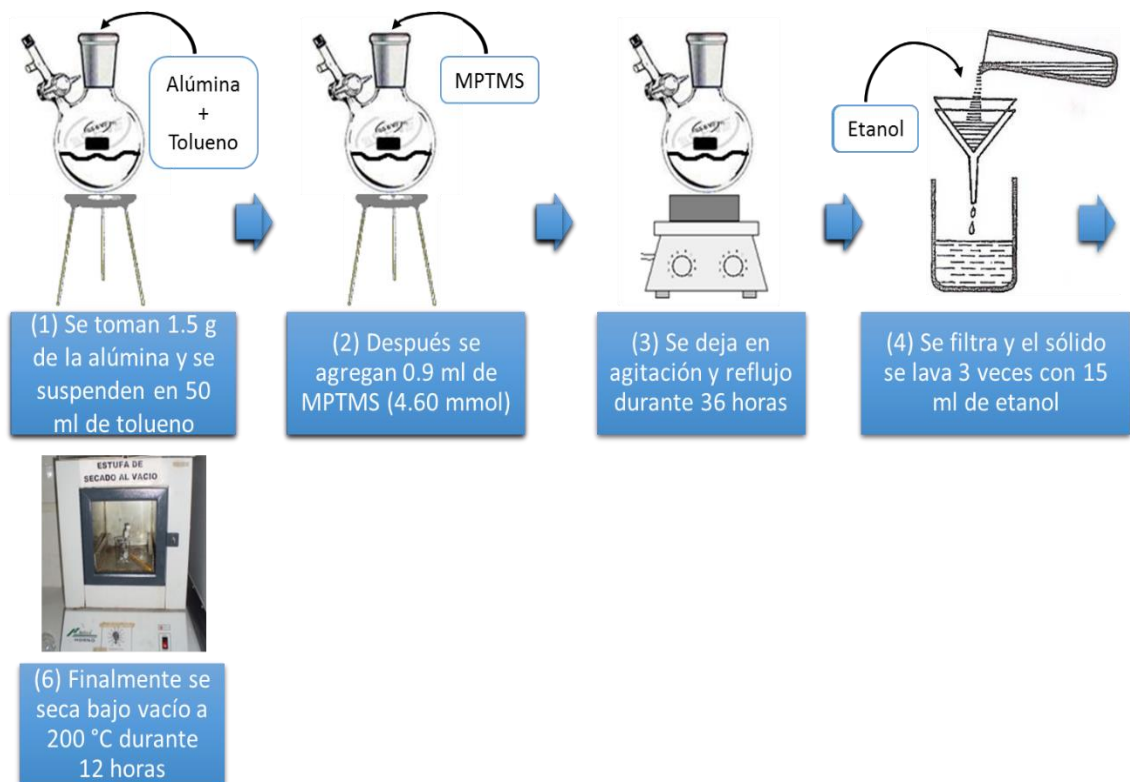


Figura 15. Pasos de la funcionalización de la alúmina con el grupo tiol por el método de grafting

b. Bi-funcionalización de alúmina con grupo sulfónico, método de injerto o grafting.

La incorporación del grupo sulfónico se llevó bajo condiciones de un flujo de N_2 en un matraz de tres bocas previamente enfriado a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se agregaron 25 mL de tetrahidrofurano (THF, 99.9%, Aldrich) y 1 g del catalizador funcionalizado anteriormente (ASF). Por otra parte, se preparó una suspensión de NaH (60 % disperso en aceite mineral, Aldrich) en THF (400 mg/15 mL) y ésta fue agregada lentamente al matraz. Se dejó reposar 30 min, y después se agregaron 1.3 mL (14.82 mmol) de 1, 3 propanosultona ($\geq 99\%$, Aldrich) y se dejó en agitación, hasta observar un mezclado homogéneo, cerca de 18 h, mientras el matraz alcanzaba la temperatura ambiente. La reacción se detuvo con 50 mL de agua desionizada. Posteriormente se filtró, el sólido recolectado fue lavado tres veces con 25 mL de hexano (95%, Aldrich) y 25 mL de etil acetato (99.9%, Aldrich), después se lavó con 25 mL de HCl 0.5 M etereal y 75 mL de metanol ($\geq 99.9\%$, Aldrich). El HCl etereal 0.5 M consistió en agregar 4.9 g de HCl (37%, CTR), 2.03 mL de metanol (99.97% J.T. Baker) y se aforó a 100 mL con éter etílico (99.99%, CTR) [2, 7]. Finalmente, el sólido fue secado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en una mufla durante 12 h. El catalizador bifuncionalizado fue identificado como ASB. Dicho proceso se puede ver mejor en el esquema de la Figura 16.

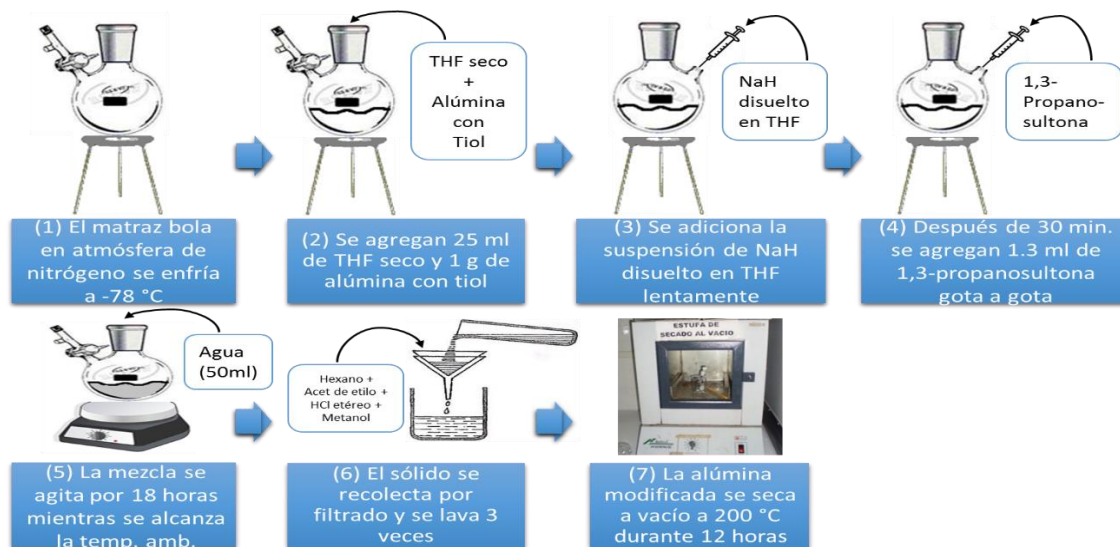


Figura 16. Pasos de la bifuncionalización de la alúmina con el grupo sulfónico por el método de grafting

3.2.3. Fase III: Caracterización de alúminas sintéticas y modificadas.

a. Difracción de Rayos X (XRD).

La caracterización por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo para determinar la fase cristalina del material sintetizado. Para esto se empleó un equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012. El equipo fue operado con una corriente de aceleración de 25 mA, un voltaje de aceleración de 35 kV, una fuente de radiación correspondiente al $k\text{-}\alpha$ del cobre de 1.5418 nm (longitud de onda.). Las condiciones a las que se corrieron las pruebas fueron: escala dos Teta (2θ), empezando en 5° y finalizando en 90° , tamaño de paso 0.020° y tiempo de paso 4 segundos, temperatura 25°C . El equipo está acoplado a una computadora de escritorio donde se grafican los espectros de la corrida en un difractograma a través de un software computacional llamado "Commander" y son analizados en un software computacional llamado "EVA". La identificación de los picos en los difractogramas se hizo utilizando fichas del JCDPS estandarizadas.

b. Espectroscopia Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).

La identificación de los grupos funcionales en los catalizadores de alúmina modificada (ASF y ASB) y de los productos de reacción obtenidos para evidenciar la formación de HMF, se llevaron a cabo por espectroscopia de FTIR. Los análisis se realizaron haciendo un barrido sobre los polvos y líquidos de 500 a 4000 cm^{-1} por reflectancia utilizando una celda de ATR con 32 exploraciones y una resolución de 4 cm^{-1} . Los polvos fueron precalentados a 110°C por 12 horas antes de ser caracterizados. El material empleado como referencia para el caso de los polvos fue alúmina comercial (CATALOX® SBa-200 Sasol) y para los líquidos mezcla de estándares de los productos de reacción (TAF y HMF). El equipo empleado fue de marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum One.

c. Análisis térmicos.

Los análisis térmicos se realizaron con la finalidad de descubrir los eventos térmicos que tienen lugar durante el proceso de cristalización de los xerogeles hasta su conversión en γ -alúmina en la AS. El análisis fue realizado en un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) marca Perkin Elmer modelo Sapphire; las condiciones de los experimentos fue una rampa de 25 a 650 °C con una rampa de 10 °C/min, con una cantidad de muestra de 10 mg colocada en un recipiente de platino y expuesto a atmósfera de aire extraseco con un flujo de 100 mL/min. De igual forma, los xerogeles fueron analizados en un equipo de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA por sus siglas en inglés) marca TA instruments, modelo SDT 2960, serie 2960-172; las condiciones de la rampa fueron 5°C/min a 700°C, en una atmósfera de aire extraseco 100 mL/min.

d. Fisisorción de Nitrógeno.

El análisis superficial y de textura tiene como finalidad determinar las propiedades físicas de los catalizadores de: alúmina comercial (etiquetado como AC), AS, ASF y ASB. La fisisorción de nitrógeno nos da resultados de áreas superficiales, volumen de poro y distribución del tamaño de poro en el catalizador. El proceso de fisisorción se produce por la presencia de fuerzas de atracción de Van der Waals entre un adsorbato (un gas, en este caso nitrógeno) y un adsorbente (un sólido, en este caso el catalizador). Las muestras fueron analizadas en un equipo AUTOSORB-1 de Quantachrome Automated Gas Sorption System Report. Previo al procedimiento experimental, se limpió la superficie del sólido (5 mg), desgasificándola a 153°C durante 24 horas, obteniendo las isotermas de N₂ a 77 K. Con éste análisis se determinó el área superficial (método BET), diámetro de poro y volumen de poro (método BJH) y distribución de los tamaños de poro de los catalizadores objeto de estudio. Todo esto fue realizado mediante el software computacional NovaWin2- Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments.

e. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El análisis por microscopía electrónica de barrido fue empleado para estudiar la micro-estructura y la morfología de las fases presentes en los catalizadores sintetizados por sol-gel y luego modificados por grafting con los grupos orgánicos. Para la caracterización de los catalizadores AC, AS y ASB el tamaño de los polvos a analizar oscilaban entre 250 μm a 425 μm . La morfología en la superficie de las diferentes muestras fue estudiada por medio de un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova Nano SEM200, operado a un voltaje de aceleración de hasta 20 kV con una resolución de 5 μm . Los estudios de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer), fueron llevados a cabo en un equipo acoplado marca EDAX GENESIS XM4, colocadas sobre una cinta de carbono, con el fin de obtener la composición elemental de los catalizadores.

f. Desorción a Temperatura Programada (TPD-NH₃).

Mediante la desorción a temperatura programada con amoníaco se pretendió estudiar y estimar mediante intervalos de temperaturas la ubicación de los sitios ácidos débiles, medios y fuertes contenidos en el material sintetizado (AS), modificado (ASB) y poderlo comparar con el comercial (AC), para de esta manera explicar cuál catalizador puede presentar mejor actividad de acuerdo a los sitios ácidos ubicados en un intervalo de temperatura operativo. El método consistió en tomar muestras de 100 mg de cada catalizador para cada corrida y se colocaron en un tubo de cuarzo en forma de U que se acopló a un horno. La primera parte del método consistió en una desgasificación que se hizo con un flujo de helio a 40 mL/min hasta los 500 °C con una rampa de 10 °C/min por una hora. Cabe mencionar que para la ASB la temperatura de desgasificación fue hasta los 200 °C para que no ocurriera pérdida o degradación de los grupos anclados. Luego siguió una adsorción con un flujo de 5% amoníaco / 95% helio a 40 mL/min que se llevó a cabo a una temperatura de 100 °C durante una hora y por último una desorción de amoníaco con flujo de helio a 40 mL/min hasta la

temperatura de 550 °C con una rampa de 5 °C/min. La señal de amoníaco desorbida fue monitoreada en línea mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Para el caso de la ASB se hicieron dos pruebas en TPD, una con adsorción-desorción de amoníaco y la otra sin ella, con la finalidad de apreciar la diferencia entre el amoníaco y los grupos funcionales anclados durante la etapa de desorción. El equipo empleado para éste análisis fue uno de marca Altamira Instruments modelo AMI 90 (Altamira Instruments Inc, Pittsburgh, PA, USA).

g. Análisis Elemental.

El análisis elemental se realizó con la finalidad de determinar la concentración de azufre en el catalizador de alúmina modificado ASF y ASB, y así evidenciar la estabilidad del mismo, esto se hizo antes y después de la reacción (catalizador fresco y usado de ASB) para asegurar que no hubiera arrastre de los grupos funcionales anclados. El análisis se realizó con 100 mg de muestra mediante la técnica de análisis de combustión y detección de infrarrojos en un analizador de carbono y azufre marca ELTRA modelo: CS-2000, en COMIMSA (Corporación Mexicana de Investigación en Materiales SA de CV).

3.2.4. Fase IV: Deshidratación catalítica de la fructosa en un reactor continuo.

a. Descripción general del proceso de reacción.

La reacción se llevó a cabo a las condiciones reportadas en el trabajo de Tucker *et al.* (2012), del grupo de Dumesic, quienes han reportado la más alta conversión de fructosa y selectividad hacia el HMF en procesos continuos [9]. El Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) se muestra en la Figura 17. La reacción se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fluidizado de acero inoxidable 316 cédula 10 de 1/4" de diámetro (Hoke), conectado con filtros de 0.5 micrones (Swagelok) en los extremos para impedir el arrastre del catalizador en el sistema. En el reactor, fueron colocados 500 mg de catalizador (ASB) y calentado con un

horno eléctrico (marca SASABE, modelo Fusion 8/9) a las temperaturas de 60, 70, 80 y 90 °C (rangos de temperaturas de reacción escogido, ya que a los 95 °C comienza a ebullición el sistema TAF: THF-Agua-Fruktosa-Alúmina), en las cuales se realizaron las pruebas en estado estacionario para la determinación de conversión y selectividad. La solución de fructosa utilizada en esta sección consistió en disolver 2% en peso de fructosa (>99%, Aldrich) en una mezcla de tetrahidrofurano (THF, 99.9%, Aldrich) y agua nanopura (tipo I, PURELAB CLASSIC, marca Elga, modelo Classic UVF) en una relación 4:1 p/p (Sistema de solventes TAF: THF-Agua-Fruktosa). La solución de fructosa fue alimentada al reactor de lecho fluidizado utilizando una bomba HPLC (M1-Class, marca Chrom Tech, modelo 10ML SS SF NPD DRS FB-10), con un flujo volumétrico de 6 mL/min y un tiempo de contacto con el lecho del catalizador de 0.1 min-g-mL⁻¹. Después del proceso, el producto obtenido fue alimentado a un baño de enfriamiento con el fin de evitar la ebullición de la mezcla. Cabe mencionar, que todo esto se llevó a cabo en condiciones de presión y temperatura atmosférica.

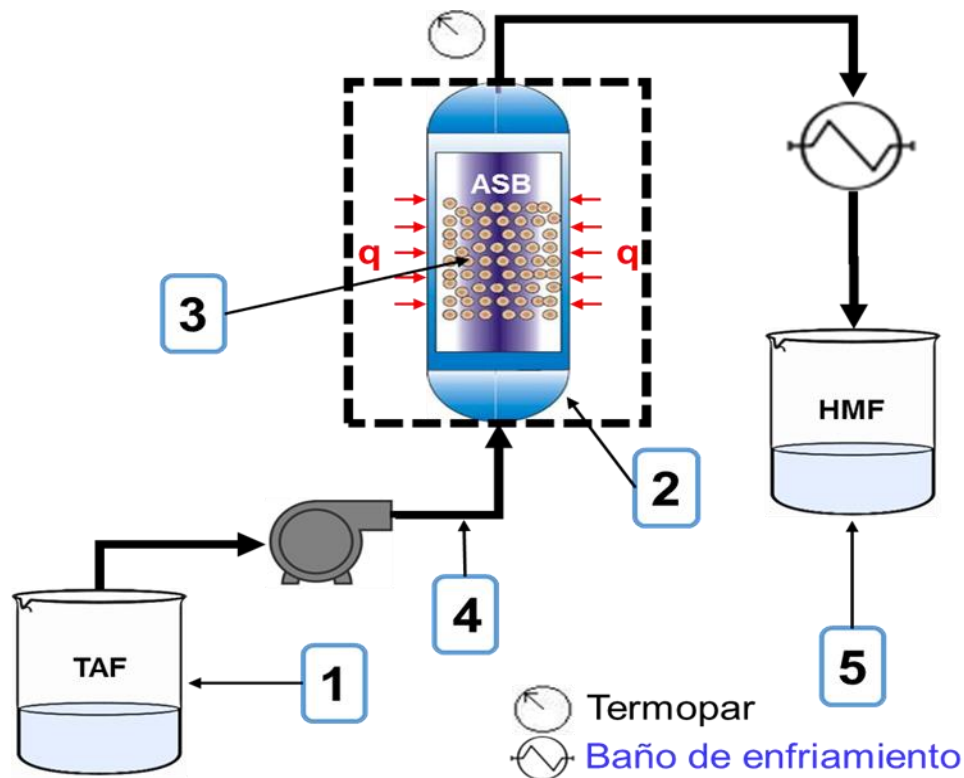


Figura 17. Proceso en continuo de deshidratación catalítica de la fructosa

b. Medición de concentración de los componentes en HPLC.

La concentración de fructosa y la producción de HMF, después de la reacción, se determinaron mediante cromatografía de líquidos a alta resolución (HPLC), en un equipo marca Alliance Waters modelo 2695 compuesto de un detector de arreglo de diodos marca Waters modelo 2996, enfasado con un detector de índice de refracción marca Jasco modelo RI-2031 Plus y un módulo de control de temperatura marca Waters modelo 2987. Todos estos dispositivos están en fase, para su lectura y monitoreo, con el software computacional EMPOWER, en donde se leyeron los cromatogramas obtenidos y se calcularon las áreas de los picos obtenidos de las especies separadas. La columna empleada para los análisis fue una HyperRez XP Carbohydrate Pb⁺⁺ 8 micras marca Thermo Scientific y una pre columna HyperRez XP Carbohydrate Ca⁺⁺ Guard marca Thermo Scientific.

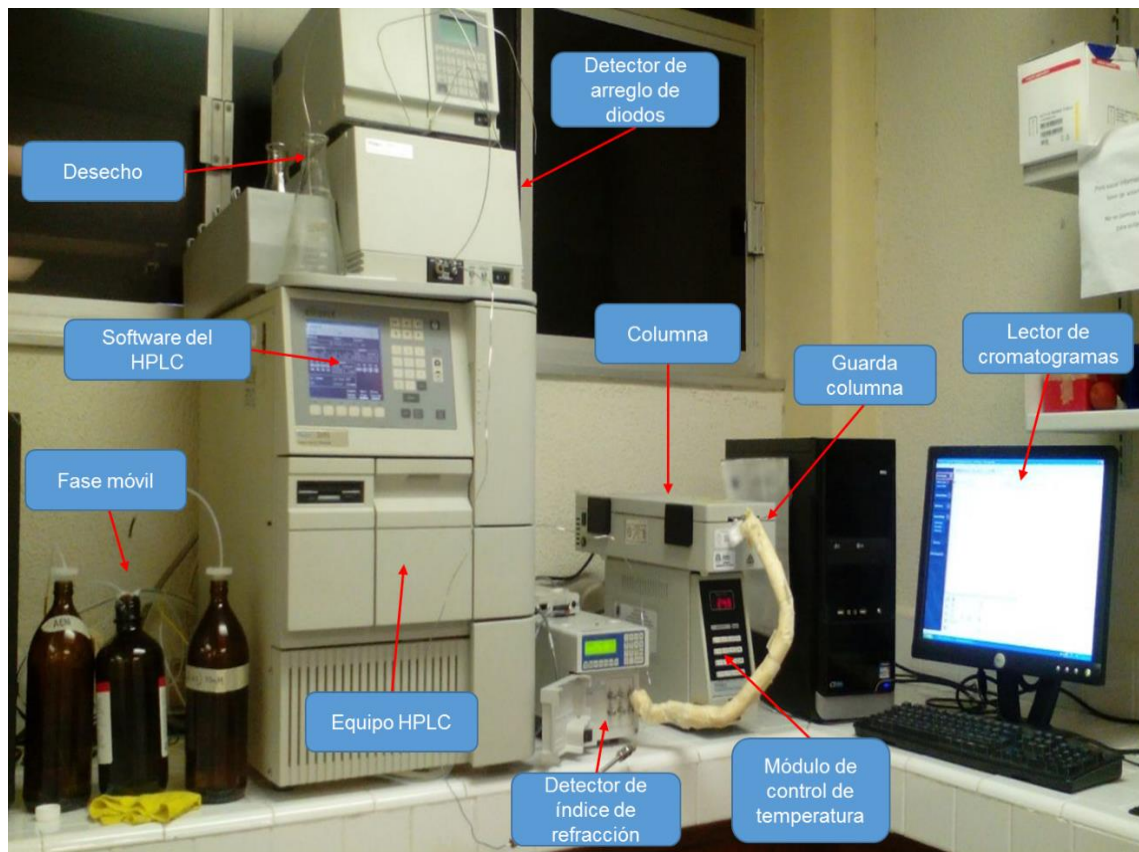


Figura 18. Partes del equipo HPLC donde se desarrolló el método para la determinación de fructosa y HMF.

Las condiciones para la determinación de fructosa y HMF en el equipo HPLC, de acuerdo a la Figura 18, fueron las siguientes: la columna fue calentada a 85 °C a través del módulo de control de temperatura, se usó agua nanopura como fase móvil a un flujo de 0.6 mL/min alcanzando presiones entre 500-1000 psi [6, 9]. Las muestras que se inyectaron consistieron en 50 µL de alícuotas de producto de las reacciones recolectadas en viales de 2 mL marca Waters. La fructosa y el THF fueron monitoreados en el cromatograma usando el detector de índice de refracción con un tiempo de retención de 12.9 min y 14.1 min respectivamente, mientras que el HMF por detector de arreglo de diodos a una longitud de onda de 280 nm con un tiempo de retención de 16.3 min, con un tiempo total para cada corrida de 20 min. Cabe mencionar que dicho método fue debidamente validado al realizar las respectivas pruebas de repetitividad, reproducibilidad y confiabilidad.

c. Curvas de calibración.

Siguiendo éste método, previamente se realizaron las pruebas de calibración con estándares puros de fructosa y HMF en solución de THF y agua a diferentes concentraciones para obtener las respectivas curvas de calibración de éstas especies con relación al área de los picos analizados en el cromatograma. En total se prepararon 4 muestras de solución de estándares puros variando la concentración de HMF, THF y Fructosa (ver Apéndice A) y manteniendo la del agua. Dichos estándares fueron analizados por triplicado para disminuir el margen de error, obteniendo de esta manera, una curva de calibración para la fructosa, otra para el HMF y otra para el THF, ya que éste último varía su concentración después de la reacción y es importante determinarla para los cálculos de conversión y selectividad.

d. Pruebas en estado estacionario.

Para las pruebas en estado estacionario, se llevaron a cabo reacciones en el sistema a cuatro diferentes temperaturas (60, 70, 80 y 90 °C), para cada

temperatura se tomaron alícuotas de producto cada minuto, las cuales fueron analizadas mediante el método desarrollado en el HPLC, monitoreando la conversión de fructosa y la selectividad hacia el HMF con respecto al tiempo hasta observar un estado estable, es decir, donde éstos parámetros se mantuvieran constantes en el tiempo. El número de alícuotas tomadas para cada prueba a diferente temperatura fue de 6, donde se alcanzó dicho estado. La conversión de fructosa fue calculada como moles de fructosa que reaccionaron por mol de fructosa alimentado. Por otra parte, la selectividad hacia el HMF fue calculada como moles de HMF producidos por mol de fructosa que reaccionó (ver Apéndice B); de esta misma forma la evaluaron Tucker y Dumesic [6, 9].

Cabe destacar que, antes de llevar a cabo las pruebas en estado estacionario, el catalizador preparado y dentro del reactor, fue sometido previamente a un tratamiento térmico de pre-reacción a 100 °C. Se hizo pasar una solución de THF-Agua (4:1 %p) con un flujo de 6 mL/min durante 1 hora y a las mismas condiciones. Esto con la finalidad de remover cualquier sustancia o contaminante fisisorbido al catalizador y ajeno al proceso de reacción en estudio.

e. Pruebas de estabilidad.

Por último, se realizó la prueba de estabilidad del catalizador en el tiempo a 70 °C, con la finalidad de monitorear la desactivación del mismo. Se llevó a cabo la reacción por 24 horas continuas en las mismas condiciones, para las cuales durante las primeras 12 horas se tomaron alícuotas de producto de reacción y fueron analizadas en el método desarrollado por HPLC, y con los resultados se calculó la conversión y selectividad para cada tiempo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4.1. Catalizadores de alúmina sintetizados por sol-gel y modificados por grafting.

4.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 19 se presenta el patrón de difracción de rayos X de los soportes sintetizados por sol-gel, partiendo de los precursores ATB y etanol como solvente [36], calcinados a diferentes temperaturas. De igual manera, para garantizar la similitud de las muestras con un patrón, se corrieron muestras de alúmina comercial (AC) marca CATALOX[®] SBa-200 Sasol, la cual fue debidamente identificada según la ficha del JCPDS No. 00-029-0063 de la fase γ -alúmina, cuyo arreglo es cúbico centrado en las caras.

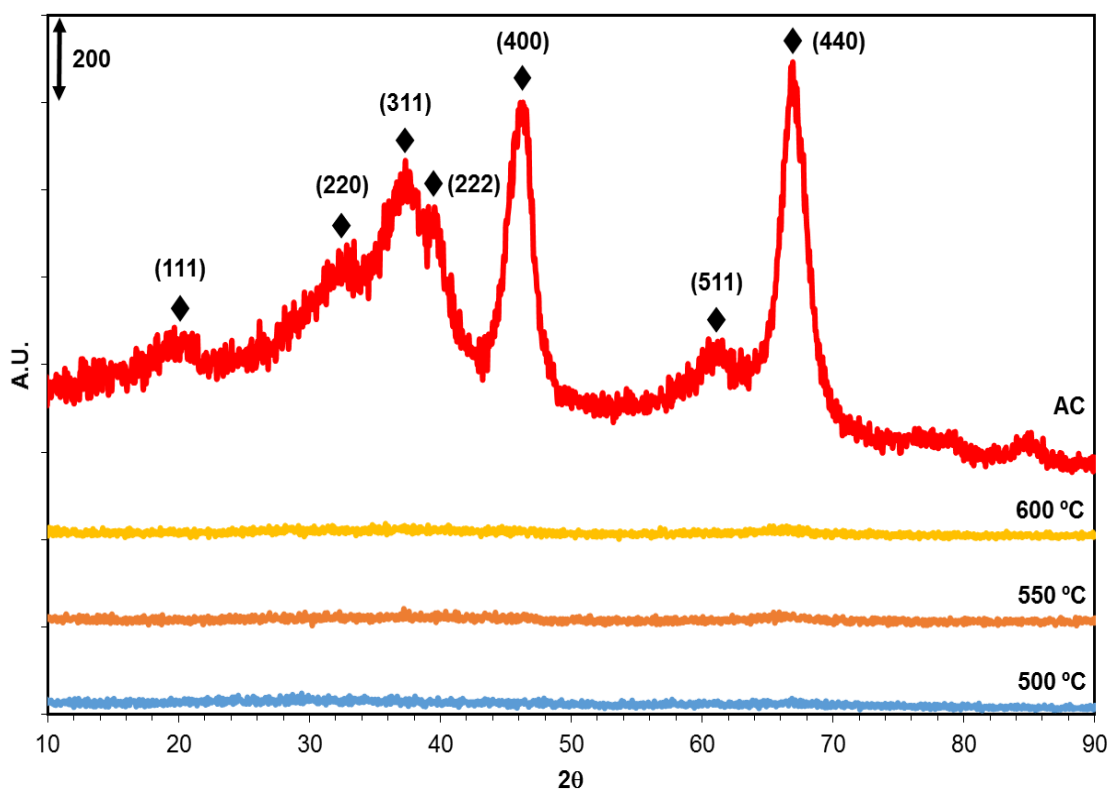
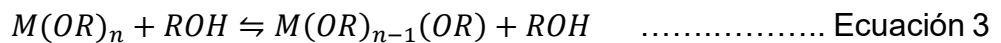
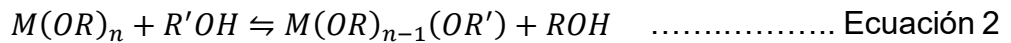


Figura 19. Comparación de los patrones de rayos X de la alúmina comercial (AC) con los soportes sintetizados utilizando etanol como solvente y calcinados a diferentes temperaturas (500, 550 y 600 °C) durante 6 horas. Fase γ -alúmina (♦)

Como se puede observar en la Figura 19, los soportes sintetizados y calcinados a diferentes temperaturas son completamente amorfos en comparación al espectro obtenido de la alúmina comercial, el cual, al contrastarlo con los valores de intensidad de su ficha en el JCPDS, se observa claramente como dichos valores coinciden con sus planos, afirmando que se trata de la fase γ -alúmina. Esto sugiere que la síntesis del soporte por sol-gel fue mal empleada o que una de las sustancias utilizadas no está reaccionando hacia la formación del sol durante la síntesis.

De acuerdo a lo antes mencionado, según el Handbook of Sol-Gel Science and Technology (2006) [37] y el Handbook of Sol-Gel Science [38] reportan que en la síntesis por sol-gel de alcóxidos si el solvente utilizado es un alcohol de diferente cadena carbonada al del alcóxido simplemente va a ocurrir un cambio de alcoholes debido a una reacción de esterificación, como se muestra en la Ecuación 2. Pero si el alcohol es de la misma cadena de carbonos que la del alcóxido entonces ocurrirá la modificación química del alcóxido con el alcohol para la formación del sol en la síntesis (Ecuación 3).



De esta manera, al ser el tri-sec-butóxido de aluminio (ATB) un alcóxido homometálico usado, entonces el alcohol apropiado para la síntesis de la alúmina es el secbutanol o 2-butanol, de acuerdo a lo mostrado en las referencias anteriores. Por lo tanto, al realizar la síntesis con estos precursores y obtener el soporte, el mismo fue tratado térmicamente a diferentes temperaturas (500, 550 y 600 °C), obteniendo los espectros mostrados en la Figura 20 y comparándolos con lo de la alúmina comercial (AC).

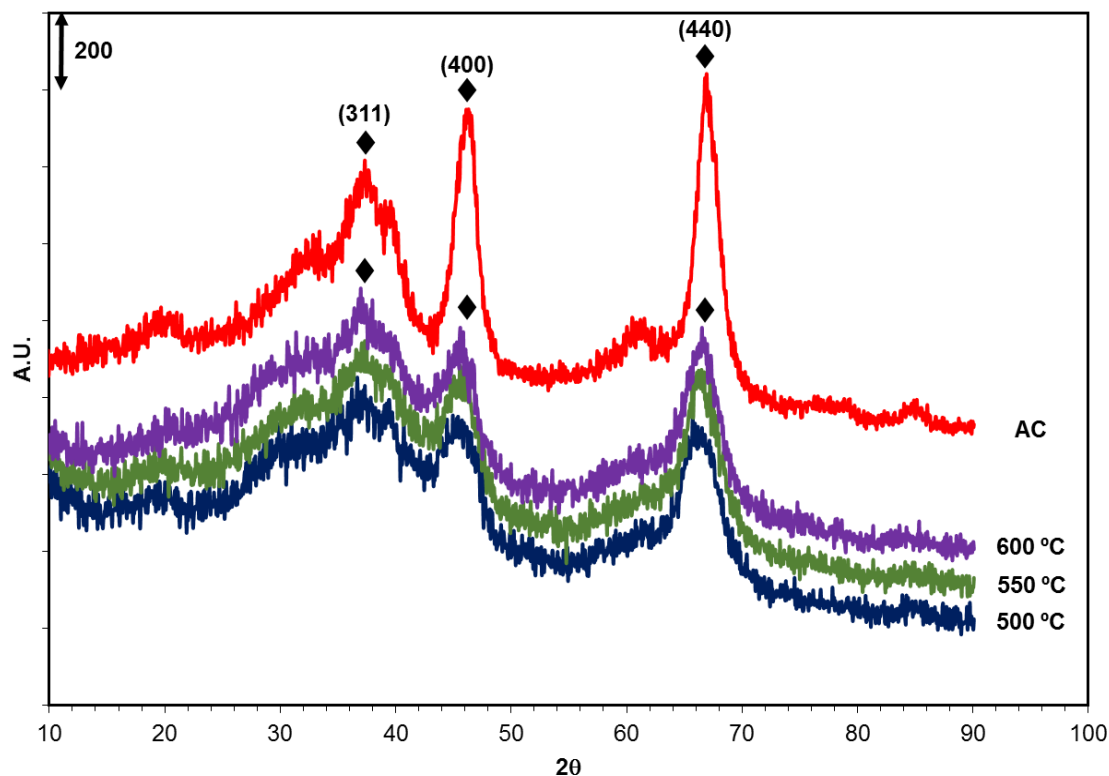


Figura 20. Comparación de los patrones de rayos X de la alúmina comercial (AC) con los soportes de alúmina sintética (AS) utilizando 2-butanol como solvente y calcinados a diferentes temperaturas (500, 550 y 600 °C). Fase γ -alúmina (♦)

De acuerdo a la Figura 20, se puede observar como el patrón de difracción de rayos X en las cuatro muestras presenta picos con intensidades centradas a 37°, 46° y 67°, características de la γ -alúmina [39] relacionadas con los planos (311), (400) y (440) respectivamente [40]. También se puede observar que a mayor grado de tratamiento térmico aplicado sobre los soportes de alúmina sintética mayor es el grado de cristalinidad, evidencia de ellos es la mayor intensidad de los picos. Obviamente la alúmina comercial es mucho más cristalina debido a que es calcinada a temperaturas de los 1000 °C [41], lo cual indica de un arreglo mucho más cristalino.

Por otro lado, en la Figura 21, se pueden observar los aspectos físicos de los soportes luego de calcinar, en donde el A se refiere al soporte calcinado usando etanol como solvente, y el B se refiere al soporte calcinado usando 2-butanol como solvente. De acuerdo a este aspecto físico se observa que el soporte calcinado donde se empleó 2-butanol como solvente corresponde al aspecto físico de la alúmina, el cual es un polvo blanco inodoro [4], mientras que en el soporte calcinado donde se empleó etanol se observa un polvo marrón inodoro, no siendo característico de la alúmina por lo que se explicó de la reacción de esterificación ocurrida.

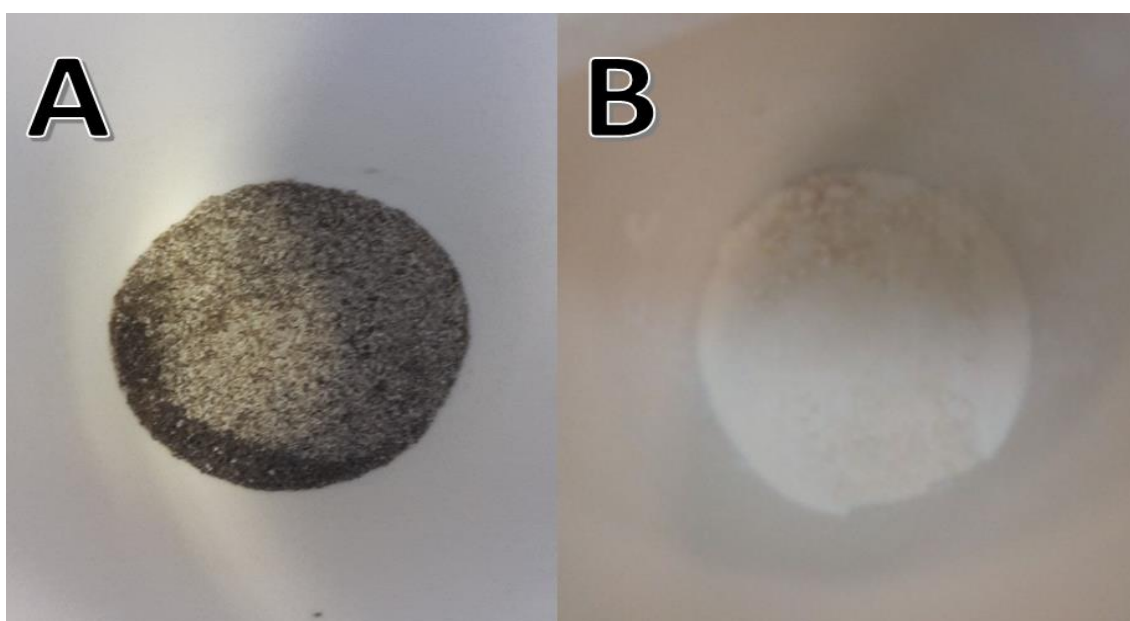


Figura 21. Soportes calcinados. A) soporte calcinado utilizando etanol como solvente y B) soporte calcinado utilizando 2-butanol como solvente

4.1.2. Análisis Térmicos.

Para entender aún más los eventos que toman lugar en el proceso de calcinación del xerogel para su transformación en la fase γ -alúmina, se le realizaron análisis térmicos al xerogel obtenido en la síntesis por sol-gel. En la Figura 22, se presentan los eventos térmicos que se llevan a cabo durante la calcinación de una muestra de Xerogel. Se puede observar que entre una temperatura de 93-100 °C hay un pico endotérmico, correspondiente a la

evaporación de agua fisisorbida principalmente y de restos de 2-butanol que también hayan quedado fisisorbido. Luego, a 220 °C se observa un pico exotérmico, correspondiente a la formación de la fase boehmita, la cual está reportada después de los 200 °C [42]. Así mismo, entre 220-230 °C se observa un pico endotérmico, correspondiente a la pérdida de material volátil. A temperaturas más altas, entre 270-290 °C se observa un pico exotérmico, correspondiente a una recristalización del material de la fase boehmita a la fase γ -alúmina, que está reportada que inicia después de los 250 °C [42]. Y, por último, entre 360-480 °C se observa un pico endotérmico, relacionado al proceso de deshidroxilación de la alúmina [42, 43].

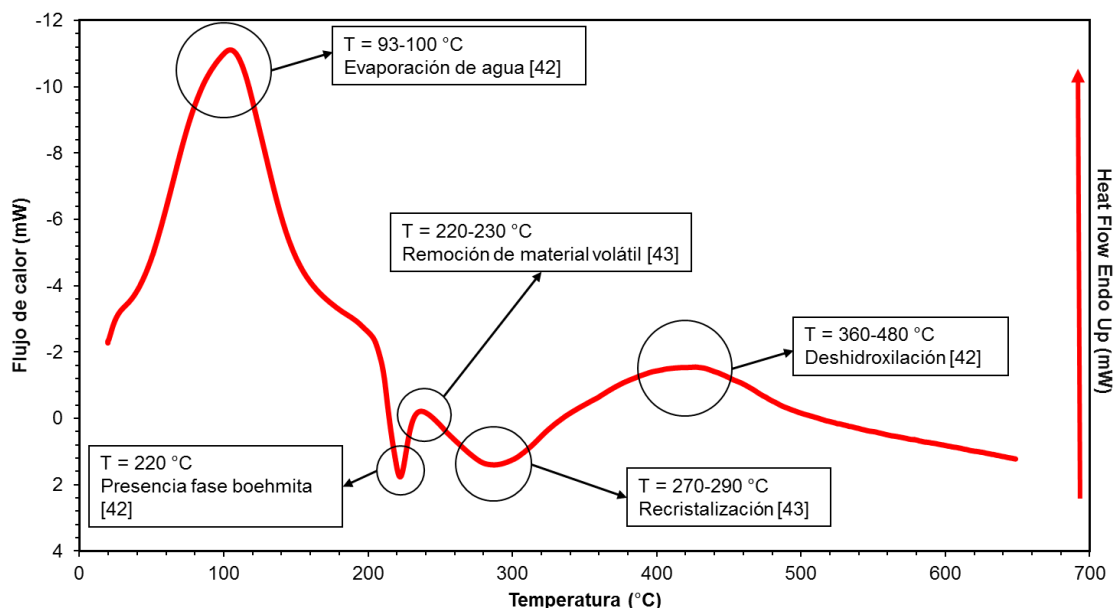


Figura 22. Análisis de DSC a la muestra del XGEL sintetizado por Sol-Gel

También, un análisis DTA/TGA sobre los xerogeles sintetizados por sol-gel fue realizado para confirmar los eventos descritos en el DCS. En este sentido, en la Figura 23 se puede observar como las derivadas del DTA y TGA contienen picos que coinciden en su mayoría con los eventos térmicos descritos en el DSC; siendo el de la derivada del DTA el más parecido; ratificando así la existencia de dichos eventos durante el proceso de calcinación de los xerogeles. De igual forma, en el TGA se observan una serie de pendientes relacionadas con la

pérdida de peso durante cada evento. Se puede evaluar el porcentaje en pérdida de peso. Se observa que para el primer evento endotérmico de remoción de agua y 2-butanol fisisorbido hay una pérdida de peso del 40%, siendo la mayor pérdida de peso en el proceso de calcinación. Por otro lado, para el evento exotérmico de formación de la fase boehmita, se observa una pequeña pérdida de peso de 10%, y de la misma forma, para el evento endotérmico de la remoción de material volátil se observa una pérdida del 20%. Por otra parte, para el evento exotérmico de recristalización de la muestra se observa una pequeña pérdida de peso del 5% debido a la formación de una nueva fase. Y, por último, para el evento endotérmico de deshidroxilación se observa una pérdida de peso del 20%, ya que durante éste evento hay pérdida de grupos O-H.

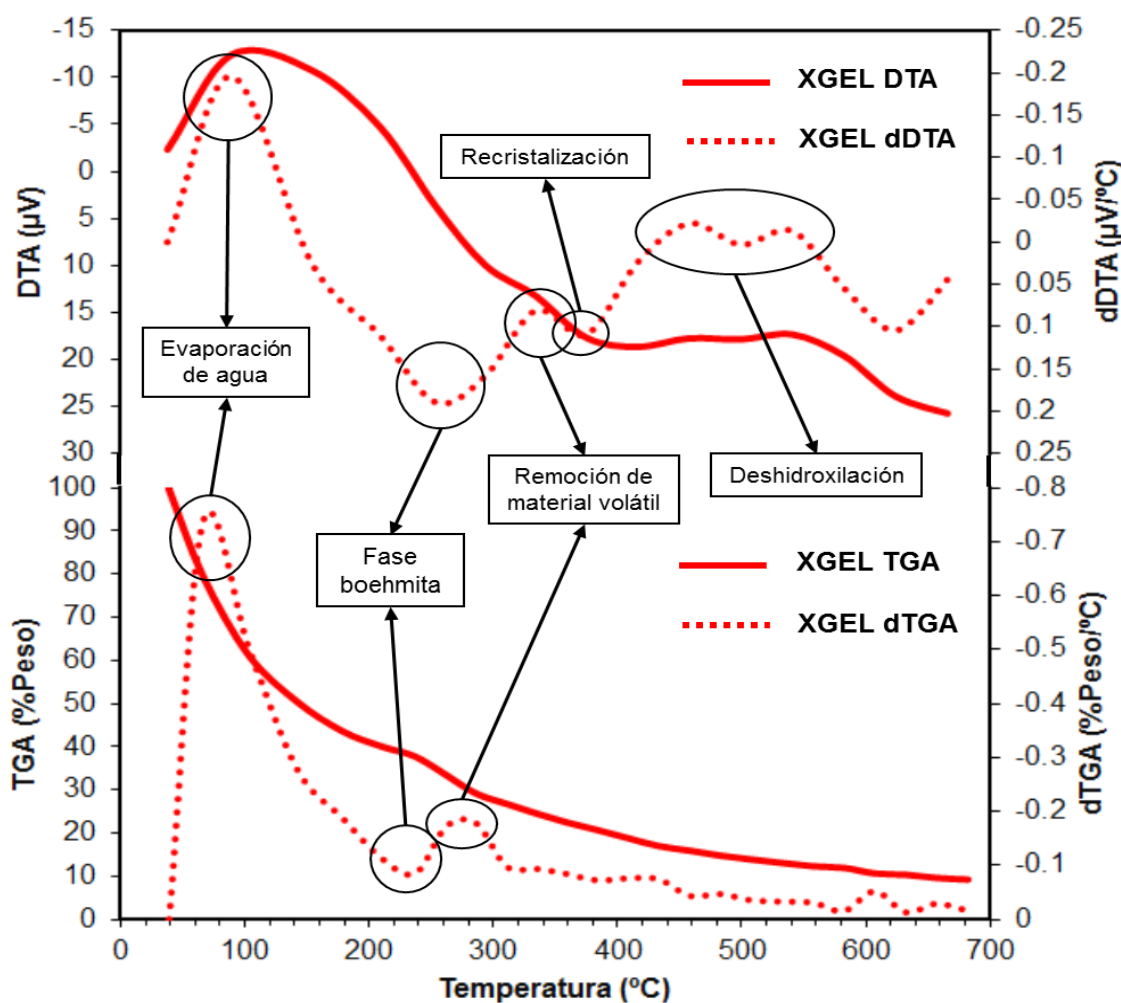


Figura 23. DTA/TGA y sus respectivas derivadas del Xerogel (XGEL) sintetizado por Sol-Gel

4.1.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR).

Para identificar los grupos funcionales anclados en la alúmina luego de su modificación por grafting, en la Figura 24 se muestran los espectros de infrarrojo de la alúmina comercial (AC), alúmina sintética (AS), alúmina sintética funcionalizada (ASF), alúmina sintética bifuncionalizada (ASB), y también de una alúmina sintetizada sometida a las mismas condiciones de modificación por grafting, pero sin la adición de los grupos orgánicos (ASNF).

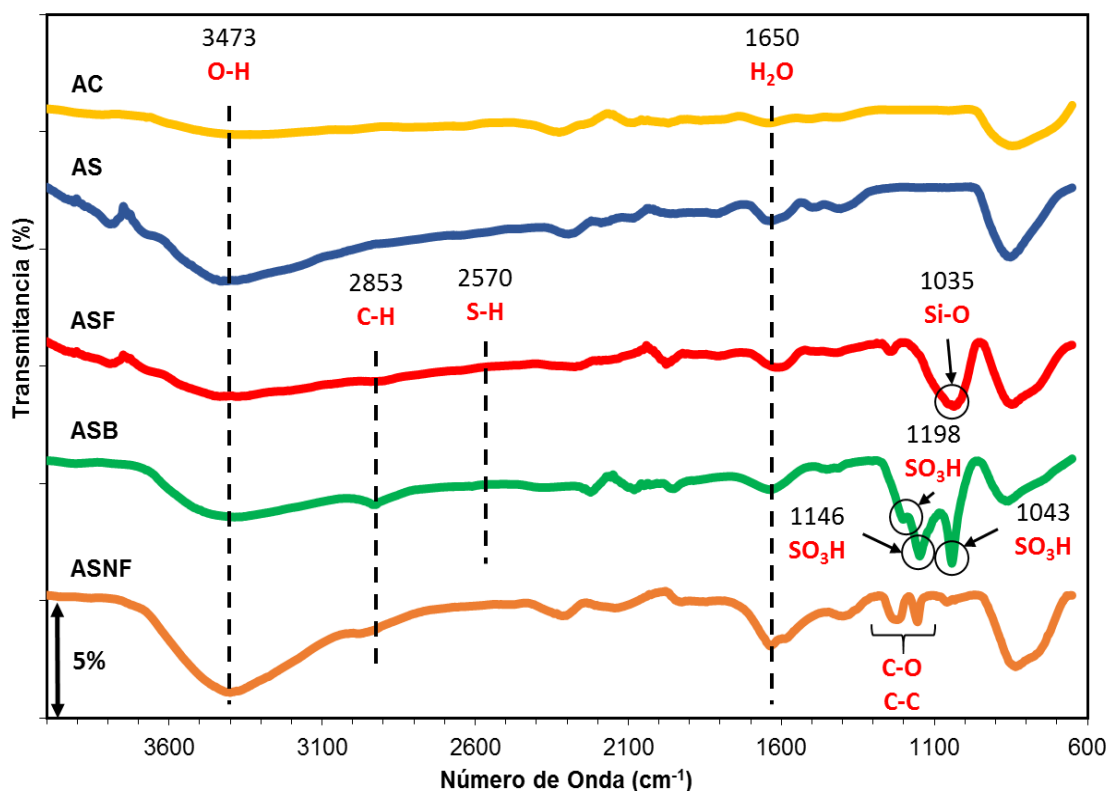


Figura 24. Espectro IR de los catalizadores de alúmina objeto de estudio

En la Figura 24, se puede observar que todos los catalizadores con y sin modificación presentan bandas alrededor de los 1650 y 3473 cm^{-1} relacionados a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H y H_2O , respectivamente. [44]. De igual modo, también se observa que todos los catalizadores muestran dos bandas alrededor de los 880 y 530 cm^{-1} que se relacionan con los sitios tetraédricos y octaédricos de la alúmina, respectivamente [45].

Luego, se observa que los catalizadores AS y ASF presentan bandas entre $3800 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde también a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H disponible en la superficie de éstos, y se observa como luego de funcionalizar la AS ésta banda disminuye su intensidad (en ASF) por los grupos OH que fueron ocupados mediante el anclaje del grupo tiol sobre éstos. Así también, ASF y ASB presentan bandas alrededor de los 2853 cm^{-1} que asignan a las vibraciones del estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces C-H del metil (CH_3 y CH_2) del grupo propil del MPTMS, observándose más intensa en ASB, debido a la presencia también del grupo propil del 1,3-propanosultona [46].

Así mismo, se observó una banda en el catalizador ASF muy pequeña alrededor de 2570 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace del grupo tiol (S-H), la cual prácticamente desapareció al llevarse a cabo bifuncionalización con los grupos sulfónicos (SO_3H) [47]. Lo que dio origen a la aparición de nuevas bandas alrededor de los 1043 , 1146 y 1198 cm^{-1} que se relacionan con los modos de vibración de los grupos sulfónicos anclados [13].

Por otra parte, tanto el catalizador comercial como el sintético presentan una superficie con grupos hidróxilos (O-H). Esta característica es importante ya que los grupos O-H favorecen el anclaje del grupo tiol [54]. Por lo que se podría suponer que entre mayor cantidad de grupos O-H disponibles en la superficie del catalizador de alúmina, habrá mayores posibilidades del anclaje de los grupos tiol. En la Figura 24, se observa claramente que la banda en 3473 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones de los grupos O-H, y en el catalizador AS es más intensa que en AC, lo cual era de esperarse ya que el método de síntesis de sol-gel favorece una mayor cantidad de grupos O-H y además también porque una baja temperatura de calcinación, en comparación con la alúmina comercial, favorece una baja pérdida de grupos O-H durante la deshidroxilación [47].

Al llevar a cabo la funcionalización con el MPTMS, las bandas de los enlaces C-H del metil del grupo propil del MPTMS son más intensas en la ASF y se observa una disminución de la banda de O-H en comparación con la AS, lo que puede suponer que probablemente existe una interacción entre los grupos OH superficiales y el grupo propil. Además, se puede observar también una banda a 1035 cm^{-1} en ASF, la cual ha sido asignada al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos sulfonados que aparecen parcialmente traspuestos con las vibraciones del grupo silano (Si-O) [48].

Después de esto, se llevó a cabo la bifuncionalización con los grupos sulfónicos en ASB. Las bandas relacionadas con los grupos sulfónicos fueron más intensas en la ASB, debido a que este catalizador presentó grupos S-H disponibles para ser anclados por los sulfónicos, los cuales se unen a los grupos S-H disponibles en la superficie, por lo que la intensidad de la banda en 2570 cm^{-1} disminuye [49]. Cabe señalar que no todos los grupos S-H son ocupados por los grupos sulfónicos, algunos quedan libres [7, 49]. Por otro lado, se observa también como la intensidad de la banda O-H aumenta, y es debido al estiramiento O-H del ácido sulfónico, silanoles y agua remanente [50].

Por último, se observa en la ASNF dos pequeñas bandas en 1217 y 1153 cm^{-1} , que se puede relacionar con los sitios ocupados por los solventes empleados durante el grafting para el lavado en la superficie del catalizador. Debido a que no hubo anclaje de los grupos funcionales sobre el catalizador, éstos sitios fueron ocupados por los solventes empleados (etanol, metanol, hexano, tetrahidrofurano, etil acetato, éter etílico, etc.) durante el proceso de modificación, éstos en su mayoría por ser orgánicos tienen en común el enlace carbono-oxígeno y carbono-carbono, los cuales según bibliografía se observan entre 1000 y 1500 cm^{-1} [51, 52].

Por lo cual, se pudiera inferir que éstas bandas observadas en la ASNF corresponden a las vibraciones de los enlaces C-O de estiramiento y C-C de

estiramiento de los solventes orgánicos que se depositaron sobre los sitios del catalizador durante el lavado. Así mismo, se observa un ensanchamiento en la banda O-H, lo cual se debe a las vibraciones O-H de los solventes empleados, como los alcoholes, el éter etílico y agua [52]. Además, la banda característica del C-H a 2853 cm^{-1} también se observa en la ASNFR, correspondiente al metil y etil del metanol, etanol y éter etílico utilizado.

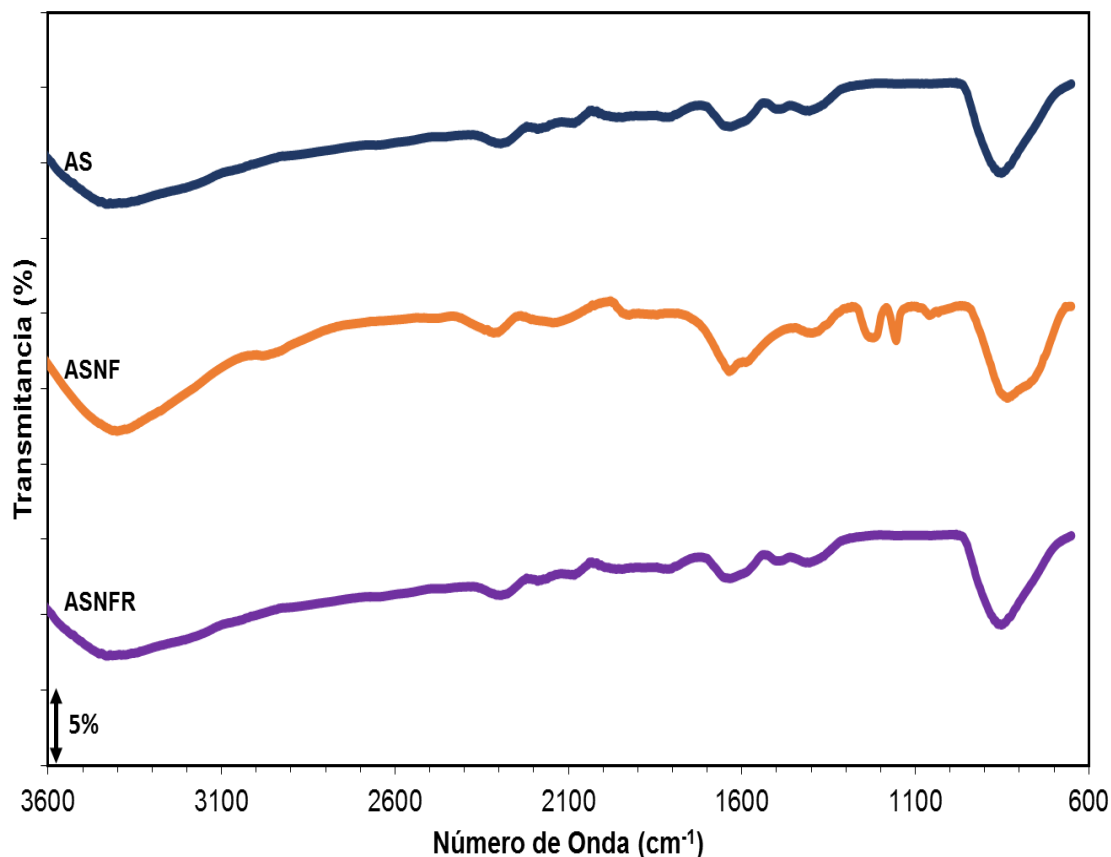


Figura 25. Comparación de los espectros de IR de la alúmina no funcionalizada (ASNFR) con la recalcinada (ASNFR)

En la Figura 25, se observa como la ASNFR luego de ser recalcinada (ASNFR) a las mismas condiciones que se calcina la AS, presenta un espectro muy similar a ésta, donde las pequeñas bandas de 1217 y 1153 cm^{-1} desaparecen por completo y la banda del O-H en 3473 cm^{-1} disminuye su intensidad, lo cual confirma que la aparición de esas bandas corresponde a los grupos de solventes empleados sobre la superficie del catalizador.

4.1.4. Fisisorción de Nitrógeno.

La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño. Los poros se clasifican de acuerdo a la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), con base en las propiedades que presentan los diferentes poros de acuerdo a su dimensión en los procesos de adsorción y que se manifiestan en las isotermas de adsorción. Los poros menores a 2 nm como microporos, poros con tamaño entre 2 nm a 50 nm como mesoporos y poros con tamaño mayor a 50 nm como macroporos.

En la Figura 26, 27 y 28 se muestran las isotermas de adsorción–desorción de los catalizadores objeto de estudio, así como las distribuciones de tamaño de poro, identificados de acuerdo a la clasificación admitida por la IUPAC [53]. Los catalizadores AC, AS y ASB presentan isotermas de tipo IV [54, 55], el cual se asocia con el fenómeno de la condensación capilar y nos sugiere un material mesoporoso, habiendo presencia de macroporos también en los catalizadores AS y ASB, y además de la presencia de ciclos de histéresis.

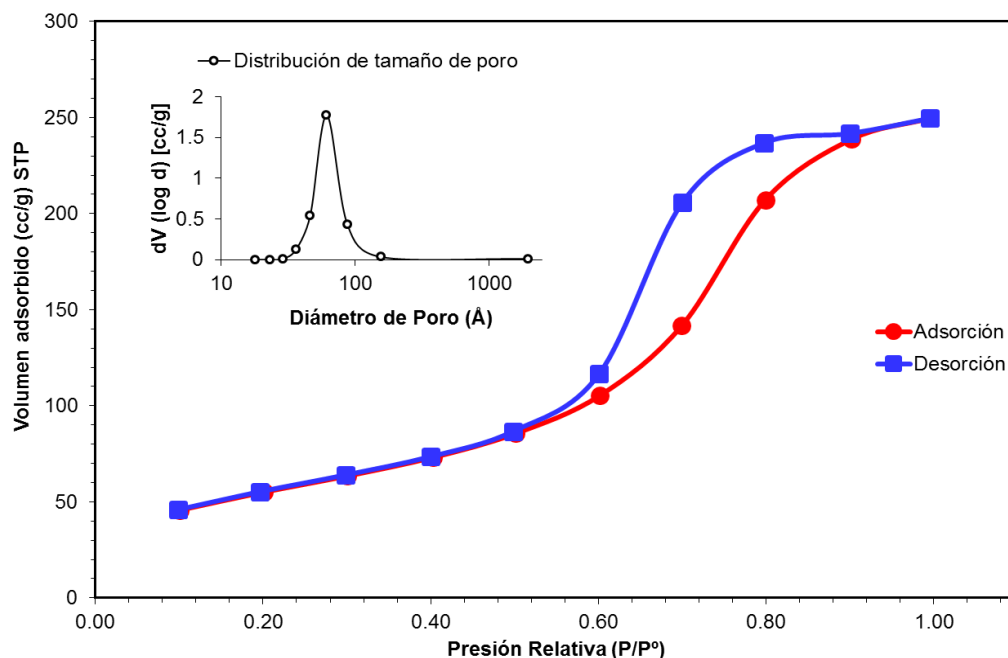


Figura 26. Isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro de AC

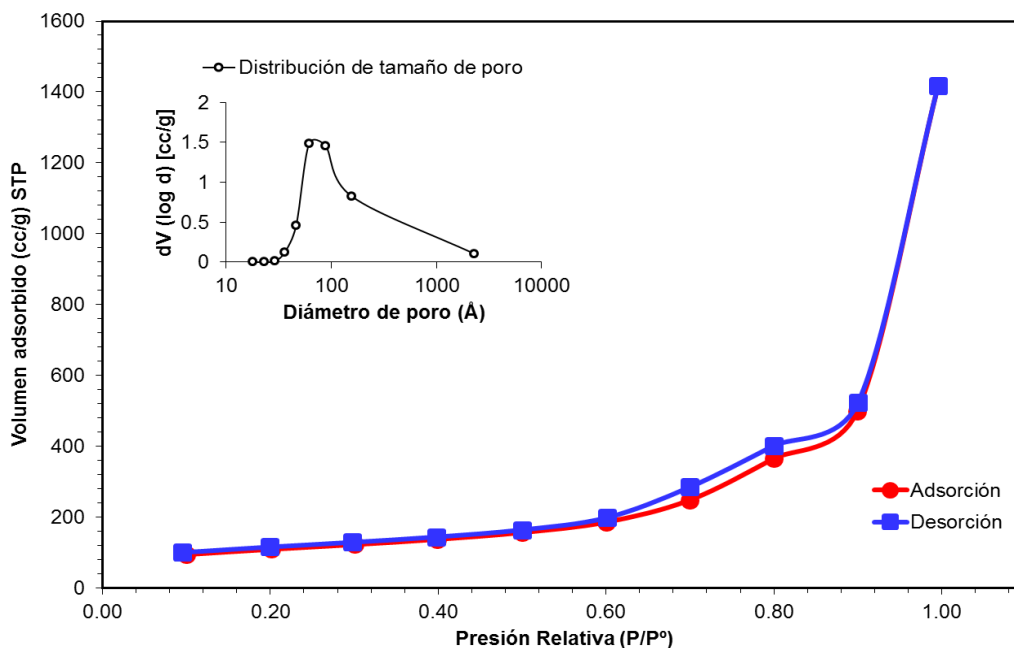


Figura 27. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de AS

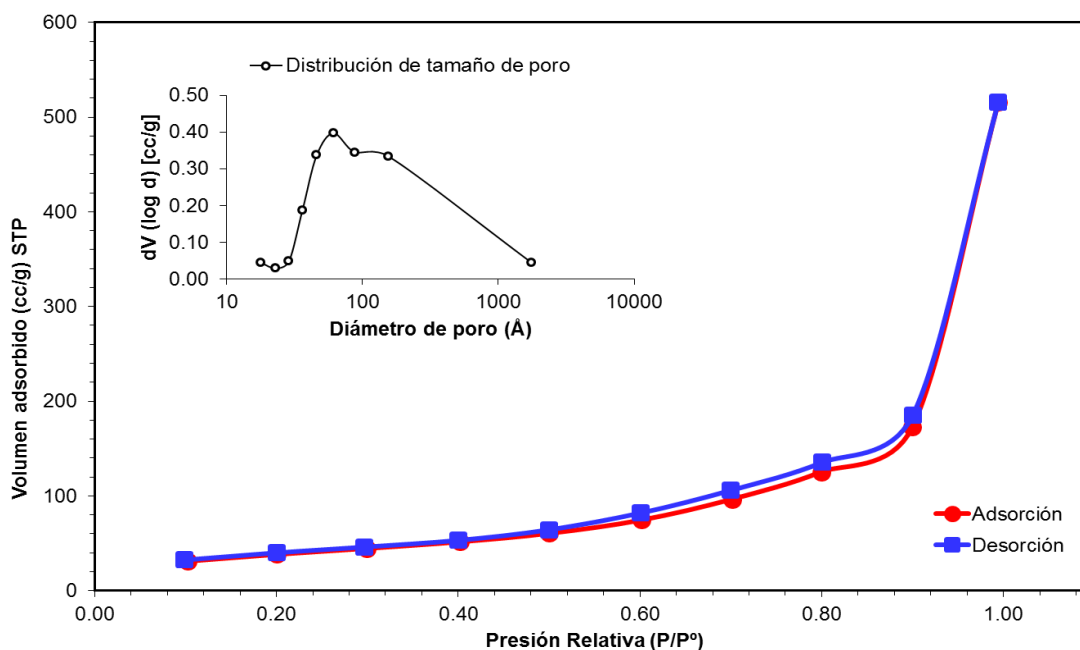


Figura 28. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de ASB

En este sentido, la isoterma de desorción para AC forma un amplio ciclo de histéresis tipo H1 característico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [56]. Las histéresis tipo H1, se

caracterizan porque las ramas de adsorción y desorción tienen pendientes muy pronunciadas a presiones relativas intermedias. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a las geometrías de capilares de cilindros abiertos por los dos extremos, o a capilares con radio de la parte más ancha igual a dos veces el de la parte más estrecha y capilares en forma de “tintero” con cuello corto y estrecho [57].

Sin embargo, se puede observar en las isothermas de desorción de AS y ASB que se forman ciclos de histéresis tipo H3 el cual tiene geometrías de capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas o capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos [57]. Esto se debe a que en éstos materiales hay presencia de macroporos, los cuales durante la adsorción requieren mayor cantidad de volumen de gas para el llenado de los mismos en una presión relativa $P/P^0 = 0.9-1$, y de igual forma para la desorción, modificando así la escala de los gráficos representados en las figuras. En el catalizador AC el tamaño promedio de distribución es menor que en AS y ASB dado que la presión relativa fue de $P/P^0 = 0.5-0.9$, sin embargo, la presión relativa para AS y ASB ($P/P^0 = 0.6-0.9$) sugiere una distribución de tamaño de poro más amplia.

Lo anterior concuerda con el trabajo de Akia *et al*, quienes sintetizaron γ - Al_2O_3 mediante el método de sol-gel a baja temperatura de calcinación ($600^\circ C$) y luego de modificarla reportaron que la isoterma mostraba una forma tipo IV, típico de sólidos mesoporosos con presencia de macroporos y con histéresis tipo H3 a un intervalo de presión relativa ($P/P^0 = 0.6-0.9$), sugiriendo una amplia distribución de tamaño de poro con tamaño y forma uniforme. Además, en el intervalo de presión relativa $P/P^0 = 0.9-1$, presentaban un incremento de volumen por el llenado de los macroporos distribuidos en el material sintetizado [62].

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a $77.4 K$ se utilizaron para calcular el área superficial, mediante el método de multipunto BET (Brunauer-Emmet-Teller), y el volumen y tamaño de poro por el método BJH (Barrett-Joyner-

Halenda). Los resultados de los catalizadores AC, AS y ASB se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas de los catalizadores objeto de estudio.

Muestra	Área Superficial BET (m ² /g)	Diámetro de poro BJH (nm)	Volumen de poro BJH (cc/g)	Clasificación de poro (IUPAC)
Alúmina Comercial (AC)	199.1	6.12	0.40	Mesoporo
Alúmina Sintética (AS)	375.4	6.12	2.16	Mesoporo
Alúmina Sintética Bifuncionalizada (ASB)	142.1	4.62	0.80	Mesoporo

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 3, los catalizadores de alúmina sintetizados por sol-gel presentan mayor área superficial y volumen de poro que los catalizadores de alúmina comercial, lo cual es más favorable para la actividad catalítica de éste material en el proceso de reacción en estudio [58]. Además, cuando las alúminas de transición sufren procesos de calcinación a temperaturas más elevadas, un crecimiento significativo de partícula primaria se produce debido a pequeños y continuos reordenamientos estructurales de iones de aluminio, lo que conduce a una disminución del área superficial BET [59]. De esta misma manera, se observa como la incorporación de grupos orgánicos causa una disminución del área superficial de 375.4 m²/g (catalizador AS) a un área de superficie de 142.1 m²/g (catalizador ASB), lo que puede deberse a que éstos grupos orgánicos, durante el anclaje o grafting, causen algunas modificaciones en las propiedades de la alúmina, teniendo como resultado un área de superficie específica menor.

De igual forma, se observó que el volumen de poro y diámetro promedio de poro también disminuyeron para el catalizador ASB, lo que puede relacionarse

a lo ya mencionado, en cuanto a que los grupos orgánicos incorporados por grafting puede estar depositado en la superficie del catalizador cubriendo los mesoporos y dejando disponible los macroporos. También es importante considerar que, en la Figura 26, 27 y 28 se muestran de igual forma la distribución de tamaño de poro para los catalizadores AC, AS y ASB respectivamente. El cálculo de la distribución del tamaño de poro “mesoporoso” es válido sólo si la isoterma es tipo IV [51]. En los tres casos se aprecia la presencia de mesoporos con una distribución monomodal del diámetro de poro, sin embargo, en la Figura 27 y 28, que corresponde a los catalizadores AS y ASB, se puede ver que además de la presencia de mesoporos hay macroporos ($>500 \text{ \AA}$), ya que hay un aumento de tamaño en el diámetro de poro que puede deberse a la aglomeración de las partículas de Al_2O_3 , puesto que la síntesis por sol-gel ocurre vía húmeda, lo que facilita su aglomeración [58].

4.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Los resultados de la caracterización (morfología y análisis cualitativo de los diferentes catalizadores) en el microscopio electrónico de barrido acoplado con un detector de energía dispersiva EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer), serán un complemento a los resultados de otras técnicas de caracterización como la de difracción de rayos x en polvo y la fisisorción de nitrógeno, en la semicuantificación de la composición química en el caso de los catalizadores sintetizados y modificados por grafting. A continuación, se presentan las micrografías de los catalizadores AC, AS y ASB. El procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas son importantes porque ayudaron a determinar las características de la superficie de los catalizadores como es el aspecto morfológico, tamaño y forma de partícula y/o aglomerado, presencia o ausencia de poros y su composición química [60]. De esta manera se puede determinar cómo el método de preparación del catalizador le confiere las características morfológicas que afectan su desempeño.

a. Alúmina Comercial (AC).

En la Figura 29 se muestra una micrografía a 300X, donde se observa que el tamaño de partícula del catalizador AC va desde 4 μm a 15 μm con un promedio de tamaño de 8 μm , y son de forma irregular y conformada por aglomerados. Los aglomerados presentes tienen un tamaño que va desde 12 μm a 50 μm con un promedio de tamaño de 31 μm , son de forma alargada y no se observó presencia de poros. En la micrografía que se muestra en la Figura 30 y 31 se pueden observar las características mencionadas desde un zoom más amplio, y con respecto al tamaño de poros este se determinó por fisisorción de nitrógeno, como ya se mencionó.

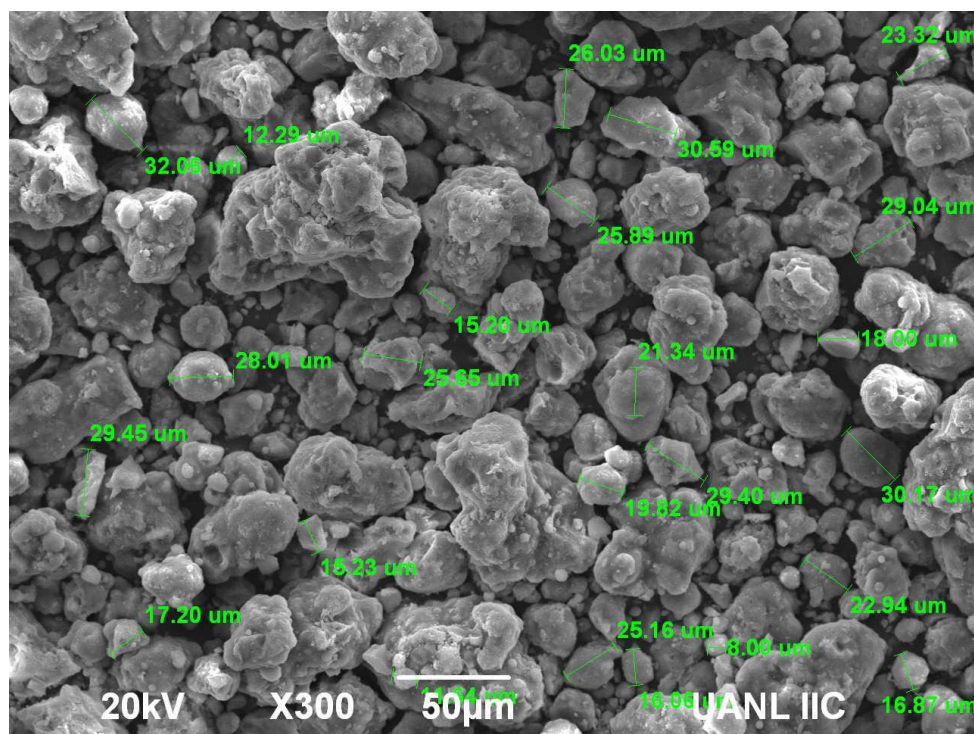


Figura 29. Micrografía del catalizador AC a 300X

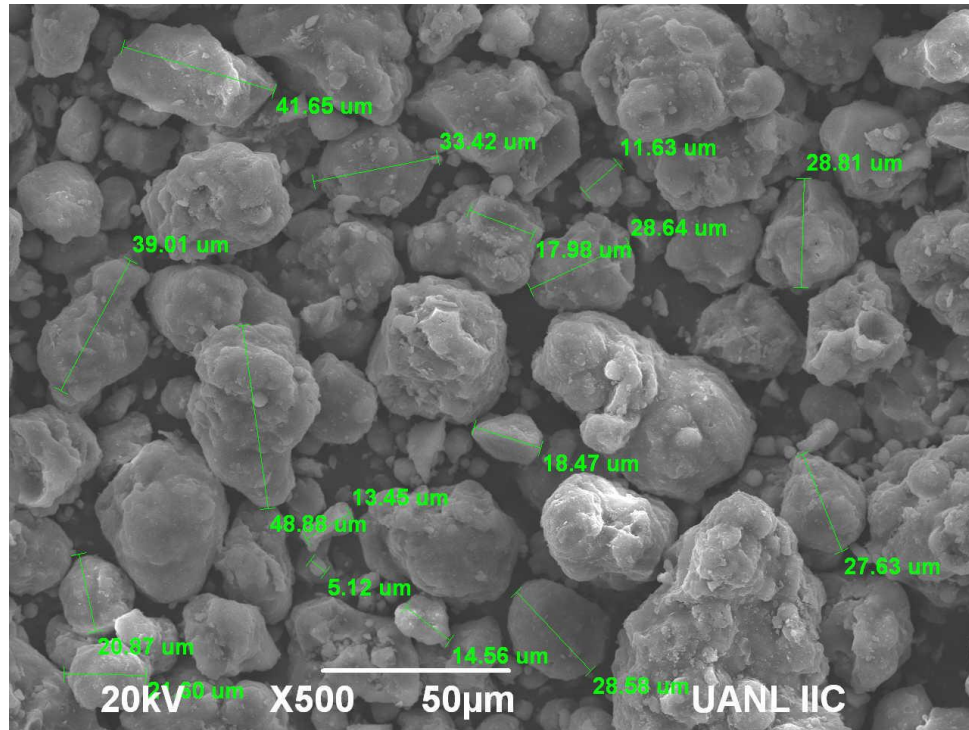


Figura 30. Micrografía del catalizador AC a 500X

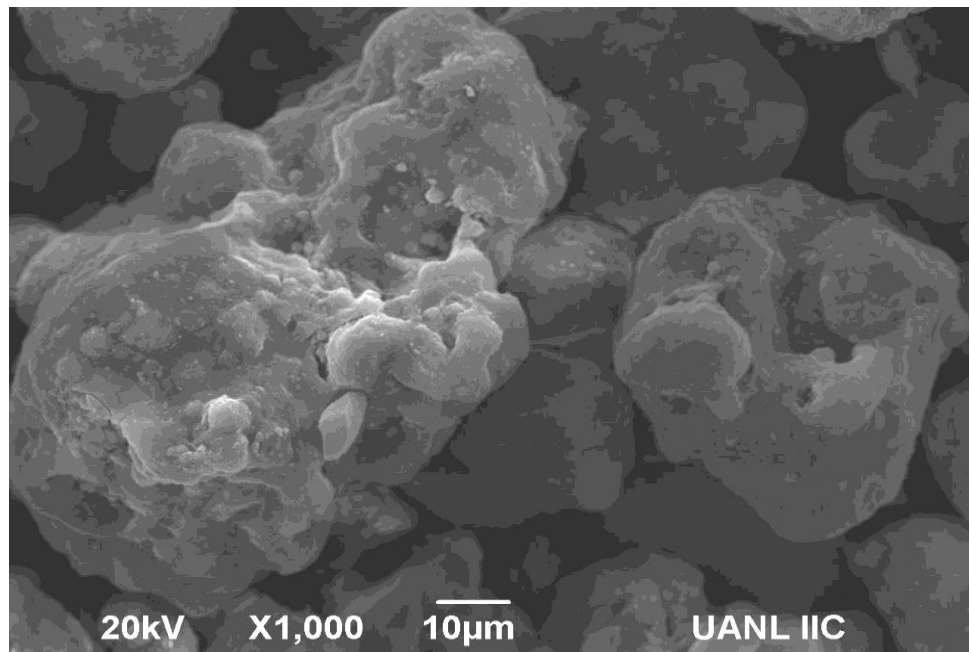


Figura 31. Micrografía del catalizador AC a 1,000X

En la Figura 32 se muestran los resultados del análisis de EDS para el catalizador AC. En esta se observan los porcentajes en peso de los elementos

que lo conforman, pudiendo comprobar la presencia de aluminio y oxígeno para demostrar que se trata de la alúmina, la cual también se confirmó mediante los difractogramas ya mostrados en DRX, sirviendo éste análisis de referencia para la caracterización hecha a la alúmina sintética.

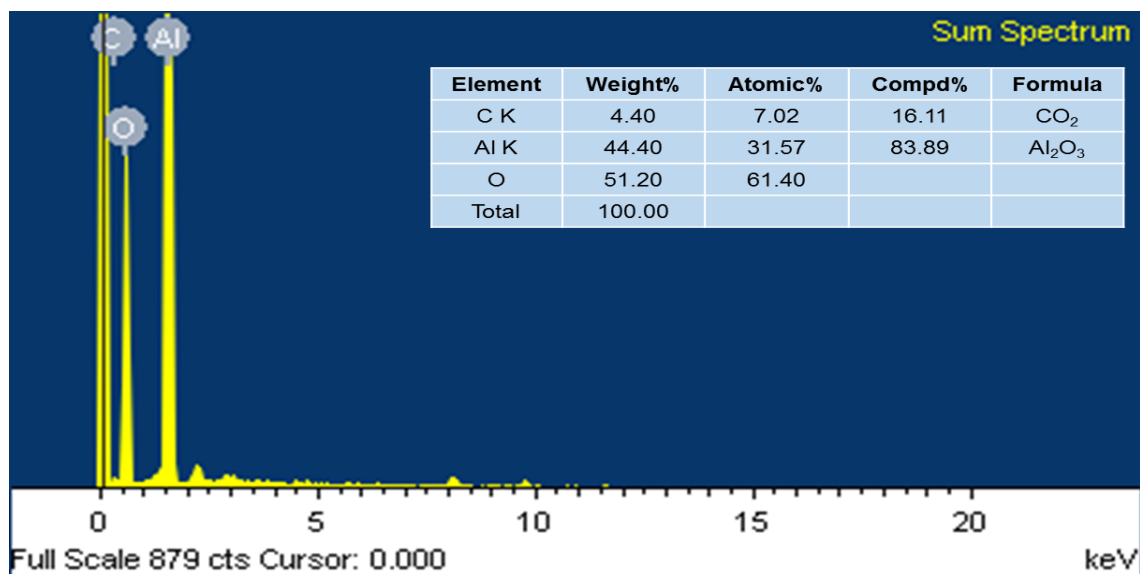


Figura 32. Composición química de AC por EDS

b. Alúmina Sintética (AS).

En la Figura 33 se muestra el catalizador AS a una magnificación de 1,000X aumentos donde se pueden observar partículas de forma irregular en un intervalo de tamaño entre 2 μm y 46 μm , con un tamaño promedio de 11 μm distribuidos de manera uniforme. En esta misma micrografía se muestra cómo los granos se fueron formando a partir de escamas superpuestas, morfología clásica de la alúmina. Lucio-Ortiz *et al.*, observaron esta misma distribución de granos en escamas superpuestas en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada por sol-gel [61].

En la micrografía del catalizador AS con magnificaciones de 3,000X, mostrada en la Figura 34, se observan los granos aglomerados con tamaños que van desde 125 nm a 450 nm con un promedio de tamaño de 200 nm y una distribución uniforme y de forma alargada. Otros autores han observado que materiales como la zirconia preparados por el método sol-gel tienen forma

esférica y cada partícula es discreta, sin embargo, Kuo *et al.*, observaron que la alúmina y alúmina-zirconia tienen una forma irregular y forman agregados, además de que el tamaño de cristalito se encuentra dentro del rango nanométrico [69]. En la Figura 35, con magnificación de 10,000X se muestra la presencia de poros en la superficie del catalizador con tamaño entre 100 nm a 150 nm, sin embargo, el tamaño de éstos se determinó por fisisorción de nitrógeno como ya se discutió.

Además, se puede observar que, a diferencia de la alúmina comercial, que presenta una superficie más lisa, la alúmina sintética presenta una superficie irregular y escamosa, que debe al tratamiento térmico al que fue sometido, ya que la temperatura de calcinación de la alúmina sintética (500 °C) es el comienzo de la presencia de esta fase, la cual empieza formando este tipo de morfología y luego a temperaturas más altas esta superficie rugosa se comienza a suavizar [63, 64].

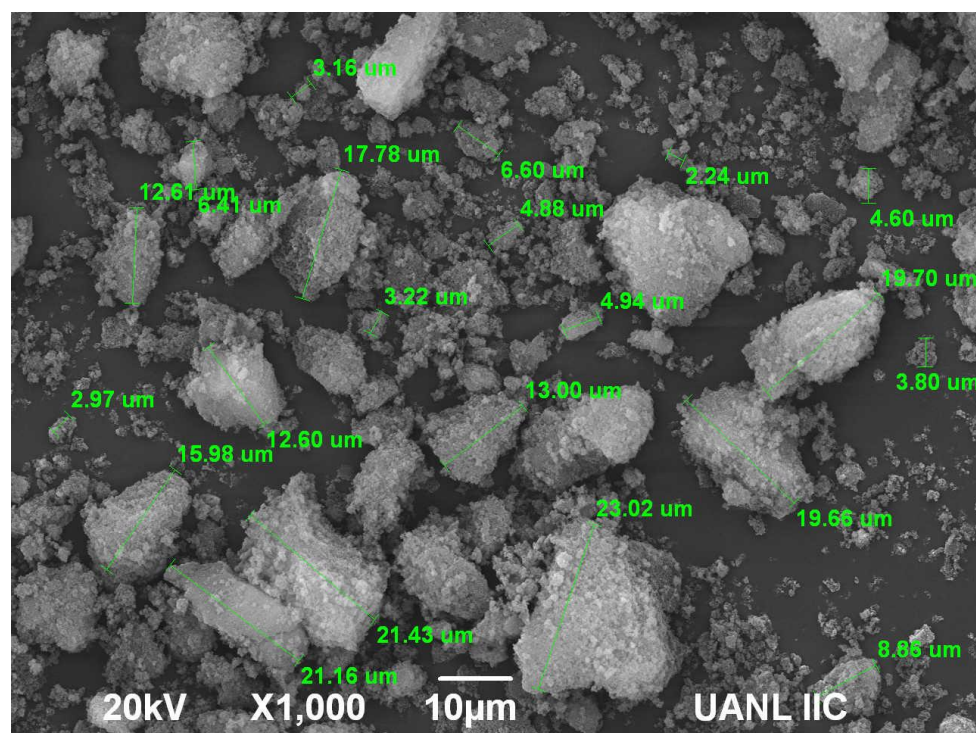


Figura 33. Micrografía del catalizador AS a 1,000X

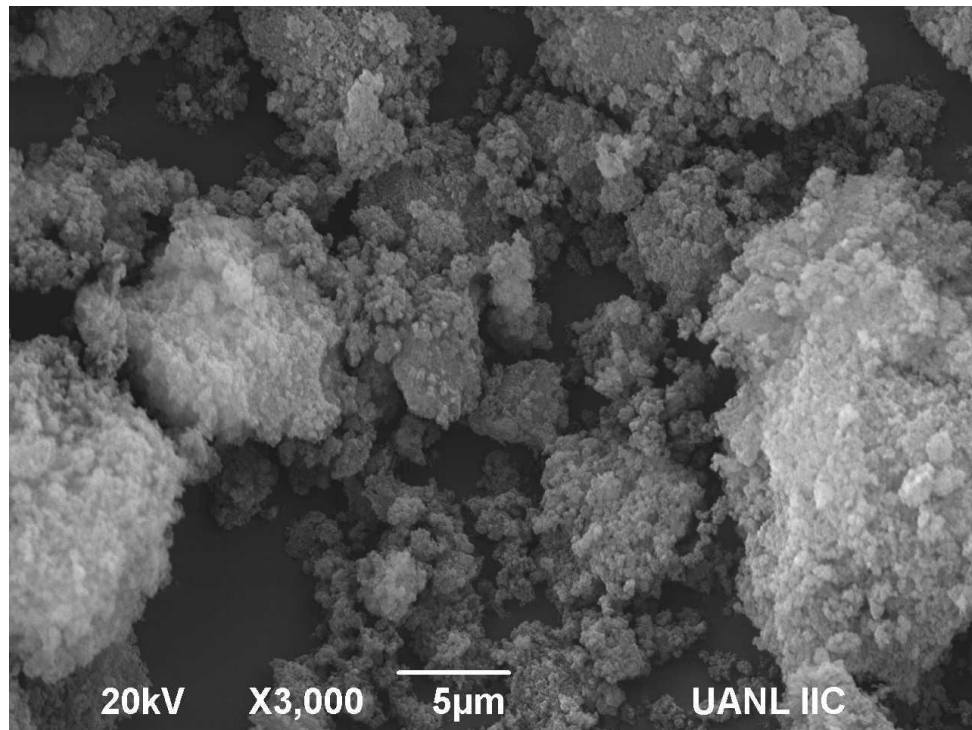


Figura 34. Micrografía del catalizador AS a 3,000X

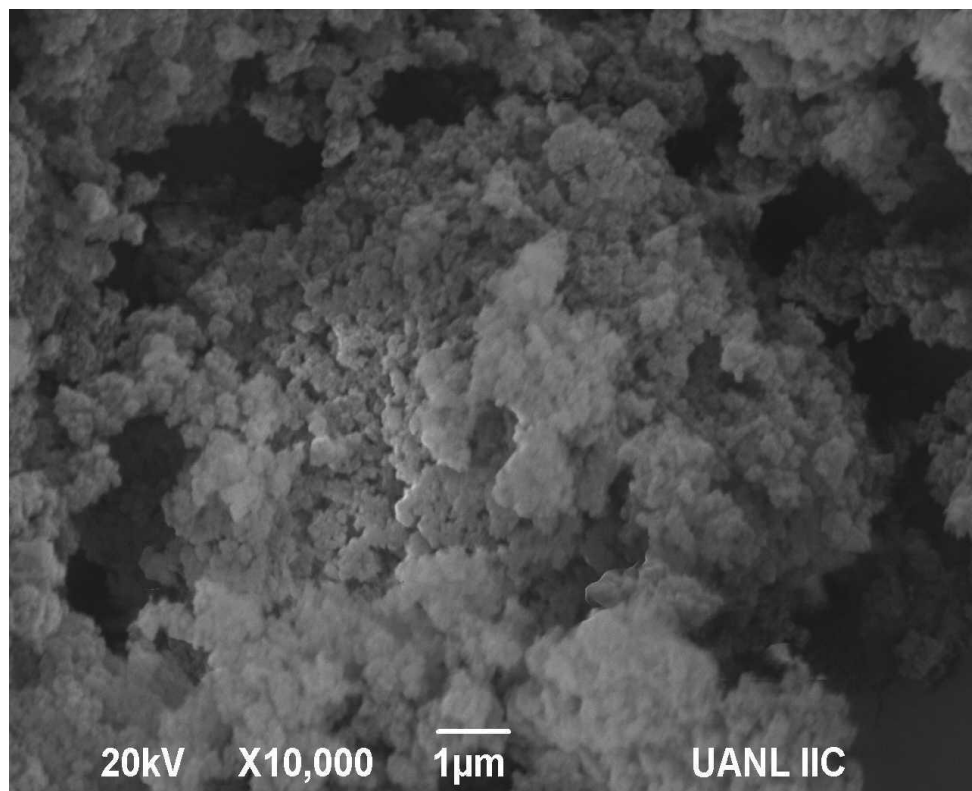


Figura 35. Micrografía del catalizador AS a 10,000X

En la Figura 36 se muestran los resultados del análisis de EDS para el catalizador AS. Se observan los porcentajes en peso de los elementos que lo conforman, pudiendo comprobar la presencia de la alúmina, discutida en DRX. Al comparar la Figura 36 con la Figura 32 se nota que el contenido de carbono en AS es mayor que en AC y se debe a la temperatura de calcinación de ambas muestras, donde en AS se alcanzan temperaturas de 500 °C para tener una baja deshidroxilación, lo cual no permite una mayor descarbonización del material, no así la AC que alcanza temperaturas por encima de los 800 °C [45].

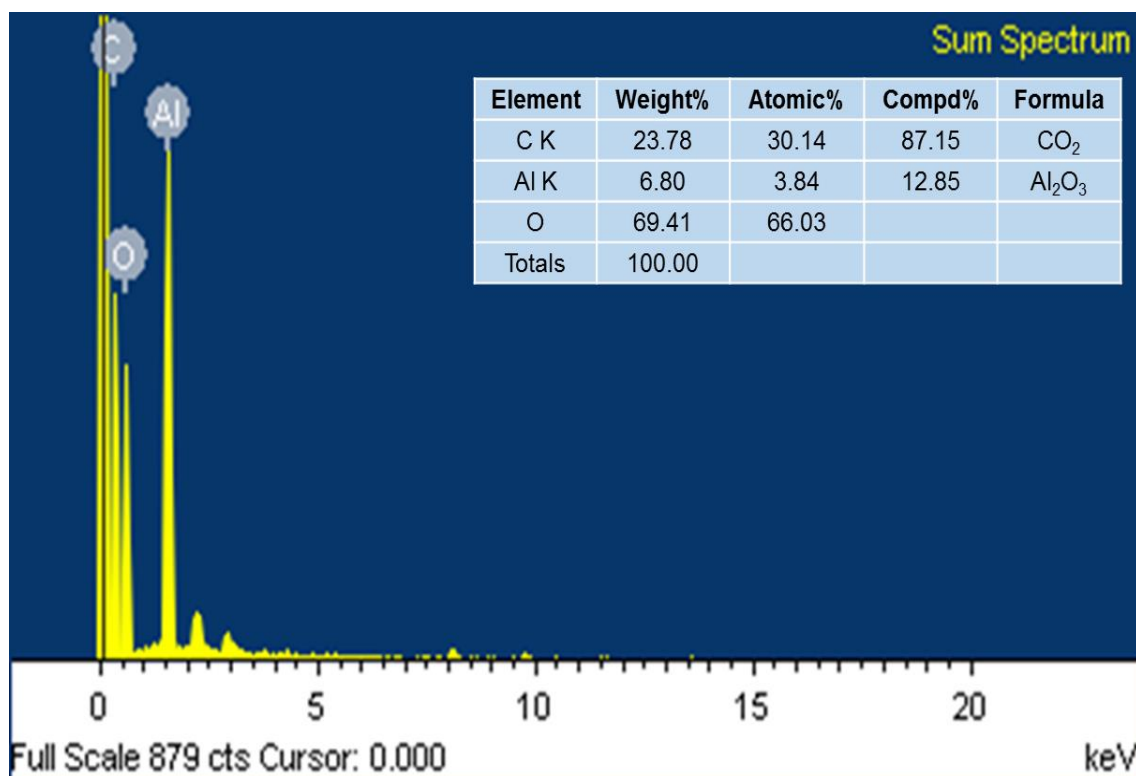


Figura 36. Composición química de AS por EDS

c. Alúmina Sintética Bifuncionalizada (ASB).

La Figura 37 corresponde a una micrografía del catalizador ASB, en el que se observan partículas de forma irregular en un intervalo de tamaño entre 2 μm a 30 μm con un promedio de 10 μm , la cual está a una magnificación de 1,000X y en la que se puede apreciar la morfología del aglomerado. De esta misma manera, en la Figura 38 se observan los aglomerados característicos de la

alúmina de forma irregular también en un intervalo de tamaño entre 125 nm a 450 nm con un promedio de tamaño de 200 nm. Por otro lado, en la Figura 39, se observa a una magnificación de 10,000X como en el catalizador ASB hay menos cantidad de los poros observados en el catalizador AS, que se puede explicar debido a que estos sitios fueron ocupados por los grupos orgánicos adicionados sobre la superficie del catalizador [7], confirmando la presencia de éstos y demostrado en el FTIR.

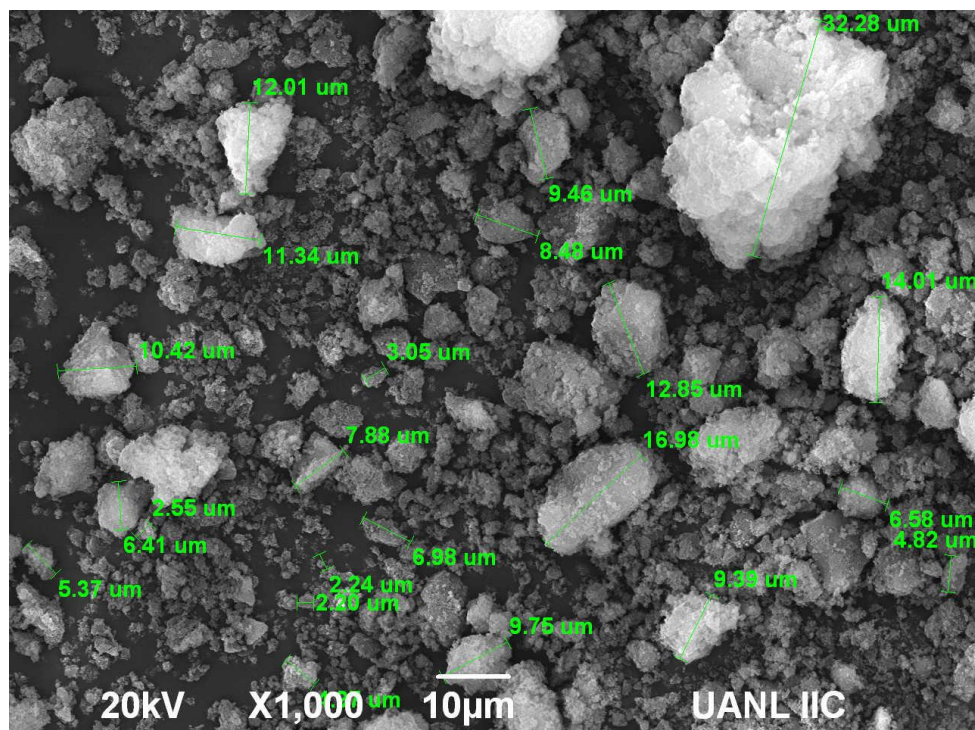


Figura 37. Micrografía del catalizador ASB a 1,000X

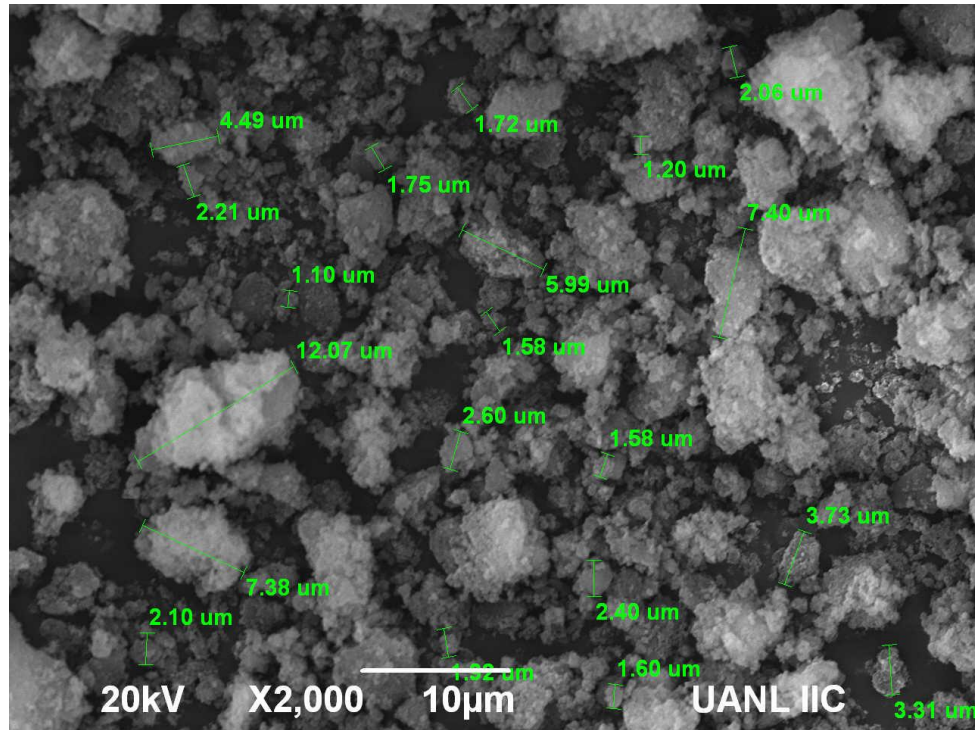


Figura 38. Micrografía del catalizador ASB a 2,000X

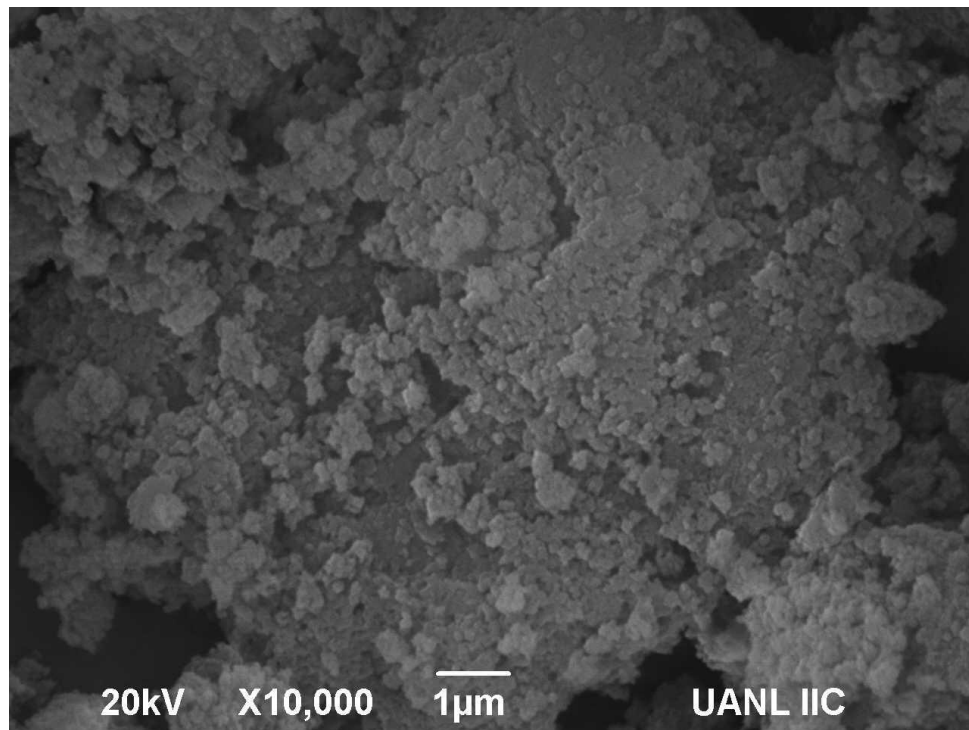


Figura 39. Micrografía del catalizador ASB a 10,000X

De esta manera, en la Figura 40 se pueden observar los resultados del análisis de EDS para el catalizador ASB, donde se puede ver que las composiciones de C, Al y O permanecen casi igual, confirmando que la estructura de la fase alúmina permanece igual y no cambia por la modificación del catalizador. Mientras que también, se observa la presencia de otros elementos producto de la modificación durante el grafting como: Si, Na y S. La presencia del Si se debe al MPTMS agregado durante la primera funcionalización, ya que dicho compuesto posee en su estructura silicio. La presencia del sodio se debe al NaH agregado durante la segunda funcionalización para desprotonar el 1,3-propanosulfona. Y la presencia de azufre se debe a los grupos orgánicos anclados (tiol y sulfónico), ya que en su estructura contienen este elemento. De manera que, la presencia de azufre y silicio confirma el anclaje de éstos grupos en la superficie del catalizador, lo cual es deseado para llevar a cabo el proceso de reacción en estudio.

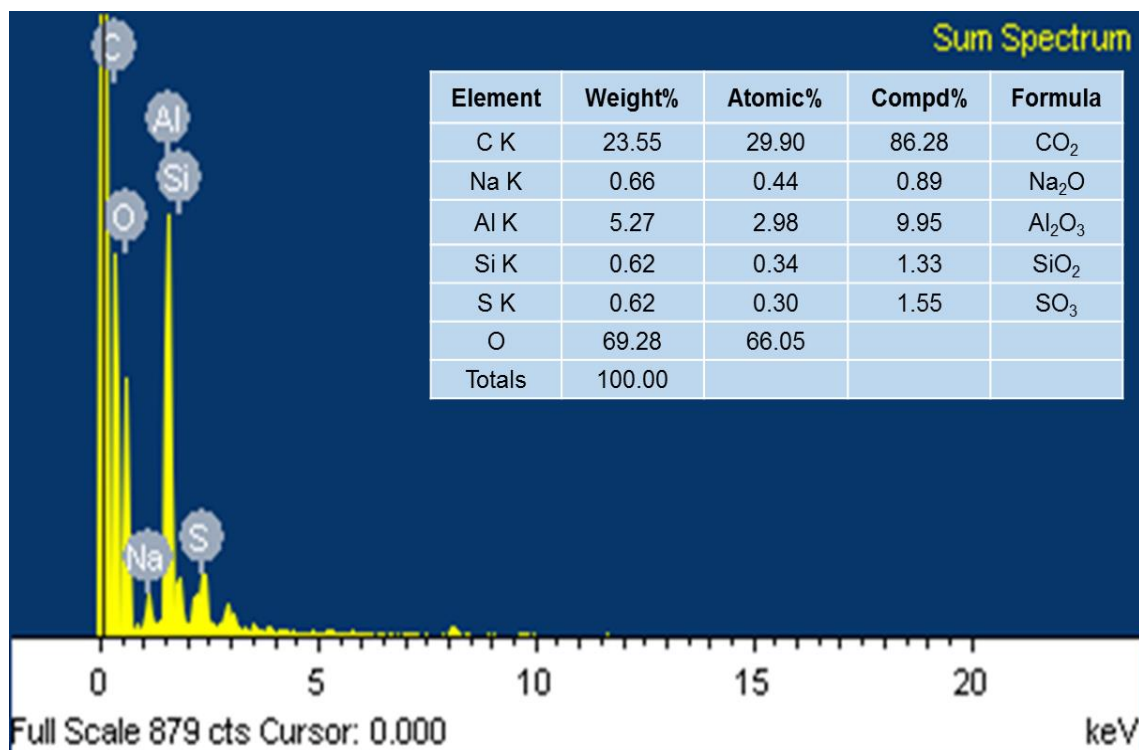


Figura 40. Composición química de ASB por EDS

4.1.6. Desorción a Temperatura Programada (TPD-NH₃).

Para explorar las propiedades ácidas de superficie de los catalizadores, se utilizó amoníaco como molécula de prueba en una serie de experimentos de TPD. Se decidió utilizar la señal TCD (detector de conductividad térmica) de NH₃ en lugar de cualquier otro procedimiento de detección (gravimétrico o masas), ya que al desarrollar el método a altas temperaturas otros eventos térmicos pueden darse simultáneamente a la desorción de amoníaco, incluyendo la degradación de los grupos funcionales o desorción de algunas impurezas del soporte [65].

En la Figura 41 se muestra el perfil TPD-NH₃ de los catalizadores AC y AS en un intervalo de 100 a 500 °C. No se observan picos de desorción de amoníaco en comparación con la Figura 42, donde se muestra perfil TPD-NH₃ del catalizador ASB. Esto, debido a que AC y AS son materiales puros y polimorfos, sin modificación ni dopados, donde sólo ocurren cambios en su forma cristalina [63], lo cual es ideal para analizar por ésta técnica los sitios ácidos superficiales de éstos catalizadores. De esta manera, en la Figura 41, se designaron tres zonas de sitios ácidos dependiendo de la temperatura de desorción [66] para ambos catalizadores como se muestra en la Tabla 4.

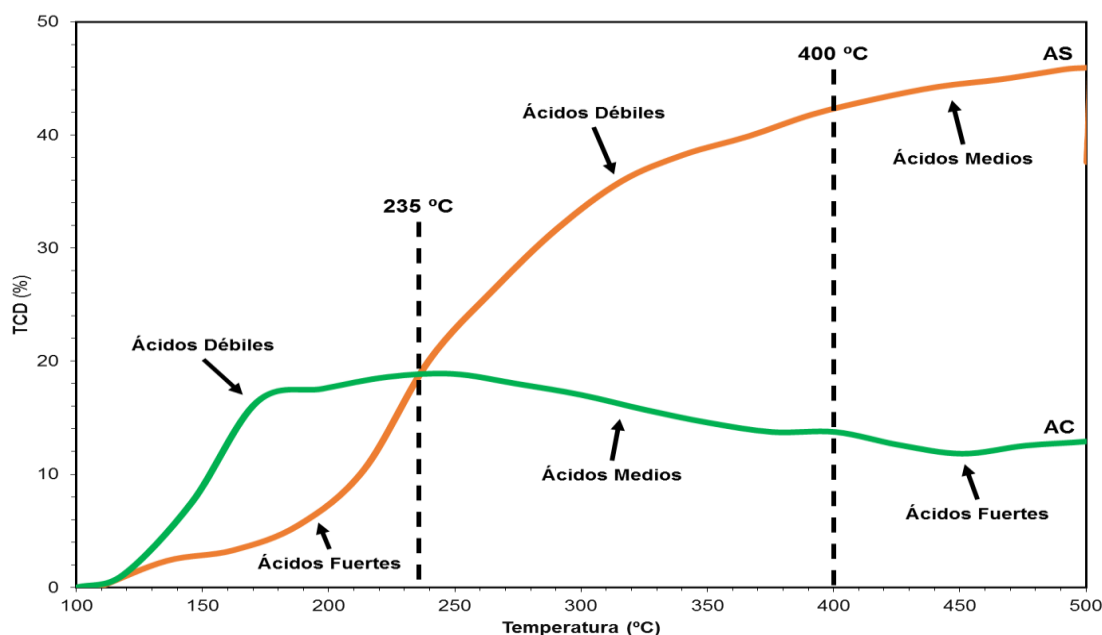


Figura 41. Perfil TPD-NH₃ de los catalizadores AC y AS

Tabla 4. Zonas de sitios ácidos en los catalizadores objeto de estudio.

Catalizadores	Intervalos de Temperatura (°C)		
	Ácidos débiles	Ácidos medios	Ácidos fuertes
AC	100 – 235	235 – 400	400 – 500
AS	235 – 400	400 – 500	100 – 235
ASB	250 – 500	500 – 550	100 – 250

Como se puede evidenciar en la Tabla 4, los sitios ácidos para las alúminas AC y AS varían de acuerdo al intervalo de temperatura, lo cual se debe al tratamiento térmico al que fueron sometidos durante su preparación. La alúmina comercial, por ejemplo, al ser preparada a altas temperaturas de calcinación aloja sitios de ácido fuerte a altas temperaturas y débiles a bajas temperaturas, no así la alúmina sintética en estudio.

Según Jian Zhi Hu *et al.* (2016), realizaron análisis de diferentes fases de alúmina y observaron que para la γ -alúmina había un intervalo de sitios débiles en un pico de desorción de amoníaco a un intervalo de temperatura intermedio como el de la Figura 41 y a medida que se analizaban alúminas tratadas a temperaturas más altas estos sitios iban desapareciendo haciéndose medios o fuertes, un fenómeno característico en las alúminas [67].

En este sentido, lo interesante está en el hecho de que para la alúmina sintética a bajas temperaturas se encuentran los sitios de acidez fuerte, lo cual es deseable en la investigación, ya que la temperatura de reacción está dentro de dicho intervalo y estos sitios ácidos activos le darán un mejor desempeño catalítico al material en comparación de la AC como ya se ha demostrado [64]. En general, se acepta que los sitios ácidos primarios de la γ -Al₂O₃ son ácidos de Lewis, quienes representan los centros activos para llevar a cabo los procesos de reacción de deshidratación [68, 69].

De la misma manera, se realizó un análisis TPD-NH₃ a la alúmina modificada ASB, con la finalidad de estudiar los sitios ácidos y qué tan afectados pudieron haber estado éstos luego de la modificación por grafting. En la Figura 42 se muestra el perfil TPD-NH₃ de la ASB (azul) y otro realizado a las mismas condiciones, pero sin adsorción-desorción de amoníaco (naranja), esto se realizó ya que la señal de desorción del amoníaco se trasponía con la señal de desorción de los grupos funcionales, quienes se comienzan a desorber partir de los 250 °C, temperatura a la cual estos se degradan [7].

De esta forma, en la Figura 42 se puede observar cómo el catalizador ASB mantiene la misma tendencia en la ubicación de los sitios ácidos con respecto a la AS como se muestra en la Tabla 4. Se observan también dos picos de desorción, ya que por estar modificado el material con grupos orgánicos, se pudieran relacionar a la desorción de un grupo primero y luego a la desorción del otro.

Lo interesante una vez más, está en la región de los sitios de ácidos fuertes, ya que como es bien sabido, la modificación por grafting con grupos orgánicos le confiere al catalizador mayor acidez y se puede observar cómo en esta región se intensifica dicha acidez en comparación a la AS de la Figura 41, ya que después de los 250 °C se pierden estos sitios mientras que en la AS se pierden antes de los 235 °C.

De esta manera, se garantiza un buen desempeño del catalizador ASB durante el proceso de deshidratación de la fructosa, el cual se maneja entre intervalos de 60 – 100 °C, es decir, la región donde se encuentran los sitios activos fuertes, garantizando el no-arrastre de estos grupos a estas condiciones.

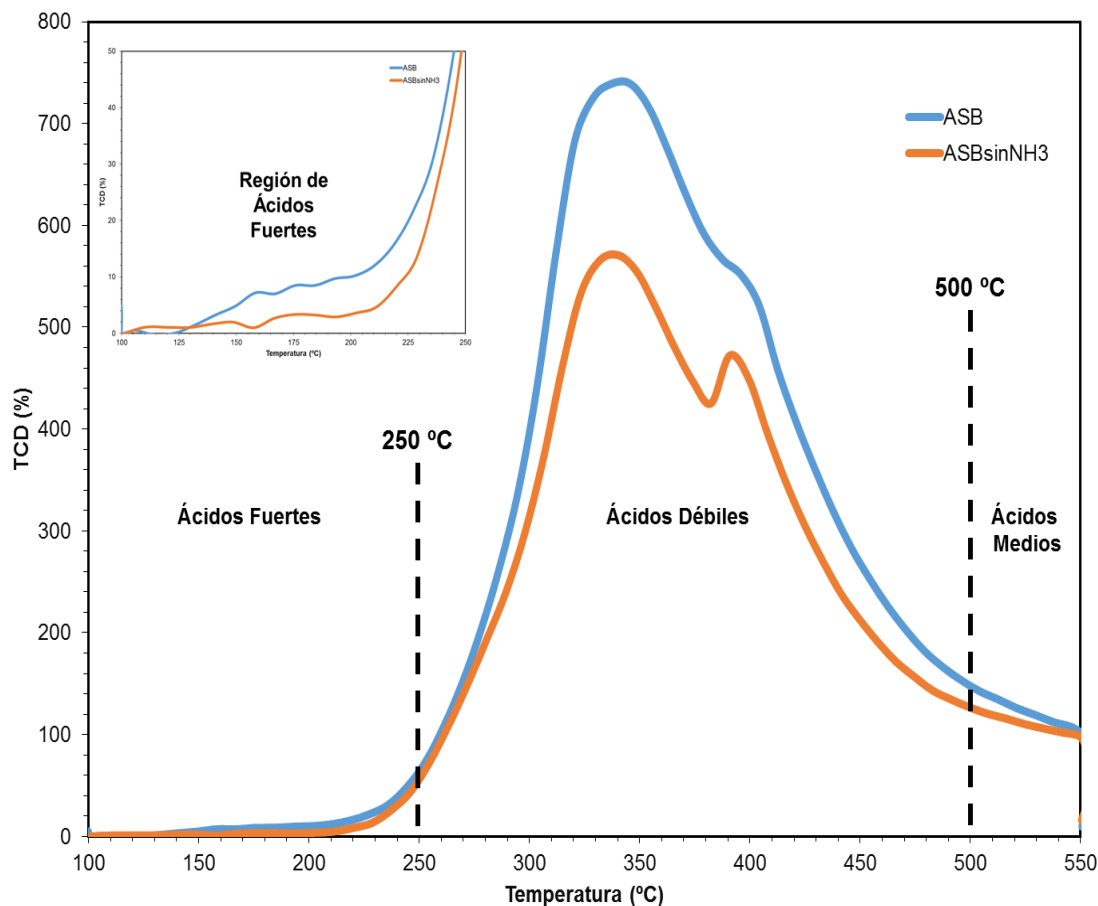


Figura 42. Perfil TPD-NH₃ y TPD del catalizador ASB

4.2. Deshidratación catalítica de la fructosa en un reactor continuo.

4.2.1. Diseño y condiciones del sistema de reacción.

De acuerdo a lo establecido en la metodología, fue diseñado el sistema de reacción propuesto, en el cual se llevaron a cabo todas las pruebas de reacción descritas. La Figura 43 muestra un Diagrama de Tuberías e Instrumentación (DTI) del proceso en estudio, donde a manera ingenieril se representa a manera detallada las partes que conforman el proceso y las variables que se miden y controlan durante el mismo.

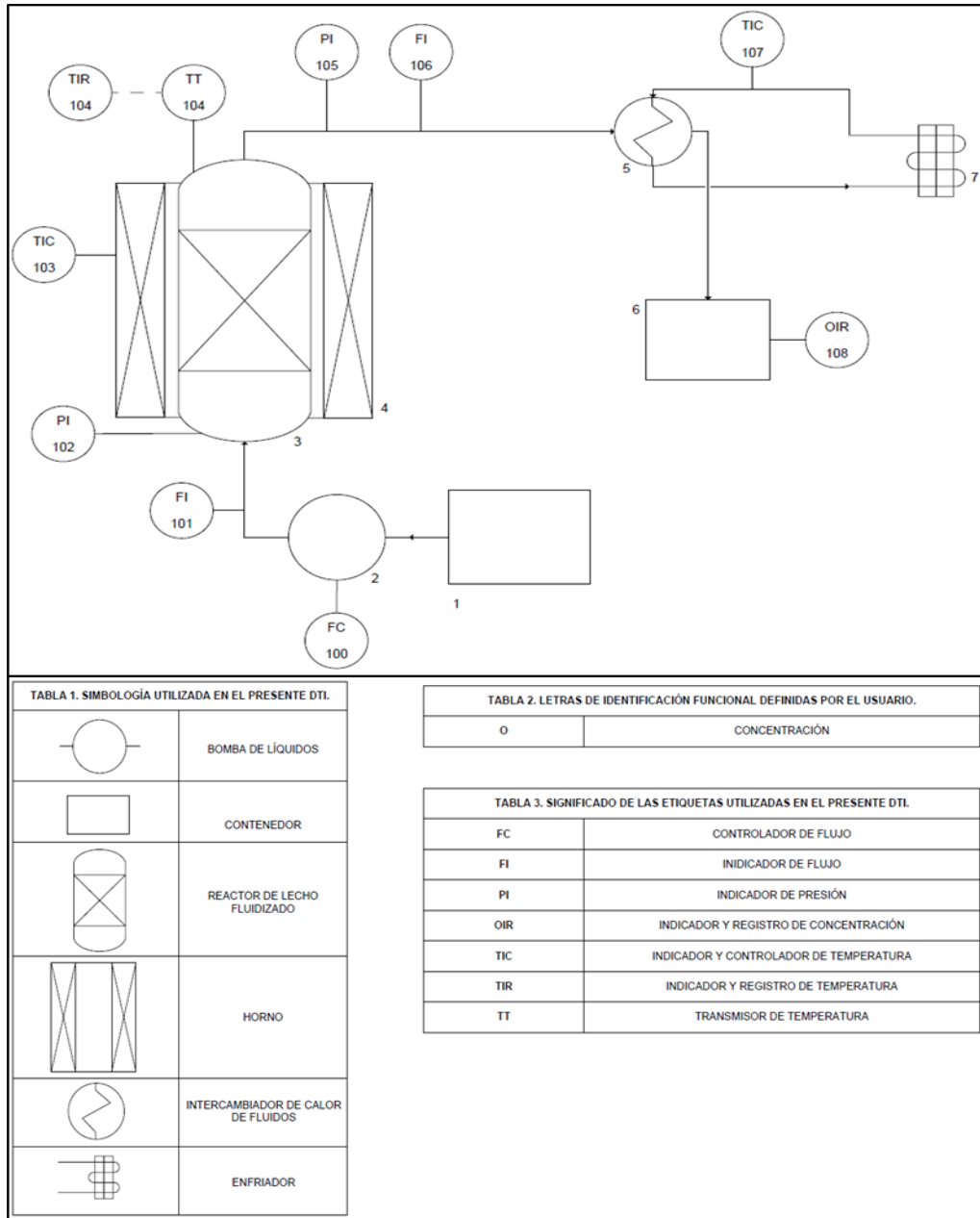


Figura 43. DTI del proceso de deshidratación catalítica de la fructosa. Los números expresan el sentido del fluido.

Este mismo proceso se puede cotejar en la Figura 44 y 45, donde se muestra el diseño elaborado del reactor y el sistema de reacción con las partes que lo componen, ubicado en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Química I del edificio CELAES de la FCQ en la UANL.



Figura 44. Reactor de acero inoxidable de 1/4" de diámetro interno

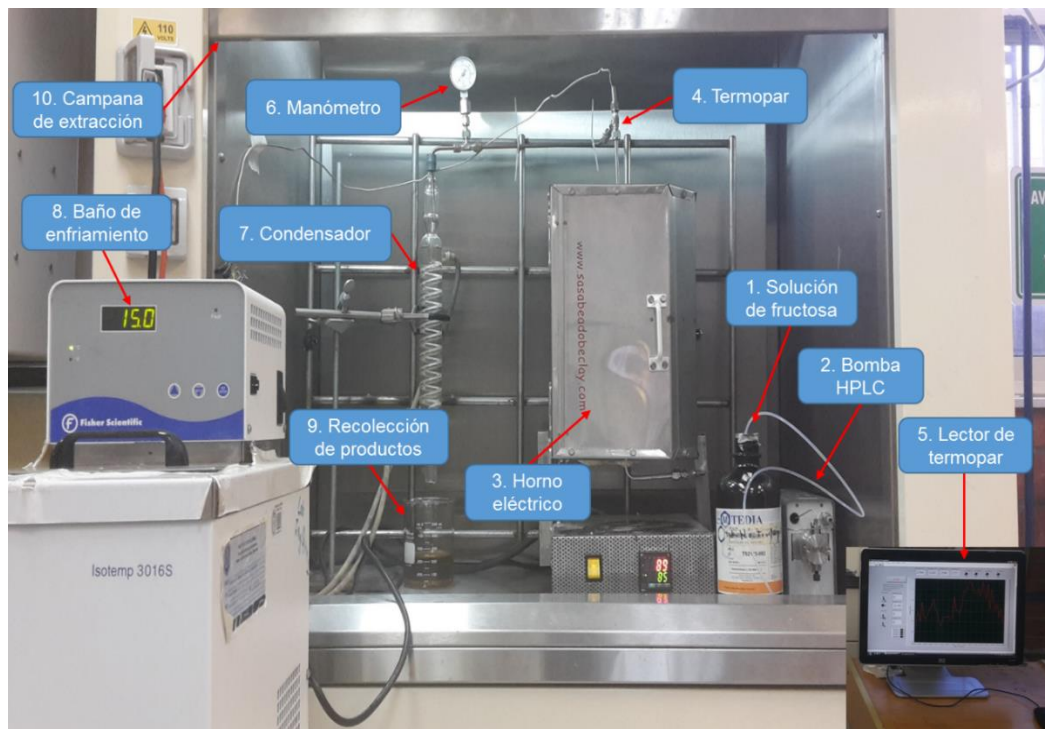


Figura 45. Sistema del proceso de deshidratación catalítica de la fructosa

Es importante resaltar, que según Solis *et al.* (2014) y Crisci *et al.* (2011), quienes realizaron este proceso de reacción en Batch, a parte de la temperatura necesaria para activar dicha reacción (180 °C), emplearon también agitación, ya que se consideraba necesario crear un mezclado homogéneo que ayudara a que se lleve a cabo la reacción [7, 70].

Por su parte, Tucker *et al.* (2012) quienes llevaron a cabo el mismo proceso, pero en continuo y en un sistema presurizado, aunque trabajaron con flujos bajos (0.152 mL/min) emplearon presiones por encima de los 200 psi, con la cual garantizaron, a parte de la temperatura de reacción (130 °C), la fuerza mecánica de agitación provocada por esta presión al hacer contacto con el lecho del catalizador empacado [9].

Además, según Levenspiel (1987), para reacciones donde se necesite crear una mezcla interna entre una fase líquida y otra sólida con una velocidad suficiente para mantenerlas en agitación y movimiento, logrando una uniformidad de la temperatura y evitando la aparición de zonas calientes, se requiere de un reactor de lecho fluidizado [29].

Para este caso de estudio, al tener un sistema no presurizado, a parte de las temperaturas bajas con las que se trabajó (60-90 °C), de igual forma se requirió de una energía mecánica de agitación necesaria para llevar a cabo la reacción, la cual se logró al trabajar con flujos volumétricos por encima de los 5 mL/min, ya que a partir de estos flujos se logra crear, por la propia fluidodinámica del reactor, la fuerza de agitación necesaria como para crear un estado de turbulencia y mezclado homogéneo que permite llevar a cabo la reacción en las mejores condiciones, es decir, un reactor de lecho fluidizado. En la Figura 46, se observa el producto de reacción obtenido al trabajar con flujos volumétricos por debajo de 5 mL/min (A), y al trabajar por encima de 5 mL/min (B).

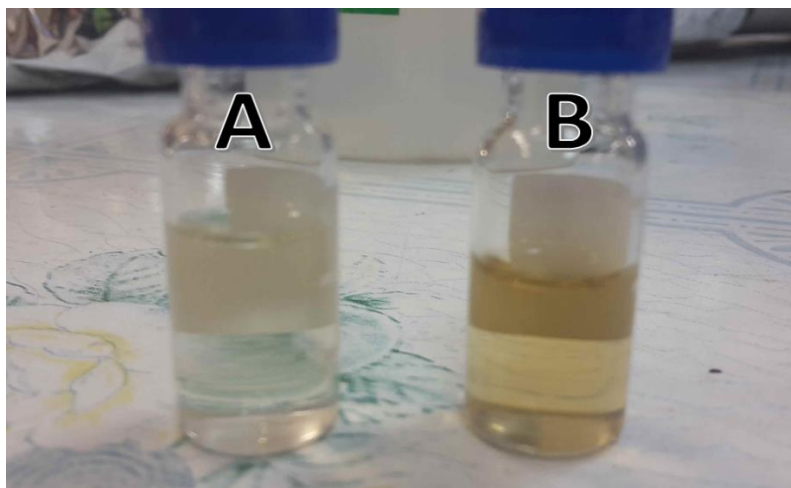


Figura 46. Producto de reacción a 60 °C obtenido al trabajar con flujos volumétricos por debajo de 5 mL/min (A), y por encima de 5 mL/min (B)

4.2.2. Pruebas en estado estacionario a diferentes temperaturas.

Para determinar la conversión de fructosa y la selectividad hacia el HMF, se hicieron pruebas en estado estacionario en el sistema de reacción previamente descrito a diferentes temperaturas y se tomaron alícuotas de producto cada minuto, las cuales fueron analizadas bajo el método desarrollado en HPLC. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Figura 47 y 48.

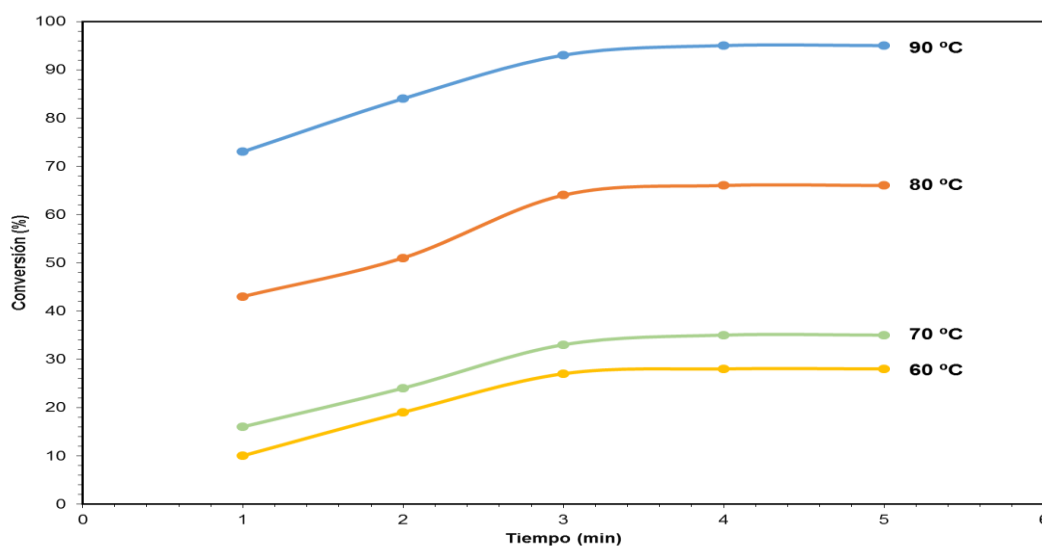


Figura 47. Conversión de fructosa a diferentes temperaturas de reacción

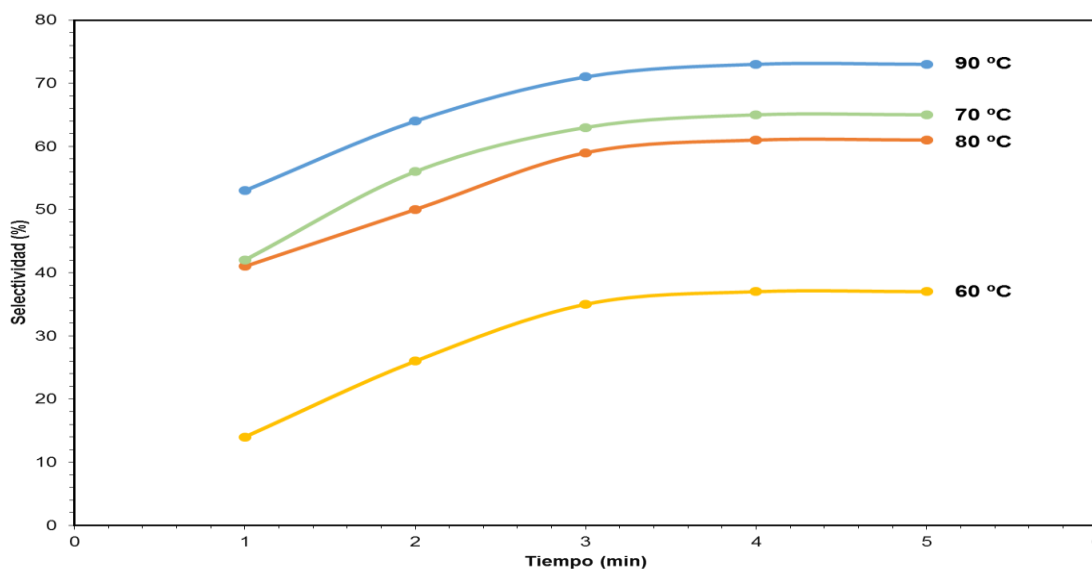


Figura 48. Selectividad hacia el HMF a diferentes temperaturas de reacción

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 47, se puede observar en efecto cómo la conversión de fructosa es mayor a medida que aumenta la temperatura de reacción, llegándose a alcanzar a una temperatura de 90 °C un estado estable de conversión del 95% después de los primeros 3 minutos de comenzar a tomar las alícuotas de reacción. Pero es importante también notar que el aumento de la conversión no ocurre de forma lineal en relación al aumento de la temperatura, sino que para las dos primeras temperaturas el incremento es bajo respecto a las dos últimas que tiene un incremento más pronunciado.

Por otra parte, el comportamiento en la selectividad, que disminuye al aumentar la temperatura, se puede explicar por el hecho de que la fructosa inicia su proceso de caramelización a partir de los 75 °C a condiciones atmosféricas, pudiéndose inferir entonces que a temperaturas entre 60 y 70 °C la fructosa convertida es selectiva hacia el HMF, mientras que a temperaturas entre 80 y 90 °C, parte de la fructosa convertida se carameliza y otra parte es selectiva hacia el HMF. Este hecho se demuestra mediante el estudio realizado por Buera *et al.* (1987), quienes estudiaron las cinéticas de caramelización de diferentes monosacáridos y disacáridos, entre ellos la fructosa a condiciones atmosféricas.

En dicho estudio demostraron que la fructosa presenta una temperatura de caramelización de 110 °C, pero no es sino a partir de los 75 °C donde se inicia este proceso activándose una cinética de reacción de primer orden [71, 72]. Éste análisis se consolida aún más al observar los resultados de la Figura 48, donde se puede notar como a una temperatura de 70 °C hay una mayor selectividad hacia el HMF que a una temperatura de 80 °C, y es porque a los 70 °C, como aún la fructosa no se carameliza, lo que se convierte de la misma se dirige a la formación de HMF, aunque dicha conversión sea baja respecto a la obtenida a los 90 °C. Además, todavía se pudieran considerar resultados competitivos los obtenidos a 90 °C, donde de igual manera se están alcanzando conversiones y selectividades de 95 y 73% respectivamente, valores que entran a competir en los reportados actualmente en la comunidad científica a nivel mundial [7, 9, 70]. En este sentido, se abre un área de oportunidad ya que si se lograra presurizar el sistema se podrían romper dos barreras, la de la caramelización de la fructosa y la de la ebullición del sistema THF-Agua-Fructosa-Alúmina (TAFa), y se podría trabajar fácilmente a altas temperaturas obteniendo seguramente conversiones y selectividades altas. En la Figura 49 se muestran más detallado los resultados de las conversiones de fructosa y selectividades hacia el HMF del sistema de reacción a las diferentes temperaturas en el estado estacionario.

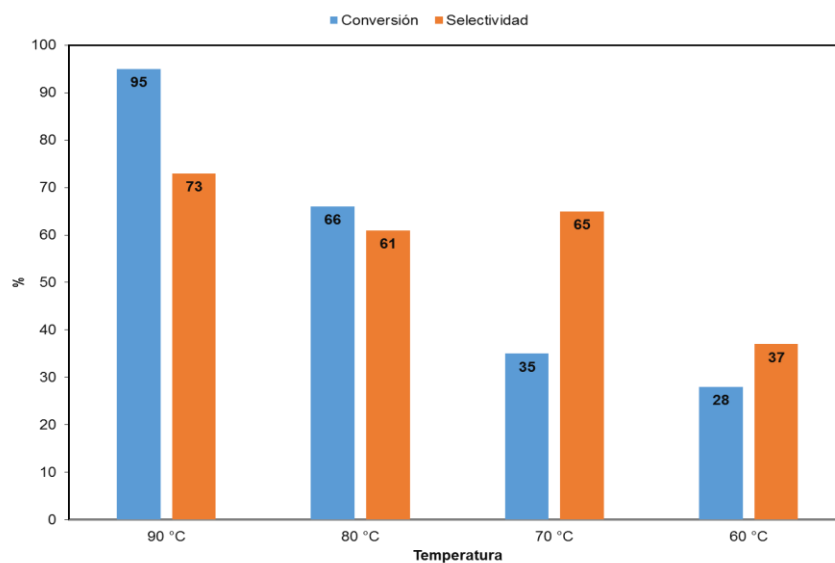


Figura 49. Conversión de fructosa y selectividad hacia el HMF a diferentes temperaturas de reacción

4.2.3. Caracterización de los productos de reacción por FT-IR.

Para evidenciar la formación de HMF durante la reacción, las alícuotas tomadas en estado estacionario fueron analizadas también en FTIR y comparadas con un blanco del sistema de disolventes TAF sin la presencia del HMF. Las Figuras 50 y 51 presentan los espectros de dicho análisis.

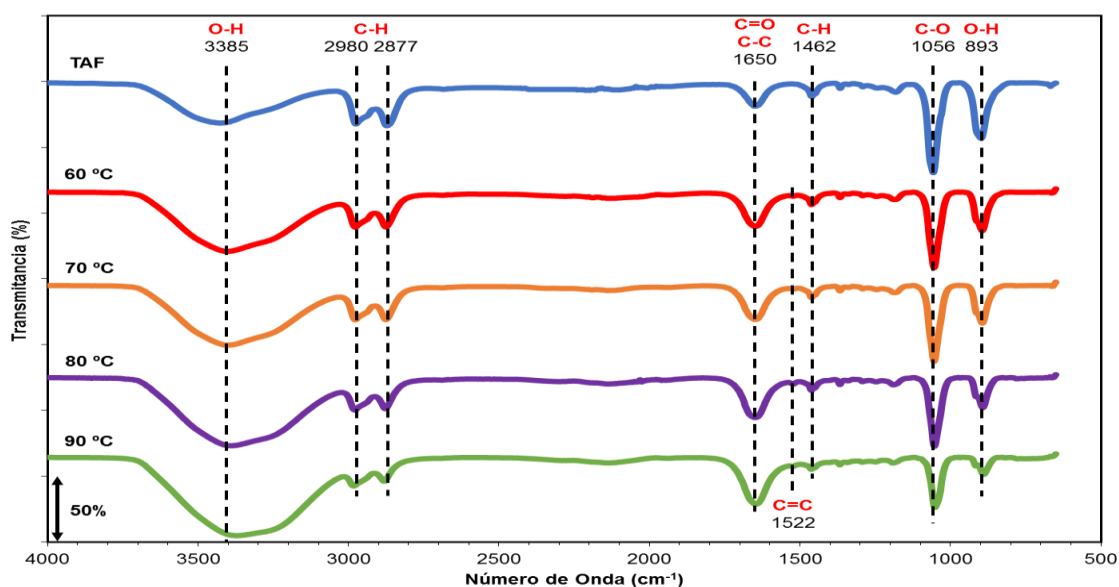


Figura 50. Espectro IR de los productos de reacción a diferentes temperaturas

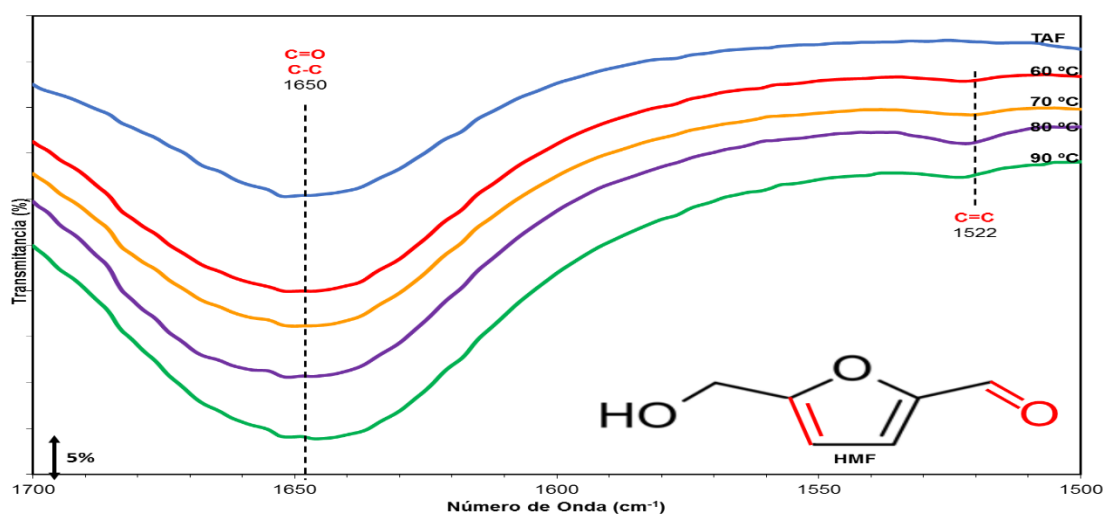


Figura 51. Espectro IR de los productos de reacción a diferentes temperaturas (con escala modificada)

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 50, se puede observar en el sistema TAF la banda a 3385 cm^{-1} , asignada a la vibración del grupo O-H en la fructosa y el agua. Se puede observar que dicha banda incrementa su intensidad a mayor temperatura de reacción, lo cual se puede explicar debido a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H presente en el grupo alcohol de la molécula de HMF, indicando la presencia de éste último en los productos. También se pueden observar a 2980 y 2877 cm^{-1} dos bandas características del THF, debido a las vibraciones C-H de estiramiento asimétrico, donde se nota como a medida que aumenta la temperatura de reacción estos van disminuyendo, lo cual se explica ya que por ser el THF un compuesto volátil, este disminuye su concentración a mayor temperatura, evidenciándose en dicha disminución de las bandas.

Por otra parte, se evidencia también a 1650 cm^{-1} una banda característica que se traspone entre las vibraciones C-C de torsión del THF, las vibraciones C=O de estiramiento (aldehído) del HMF y las vibraciones de flexión del O-H del agua presente [73, 75], formando una sola banda. Cabe notar, que dicha banda aumenta su intensidad a medida que aumenta la temperatura de reacción, esto se debe a que como el THF y el agua bajan su concentración, la banda aumenta debido al aumento en la concentración del HMF en el producto. Además, a 1522 cm^{-1} se puede observar una pequeña banda que se debe a las vibraciones C=C de estiramiento del anillo en la molécula HMF [75]. Cabe resaltar, que esta pequeña banda no se observa en el espectro del sistema TAF, sino que comienza a aparecer en los espectros producto de reacción y se comienza a hacer más notoria a medida que aumenta la temperatura, lo cual indica claramente, una vez más, la aparición del HMF en los productos de reacción y su aumento de concentración. La Figura 51 muestra un acercamiento de la Figura 50 entre 1700 y 1500 cm^{-1} , esto con la finalidad de observar más a detalle el aumento de la banda de 1650 cm^{-1} por las vibraciones C=O de estiramiento del grupo aldehído en el HMF y el aumento de la banda de 1522 cm^{-1} debido a las vibraciones C=C de estiramiento del anillo en la molécula HMF.

Por último, se pueden observar 3 bandas características en la Fructosa y THF que disminuyen su intensidad a mayor temperatura de reacción, como lo son: a 1462 cm^{-1} vibraciones de C-H de estiramiento simétrico del THF, a 1056 cm^{-1} vibraciones C-O de estiramiento asimétrico del THF, C-O de estiramiento asimétrico de la fructosa, a 893 cm^{-1} vibraciones C-O de estiramiento simétrico del THF y C-C de torsión de la fructosa. Estas bandas disminuyen su intensidad debido a que la fructosa en la reacción se consume y el THF se volatiliza debido a las temperaturas de reacción [73, 74]. La Tabla 5 muestra a detalle las vibraciones de los enlaces característicos de cada especie que interviene en la reacción a los diferentes números de ondas.

Tabla 5. Vibraciones de los enlaces en las especies producto de reacción analizadas en FTIR [73-75].

Longitud de onda (cm^{-1})	Especie		
	THF [73]	Fructosa [74]	HMF [75]
3385	-----	O-H de estiramiento	O-H de estiramiento (alcohol)
2980	C-H de estiramiento asimétrico	-----	C-H de estiramiento (aldehído)
2877	C-H de estiramiento asimétrico	C-H de estiramiento	C-H de estiramiento asimétrico (alcohol)
1650	C-C de torsión	-----	C=O de estiramiento (aldehído)
1522	-----	-----	C=C de estiramiento (anillo)
1462	C-H de estiramiento simétrico	-----	-----
1056	C-O de estiramiento asimétrico	C-O de estiramiento asimétrico	-----
893	C-O de estiramiento simétrico	C-C de torsión	-----

4.2.4. Pruebas de estabilidad del catalizador ASB.

Con la finalidad de observar la estabilidad del catalizador ASB en el tiempo, se realizaron pruebas en continuo de la reacción del sistema durante 24 horas de funcionamiento a una temperatura de reacción de 70 °C. La Figura 52 muestra los viales con las alícuotas tomadas del producto de reacción en cada hora de operación del sistema.

Dichas alícuotas fueron analizadas mediante el método desarrollado en el HPLC monitoreando así la conversión de fructosa y la selectividad hacia el HMF en el tiempo. La Figura 53 muestra los resultados de dicho análisis.

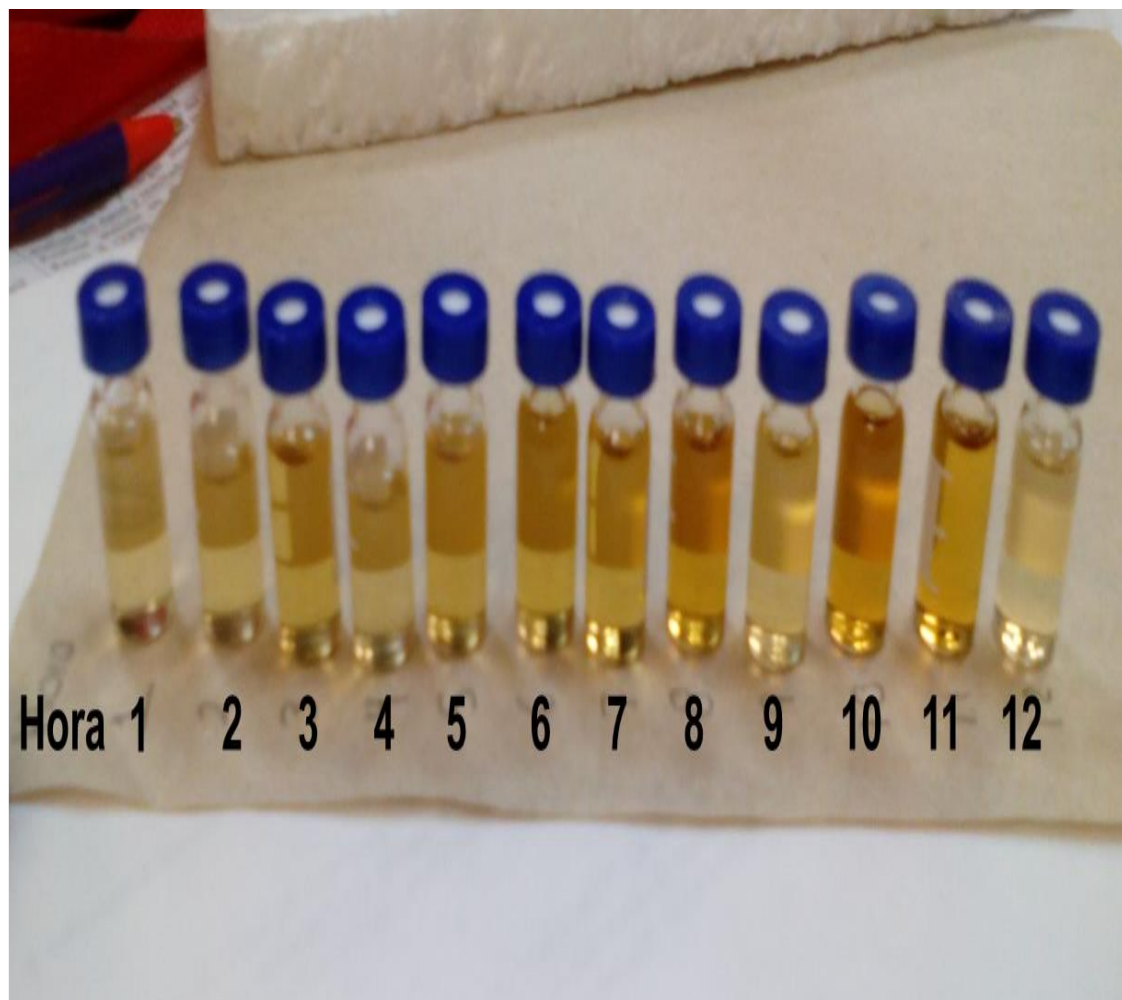


Figura 52. Alícuotas del producto de reacción tomadas a diferentes horas

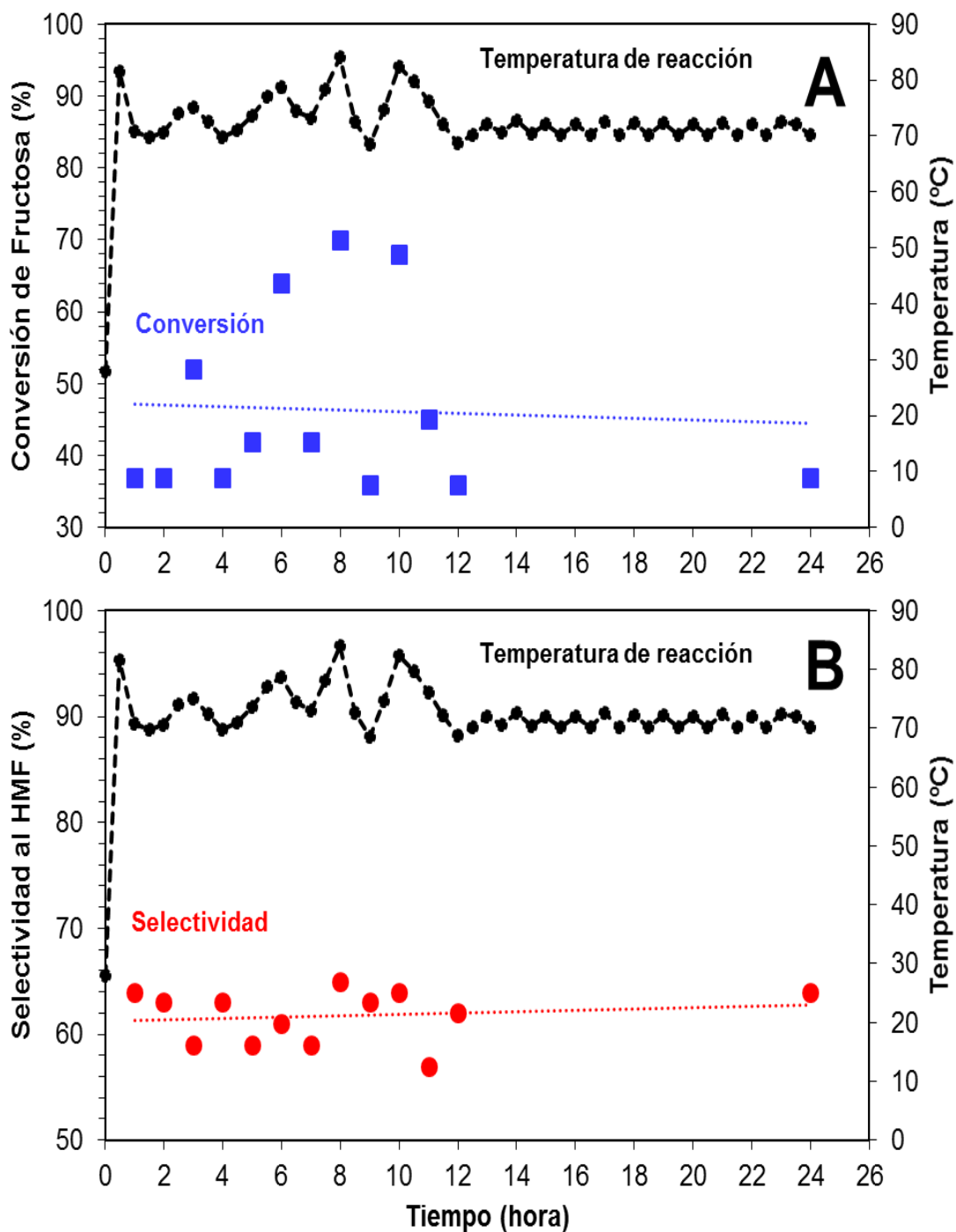


Figura 53. Prueba de estabilidad del catalizador ASB a 24 horas de reacción continua. Donde, A) Conversión de fructosa (cuadros azules) y su línea de tendencia (línea azul punteada), B) Selectividad hacia el HMF (círculos rojos) y su línea de tendencia (línea roja punteada) y en ambos, la temperatura de reacción (línea negra segmentada con puntos)

Como se observa en la Figura 53, el control de la temperatura durante las primeras 12 horas de funcionamiento continuo fue una variable difícil de mantener constante debido a las propias características del horno y las condiciones ambientales externas (temperatura, humedad, flujo de aire, transferencia de calor entre el personal del laboratorio y el medio). No así en las 12 horas durante la noche, ya que las condiciones externas se mantienen constantes y no influyen en la transferencia de calor del horno hacia el sistema. Es debido a esto, el comportamiento observado cualitativamente (cambios en la coloración) en la Figura 52 y cuantitativamente (cierta dispersión en los valores) en la Figura 53. En ambas figuras se logra observar a detalle cambios en el comportamiento de la reacción, pero aún más específicamente en la Figura 53, donde se visualizan cambios en la conversión y selectividad. Dichos cambios, como ya se mencionó, se debe a la inestabilidad de la temperatura del sistema, para lo cual se recomienda aislar el sistema de reacción.

Es importante notar que el comportamiento de este sistema mantiene la misma tendencia de lo explicado durante las pruebas en el estado estacionario, es decir, que en los momentos en los cuales la conversión es mayor (debido al aumento de la temperatura en el sistema por encima de los 70 °C), la selectividad tiende a disminuir (caramelización de la fructosa). Pero cuando la conversión está dentro del intervalo de los 70 °C (35-38 %), la selectividad aumenta, ya que lo que se convierte es selectivo hacia el HMF. Esto se puede evidenciar mejor con las líneas de tendencia en la Figura 53, la cual representa que si la conversión de fructosa aumenta (por el aumento de la temperatura), la selectividad hacia el HMF va a tender a disminuir y viceversa. Pero también, se pudo observar que en los tiempos en los cuales la temperatura del sistema alcanzó casi los 90 °C (hora 8 y 10) la selectividad tendió a aumentar, lo cual se puede explicar debido a que aunque se caramelize la fructosa, como la temperatura de reacción es necesaria para llevar a cabo el proceso de transformación, a dicha temperatura y por el tiempo de contacto, la energía térmica proporcionada al sistema permite que los grupos anclados puedan convertir más eficientemente la fructosa a HMF antes

que ésta se caramelice, teniendo en cuenta que a los 75 °C es cuando se inicia su proceso de caramelización. Tucker *et al.* (2012) emplearon en su sistema presurizado una temperatura de 130 °C, ya que a estas condiciones no presentaron problemas con la caramelización de la fructosa y obtuvieron conversiones eficientes, lo cual en este caso no fue posible debido a que el sistema TAFE tiene un punto de ebullición de 96 °C.

Pero en líneas generales, se puede observar como para las primeras 12 horas de reacción continua, el catalizador ASB desempeña una buena actividad catalítica, ya que no se observan caídas importantes en la conversión o en la selectividad, sino que muestra un comportamiento en general constante en el tiempo a pesar de la inconstancia de la temperatura, ya que la mayoría de los puntos medidos se encuentran dentro del valor de la media. Sería necesario corroborar esto más a fondo realizando pruebas a más tiempo de reacción. No así, el catalizador de sílica diseñado por Tucker, el cual ya para las primeras 10 horas de actividad había tenido una caída en la conversión del 15% aproximadamente, y como se mencionó, en su sistema de reacción no presentaron problemas con la caramelización de la fructosa ya que el mismo estaba presurizado. Pero su catalizador presentó arrastre de los grupos anclados, por ello necesitaron adaptar una cama de sílica-gel a su catalizador como soporte para mantener la estabilidad [9]. Es por ello, que se puede afirmar que el método de modificación de la alúmina sintetizada por sol-gel con estos mismos grupos orgánicos, le brinda a este material mejores propiedades catalíticas en comparación (Tabla 6) para llevar a cabo eficientemente el proceso de deshidratación de la fructosa.

Tabla 6. Comparación de los catalizadores empleados por la comunidad científica en la conversión de fructosa a 5-HMF [7, 9, 70]

Catalizador	Tipo de Reactor	Temperatura de reacción (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)
-------------	-----------------	------------------------------	----------------	------------------

SBA-15-modificado (Crisci, 2011) [70]	Batch	180	79	70
Alúmina modificada (Solis, 2014) [7]	Batch	180	70	50
SBA-15-modificada (Tucker, 2012) [9]	Continuo	130	80	70
Alúmina modificada (Morales, 2016)	Continuo	90	90	73

4.2.5. Análisis Elemental del catalizador fresco y usado.

Por último, y para dar confirmación a la estabilidad del catalizador de alúmina modificado y establecer relación entre las cantidades agregadas de los precursores para el anclaje y las cantidades de grupos funcionales anclados, se realizó un análisis elemental a los catalizadores ASF y ASB frescos y ASB usado a 12 horas y 24 horas de reacción en continuo. En la Tabla 7 se pueden observar los resultados obtenidos.

Tabla 7. Composición de azufre teórica y real en los catalizadores objeto de estudio.

Catalizadores		Concentración de azufre (%p)		
		%S Teórico	%S Real	%Anclado
Frescos	ASF	5.26	3.45	65.6
	ASB	9.49	5.02	52.9
Usados	ASB (12 h)	5.02	2.77	55.2
	ASB (24 h)	5.02	2.59	51.6

Como se puede observar en la Tabla 7, para los catalizadores frescos, en el caso de la ASF se logra anclar el 65.6%, mientras que para la ASB se logra anclar el 52.9%. La disminución de azufre en ASB se debe a la cantidad de solventes que se emplean durante el lavado para remover las impurezas de todas las especies que se usan durante la bifuncionalización. Además, los grupos tiol que no fueron anclados por los sulfónicos puede que también sean removidos durante esta modificación. Es por ello, que se asume esta disminución en el porcentaje de grupos anclados.

Por otra parte, para los catalizadores ASB usados, se puede una vez más confirmar la estabilidad de los mismos, ya que después de 12 y 24 horas de reacción en continuo, no se observan grandes pérdidas de los grupos anclados mediante el contenido de azufre que se puede ver luego del tiempo en reacción. Donde después de 12 horas de reacción permaneció anclado al catalizador el 55.2% de los grupos, mientras que después de 24 horas permaneció el 51.6%, no observándose gran variación en 12 horas de diferencia en reacción.

En este sentido, se pudiera inferir este comportamiento en el material, en el cual para las primeras 12 horas de reacción en continuo se pierde el 44.8% y luego en las siguientes 12 horas sólo el 3.6%, a la inestabilidad del sistema de reacción, ya que como se pudo observar en la Figura 53, la temperatura de reacción se mantiene inestable durante estas primeras 12 horas (durante el día) y por ende todo el sistema por los factores externos de transferencia de calor que obligan al horno a transferir más energía de la programada, lo cual se pudiera inferir que influye en el arrastre de los grupos. Pero luego, en las otras 12 horas de reacción (durante la noche), la temperatura de reacción se mantuvo constante y por ende todo el sistema de reacción, lo cual se ve reflejado en el bajo porcentaje de grupos arrastrados.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES



5.1. Conclusiones.

- El control de la temperatura y el sistema de disolventes durante la síntesis por sol-gel y la modificación por grafting con los grupos tiol y sulfónico incrementó la estabilidad de la γ -alúmina en el proceso de deshidratación de la fructosa en un reactor continuo para la obtención de 5-HMF.
- Se logró sintetizar la alúmina por el método de sol-gel, donde se demostró que los precursores a emplear (alcóxido y alcohol) deben ser compuestos del mismo número de carbonos, sino ocurrirá una reacción de esterificación mediante un intercambio de cadenas carbonadas, lo cual no es deseado.
- Se logró modificar la alúmina sintética con los grupos orgánicos por el método de grafting, al observar por FTIR la presencia del grupo tiol, por medio de la aparición de la banda del grupo Si-O a 1035 cm^{-1} correspondiente al silano del MPTMS; y la aparición del grupo sulfónico, por medio de la aparición de éstos a $1043, 1146$ y 1198 cm^{-1} .
- El tratamiento térmico a altas temperaturas le confiere a la alúmina sintética un mejor proceso de cristalización, pero disminuye su área superficial y ocurre una mayor deshidroxilación o pérdida de grupos OH, lo cual no es deseado. Por eso se tomó 500 °C como una temperatura de calcinación ideal para el anclaje de los grupos orgánicos sobre la superficie del soporte.
- Se pudo evidenciar que la fase de la γ -alúmina comienza a formarse a los 300 °C y luego el proceso de deshidroxilación empieza a 350 °C , con pérdida de peso del 5 y 25% respectivamente. Procesos necesarios para confirmar la formación de la fase gamma alúmina.

- La síntesis por sol-gel le confiere a la AS mejores propiedades superficiales (mayor área superficial y mayor tamaño y volumen de poro) que a la AC. Pero dichas propiedades se reducen al modificar la alúmina con grupos orgánicos (ASB), lo cual es ideal para una mayor área de contacto entre los grupos orgánicos anclados y el reactivo a emplear para llevar el proceso de reacción en estudio.
- Los tratamientos térmicos a los que son sometidos estos materiales influye en su morfología, pudiendo ser más lisa, definida y uniforme a altas temperaturas (alrededor de los 1,000 °C) como la AC y más áspera, rugosa y menos uniforme a temperaturas bajas como la AS. La modificación de la AS con grupos orgánicos no altera la morfología de este material utilizado como soporte.
- Al analizar la acidez de estos materiales se evidenció que la AS posee sitios ácidos fuertes y mayor estabilidad de estos sitios que la AC en un intervalo de entre 100 y 235 °C. Pero al modificar la AS con grupos orgánicos, el intervalo de estos sitios se incrementa hasta 250 °C. Obteniendo sitios ácidos fuertes para el intervalo de temperatura de reacción, lo cual garantiza la permanencia de estos grupos durante reacción.
- Se logró diseñar un sistema compuesto por un reactor continuo de lecho fluidizado, donde se determinó que al trabajar con flujos volumétricos por encima de los 5 mL/min se logra producir una fuerza de agitación necesaria para crear un mezclado homogéneo interno que permite llevar a cabo la reacción.
- Para el sistema en estudio se estimó que a temperaturas entre 60 y 70 °C la fructosa convertida es selectiva hacia el HMF, mientras que a temperaturas entre 80 y 90 °C, parte de la fructosa convertida se

carameliza y otra parte es selectiva hacia el HMF, teniendo en cuenta que a los 75 °C es cuando se inicia su proceso de caramelización.

- A pesar del efecto de caramelización de la fructosa, a los 90 °C de reacción se están alcanzando conversiones y selectividades de 95 y 73% respectivamente. Esto es debido a que la energía térmica proporcionada al sistema permite que los grupos anclados puedan convertir más eficientemente la fructosa a HMF antes que esta se caramelicé; valores que entran a competir en los reportados actualmente en la comunidad científica a nivel mundial.
- Se pudo evidenciar la presencia del HMF en los productos de reacción por el incremento de las bandas a 1650 cm^{-1} de las vibraciones C=O de estiramiento (aldehído) y a 1522 cm^{-1} por las vibraciones C=C de estiramiento del anillo a medida que aumentaba la temperatura de reacción.
- Se logró darle estabilidad al catalizador de alúmina modificado con grupos tiol y sulfónico, ya que no se observaron caídas representativas en la conversión o en la selectividad durante 24 horas de reacción en continuo, sino que mostró un comportamiento en general constante. Confirmado al observar la presencia de los grupos orgánicos anclados después de la reacción en más de un 50% en peso.

5.2. Recomendaciones.

- Sería recomendable presurizar el sistema de reacción para así poder romper dos barreras, la de la caramelización de la fructosa y la de la ebullición del sistema THF-Agua-Fructosa-Alúmina (TAFa), y se podría trabajar fácilmente a altas temperaturas obteniendo probablemente conversiones y selectividades más altas.

- En caso de trabajar con un sistema a condiciones atmosféricas, sería muy recomendable entonces adecuarlo para otro tipo de materia prima, como la glucosa, la cual presenta una temperatura de caramelización a los 160 °C y en la cual no ocurriría este efecto desventajoso para el sistema.
- Sería conveniente realizar una serie de pruebas trabajando con diferentes concentraciones de precursores de los grupos orgánicos para conocer el máximo y/o el óptimo de concentración de grupo tiol y sulfónico que se pudiera agregar al soporte, para lograr conseguir mejores resultados de estabilidad y actividad, ya que la AS es un material que además de contar con mesoporos, también cuenta con macroporos que pueden estar disponibles para depositar estos ácidos orgánicos.
- Por último, para lograr observar un mejor resultado de la desactivación del catalizador en el tiempo, sería recomendable hacer pruebas de estabilidad de mayor duración, para así al menos conocer el tiempo en el que éste material comienza a desactivarse y poder inferir en el porqué del mismo.

REFERENCIAS



1. John Meurig Thomas, Juan Carlos Hernández Garrido, Robert G. Bell, "A general strategy for the design of new solid catalysts for environmentally benign conversions", *Top. Catal.* 2009, 52, 1630–1639.
2. Jaime Sanchez Valente, Esteban López Salinas, Xim Bokhimi, Jorge Flores, Ana M. Maubert, and Enrique Lima, "Sulfated nanocapsular aluminas: Controlling their Brønsted and Lewis acidity" *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 16476–16484.
3. Karl Sohlberg, Stephen J. Pennycook and Sokrates T. Pantelides, "Explanation of the observed dearth of three-coordinated Al on γ -alumina surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 10999–11001.
4. Sergio Bertazzo and Kurosch Rezwan, "Control of α -alumina surface charge with carboxylic acids", *Langmuir* 2010, 26(5), 3364–3371.
5. Nan Jiang, Renliang Huang, Wei Qi, Rongxin Su, Zhimin He, "Effect of formic acid on conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in aqueous butanol media", *Bioenerg. Res.* 2011, 85, 1347–1025.
6. Anthony J. Crisci, Mark H. Tucker, James A. Dumesic, Susannah L. Scott, "Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural", *Top. Catal.* 2010, 53, 1185–1192.
7. Solis, C. "Alúminas modificadas y sus aplicaciones como catalizadores: Para la obtención de hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la fructosa y la degradación del tricloroetileno (TCE)" Tesis de doctorado en ciencias, UANL. México (2014).

-
8. Rivera J. R., Hernández A., Rojas F., Ledezma J., "Sol-gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia, Catalytic combustion activity of trichloroethylene". *Colloid Surface A*. 2007, 315, 147–155.
 9. Mark H. Tucker, Anthony J. Crisci, Bethany N. Wigington, Neelay Phadke. "Acid-Functionalized SBA-15-Type Periodic Mesoporous Organosilicas and Their Use in the Continuous Production of 5-Hydroxymethylfurfural". *ACS Catal*. 2012, 2, 1865–1876.
 10. Secretaria de Energía, SENER, (s.f.). "Balance Nacional de Energía: Producción de energía primaria". Recuperado el 06 de marzo de 2016, <http://sie.energia.gob.mx/>.
 11. Secretaria de Energía, SENER, (s.f.). "Balance Nacional de Energía: Consumo nacional de energía por rubro". Recuperado el 06 de marzo de 2016, <http://sie.energia.gob.mx/>.
 12. Brent H. Shanks, "Conversion of biorenewable feedstocks: New challenges in heterogeneous catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 10212-10217.
 13. Anthony J. Crisci, Mark H. Tucker, James A. Dumesic and Susannah L. Scott. "Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural". *Top. Catal.* 2010, 53, 1185–1192.
 14. Anthony J. Crisci, Mark H. Tucker, Ming-Yung Lee, Se Gyu Jang, James A. Dumesic, and Susannah L. Scott. "Acid-Functionalized SBA-15 Type Silica Catalysts for Carbohydrate Dehydration". *ACS Catal.* 2011, 1, 719–728.
 15. Users Network (BUN-CA). "Manuales sobre energía renovable: Biomasa/ Biomass -1 ed. -San José". C.R. Biomass Users Network (BUN-CA), 2002. ISBN: 9968-904-02-3.

-
16. Yuriy Roman-Leshkov and James A. Dumesic. "Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts". *Top. Catal.* 2009, 52, 297–303.
 17. Mark H. Tucker, Ricardo Alamillo, Anthony J. Crisci, Gretchen M. Gonzalez, Susannah L. Scott, and James A. Dumesic. "Sustainable Solvent Systems for Use in Tandem Carbohydrate Dehydration Hydrogenation". *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2013, 1, 554–560.
 18. Mejía W., y Serrano J. "Obtención del 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa". Tesis de Licenciatura. Universidad de Cuenca. Ecuador (2011).
 19. Peters Max, S. and Timmerhaus D., Klaus. "Plant Design and Economics for Chemical Engineers". International Student Edition. 1965.
 20. Roberto Rinaldi, Ulf Schuchardt. "Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂". *J. Catal.* 2004, 227, 109–116.
 21. Steve S. Zumdahl, Donald J. Decoste. "Chemical principles". Séptima edición. Brooks/Cole p 506, 2013.
 22. Wefers K., Misra Ch. "Oxides and Hydroxides of Aluminum". Alcoa, Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories. p 257, 1987.
 23. Michael F. Ashby, David R. H. Jones. "Materiales para Ingeniería 2. Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño". Editorial Reverté. p 204, 2009.
 24. Duwaid F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford. "Química Inorgánica, volumen 2". Editorial Reverté, S.A. p 778, 1998

-
25. Fogler H. Scott. "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". Tercera edición. Prentice Hall. p 587, 2001.
 26. Saad Ismail; Omar Mohamed. "Synthesis of Organic Compounds over Selected Types of Catalysts". Faculty of Science and Nursing, Jerash Private University, Jordan, p 7, 2011.
 27. Pedro Ramos Castellanos. "Medio ambiente, calidad ambiental". Aquilafuente. Ediciones Universidad de Salamanca. p 164, 2002.
 28. Smith J.M. "Ingeniería de las reacciones químicas". México D. F; Editorial Continental. p 774, 1996.
 29. Paloma Ballesteros García, Rosa Ma. Claramunt Vallespí, Dionisia Saenz del Castillo, Enrique Teso Vilar. "Química orgánica avanzada". Universidad Nacional de educación a distancia Madrid. ISBN electrónico 978-84-362-6799-0. p 142, 2013
 30. C. Jeffrey Brinker, Geordec W. Scherer. "Sol-gel science". The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.inc. p 212-218, 1990.
 31. Luis M. Carballo Suárez. "Introducción a la catálisis heterogénea". Universidad Nacional de Colombia. ISBN 958-701-207-0. P 237, 2008.
 32. A. P. Wight and M. E. Davis. "Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts". Chem. Rev. 102, 3589-3614, 2002.
 33. Walas M., S. "Cinética de las Reacciones Químicas". Editorial Aguilar, S.A. p 515-518, 1972.

-
34. De la Peña Manrique, Ramón. "Introducción al análisis ingenieril de los reactores químicos". Editorial Limusa, S.A. p 147, 1981.
 35. Vilbrandt, Frank and Dryen E., Charles. "Ingeniería Química del Diseño de Plantas Industriales". Editorial Mc. Graw Hill. P 257-261, 1980.
 36. Sanchez-Valente, J., X. Bokhimi, et al. "Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol-gel method." *Applied Catalysis A: General* 2004, 264(2), 175–181.
 37. Sakka S., and Kozuka H. "Handbook of sol-gel science and technology". Volume I: Sol-Gel processing. Kluwer Academic Publisher. p 47–58, 2005.
 38. Brinker J., and Scherer G. "Sol-Gel Science". Academic Press, INC. p 135–142, 1990.
 39. Fernandez M. "Kinetic of the $\gamma \rightarrow \alpha$ alumina phase transformation by quantitative X ray diffraction". *J. Mater Sci.* 2007, 42, 2830–2836.
 40. Song Xiao Lan. "Synthesis of γ - Al_2O_3 nanoparticles by chemical precipitation method". *J. Cent South Univ. Technol.* 2005, 12, 1005–9784.
 41. Norihiro Suzuki. "One-step synthesis of hierarchical porous γ -alumina with high surface area". *J. Sol-gel Sci. Technol.* 2010, 53, 428–433.
 42. Saber, O. and H. M. Gobara. "Optimization of silica content in alumina-silica nanocomposites to achieve high catalytic dehydrogenation activity of supported Pt catalyst". *Egypt. J. Petrol.* 2014, 23(4), 445–454.
 43. Valente, J. S., S. Falcón, et al. "Phosphating alumina: A way to tailor its surface properties." *Micropor. Mesopor. Mat.* 2006, 94(1–3), 277–282.

-
44. Liqiang Wu, Zhikui Yin. "Sulfonic acid functionalized nano γ -Al₂O₃ catalyzed per O-acetylated of carbohydrates". *Carbohydr. Res.* 2013, 365, 14–19.
 45. Carolina Solis Maldonado, Javier Rivera De la Rosa, Carlos J. Lucio-Ortiz, Aracely Hernández-Ramírez, Felipe F. Castellón Barraza, Jaime S. Valente. "Low Concentration Fe-Doped Alumina Catalysts Using Sol-Gel and Impregnation Methods: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance during the Combustion of Trichloroethylene". *Mater.* 2014, 7, 2062-2086.
 46. Dongjiang Yang, Blain Paul, Wujun Xu, Yong Yuan, Erming Liu, Xuebin Ke, Robert M. Wellard, Cheng Guo, Yao Xu, Yuhan Sun, Huaiyong Zhu. "Alumina nanofibers grafted with functional groups: A new design in efficient sorbents for removal of toxic contaminants from water". *Water Res.* 2010, 44, 741–750.
 47. Martín H. Marchena, Mara Granada, Andrea V. Bordoni, María Joselevich, Horacio Troiani, Federico J. Williams, Alejandro Wolosiuk. "Organized thiol functional groups in mesoporous cores hell colloids". *J. Solid State Chem.* 2012, 187, 97–102.
 48. Mosa, J., A. Durán, et al. "Sulfonic acid-functionalized hybrid organic–inorganic proton exchange membranes synthesized by sol–gel using 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)." *J. Power Sources* 2015, 297, 208-216.
 49. Roozbeh Javad Kalbasi, Ahmad Reza Massah, Behnam Daneshvarnejad. "Preparation and characterization of bentonite/PS-SO₃H nanocomposites as an efficient acid catalyst for the Biginelli reaction". *Appl. Clay SCI.* 2012, 55, 1–9.

-
50. B. Greenhalgh, M. Fee, A. Dobri, J. Moir, R. Burich, J.-P. Charland, M. Stanculescu. "DeNO_x activity–TPD correlations of NH₃-SCR catalysts". *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2010, 1–2, 121–127.
 51. Loricera, C. V., P. Castaño, et al. "Designing supported Zn/Ni catalysts for the removal of oxygen from bio-liquids and aromatics from diesel." *Green Chem.* 2012, 14(10), 2759.
 52. Hu, J. Z., S. Xu, et al. "High field ²⁷Al MAS NMR and TPD studies of active sites in ethanol dehydration using thermally treated transitional aluminas as catalysts." *J. Catal.* 2016, 336, 85-93.
 53. J.F. DeWilde, H. Chiang, D.A. Hickman, C.R. Ho, A. Bhan, "Kinetics and mechanism of ethanol dehydration on gamma-Al₂O₃: the critical role of dimer inhibition". *ACS Catal.* 2013, 3, 798–807.
 54. E.P. Parry. "An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids". Characterization of surface acidity, *J. Catal.* 1963, 2, 371–379.
 55. Trejda, M., K. Stawicka, et al. "The role of Nb in the formation of sulphonic species in SBA-15 and MCF functionalised with MPTMS". *Catal. Today* 2012, 192(1), 130–135.
 56. Dang Viet Quang, Jae Eun Lee, Jong-Kil Kim, You Na Kim, Godlisten N. Shao, Hee Taik Kim. "A gentle method to graft thiol-functional groups onto silica gel for adsorption of silver ions and immobilization of silver nanoparticles". *Powder Technol.* 2013, 235, 221–227.
 57. Silversten R., et al. "Spectrometric identification of organic compounds". 7th edition. John Wiley & sons, INC. Chapter 2: Infrared Spectroscopy. USA, p 554-558, 2005.

-
58. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure & Appl. Chem.* 1986, 57(4), 603–619.
 59. Mandana Akia, Seyed Mahdi Alavi, Zi-Feng Yan, "Promoted platinum dehydrogenation catalyst on a nano-sized gamma alumina support", *Petrol. & Coal.* 2010, 52(4), 280–289.
 60. K.M. Parida and Amaresh C. Pradhan, "Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol", *Ind. End. Chem. Res.* 2010, 29, 8310–8318.
 61. Mandana Akia, "Synthesis of high surface area γ -Al₂O₃ as an efficient catalyst support for dehydrogenation of n-dodecane", *J. Porous Mater.* 2010, 17, 85–90.
 62. José Miguel Martín Martínez, "Adsorción física de gases y vapores por carbones", Universidad de Alicante, ISBN 84-86809-33-9. p 245–257, 2009.
 63. Solis C. *et al.* "Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al₂O₃) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE)." Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León, México 2011.
 64. M.R. Hill, T.J. Bastow, S. Celotto, A.J. Hill. "Integrated study of the calcination cycle from gibbsite to corundum". *Chem. Mater* 2007, 19, 2877–2883.
 65. Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman Ch., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J., "Scanning electron microscopy and x ray microanalysis", 3era Ed., ISBN 0 306-47292-9, p 871-891, 2003.

-
66. Carlos J. Lucio Ortiz, Javier Rivera De la Rosa, Aracely Hernández Ramírez, Jose A. De los Reyes Heredia, Paz del Angel, Severino Muñoz Aguirre, Lina M. De León Covián. "Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion". *J. Sol-gel SCI. Technol.* 2011, 58(2), 374–384.
 67. J. Kuo, D. L. Bourell. "Structural evolution during calcinations of sol-gel synthesized alumina and alumina-8 vol % zirconia composite". *Mater SCI+*. 1997, 32, 2687–2692.
 68. Phung, T. K., A. Lagazzo, et al. "A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol." *J. Catal.* 2014, 311, 102–113.
 69. Shi, Z., W. Jiao, et al. "Clean synthesis of hierarchically structured boehmite and γ -alumina with a flower-like morphology". *Micropor. Mesopor. Mat.* 2016, 224, 253–261.
 70. Crisci, A. J., M. H. Tucker, et al. "Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural." *Top. Catal.* 2010, 53(15–18), 1185–1192.
 71. Buera, M. P.; Chirife, J.; Resnik, S., y Lozano, R. "Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of colour changes due to caramelization of various single sugars". *J. Food SCI.* 1987, 52, 1059–1062 (1073).
 72. Buera, M. P.; Chirife, J.; Resnik, S., y Lozano, R. "Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of colour changes due to Millard's reactions between different single sugars and glycine and

- comparison with caramelization browning". *J. Food Sci.* 1987, 52, 1063–1067 (1073).
73. Purkayastha, D. D. and V. Madhurima. "Interactions in water–THF binary mixture by contact angle, FTIR and dielectric studies". *J. Mol. Liq.* 2013, 187, 54–57.
74. Romano, N., M. Santos, et al. "Effect of sucrose concentration on the composition of enzymatically synthesized short-chain fructo-oligosaccharides as determined by FTIR and multivariate analysis". *Food Chem.* 2016, 202, 467–475.
75. Zhang, M., K. Su, et al. "The excellent performance of amorphous Cr_2O_3 , SnO_2 , SrO and graphene oxide–ferric oxide in glucose conversion into 5-HMF." *Catal. Com.* 2015, 69, 76–80.

APÉNDICE



APÉNDICE A. CURVAS DE CALIBRACIÓN

En la Tabla 8 se muestran las soluciones de estándares preparados para la construcción de la curva de calibración de las especies que intervienen en la reacción.

Tabla 8. Soluciones de estándares preparados.

Muestras de estándares	Concentración (%p)			
	Fructosa	HMF	THF	Agua
Solución 1	0.5	0.6	79.1	19.8
Solución 2	1	0.9	73.6	24.5
Solución 3	1.5	1.2	64.9	32.4
Solución 4	2	1.4	48.3	48.3

Estos estándares fueron analizados por el método desarrollado en HPLC, obteniendo los cromatogramas como el mostrado en la Figura 54, donde en A se puede observar el cromatograma obtenido por el detector de índice de refracción en el cual se analiza la fructosa y el THF, y en B se puede observar el cromatograma obtenido por el detector de arreglo de diodos en el cual se analiza el HMF a una longitud de onda de 250 nm. Las áreas de los picos detectadas por las señales en los cromatogramas de las especies separadas fueron calculadas. En la Tabla 9 se muestran los resultados para el caso de la fructosa.

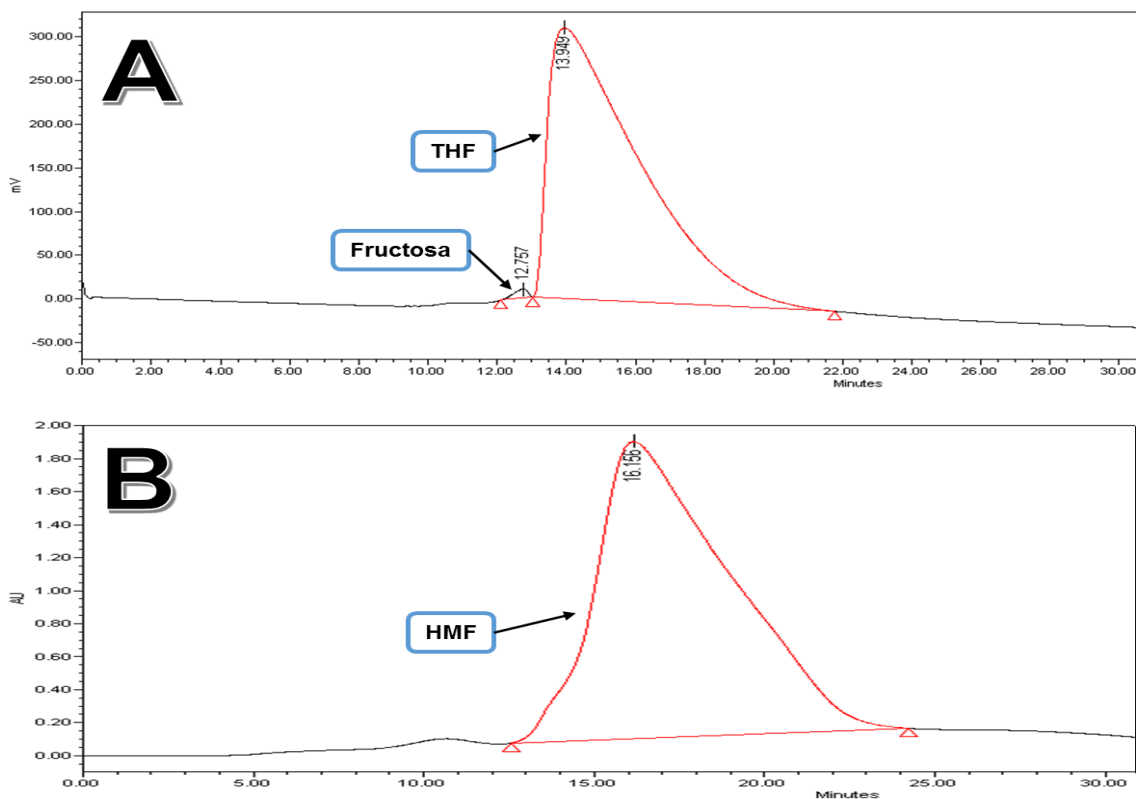


Figura 54. Cromatogramas del método desarrollado en HPLC, donde A) detector de IR para fructosa y THF y B) detector de UV para HMF

Tabla 9. Áreas de los picos calculados en EMPOWER para diferentes concentraciones en el caso de la fructosa.

Fructosa	
Concentración (%p)	Área ($\mu V*s$)
2	979869
1.5	863732
1	513695
0.5	270332

Estos valores de la Tabla 9 se introdujeron Excel y mediante una regresión lineal se procedió a obtener la curva de calibración de la fructosa en este rango de concentraciones como se muestra en la Figura 55A. De esta misma forma se procedió con el THF y el HMF obteniendo así sus curvas de calibración también como se muestra en la Figura 55B y 55C respectivamente.

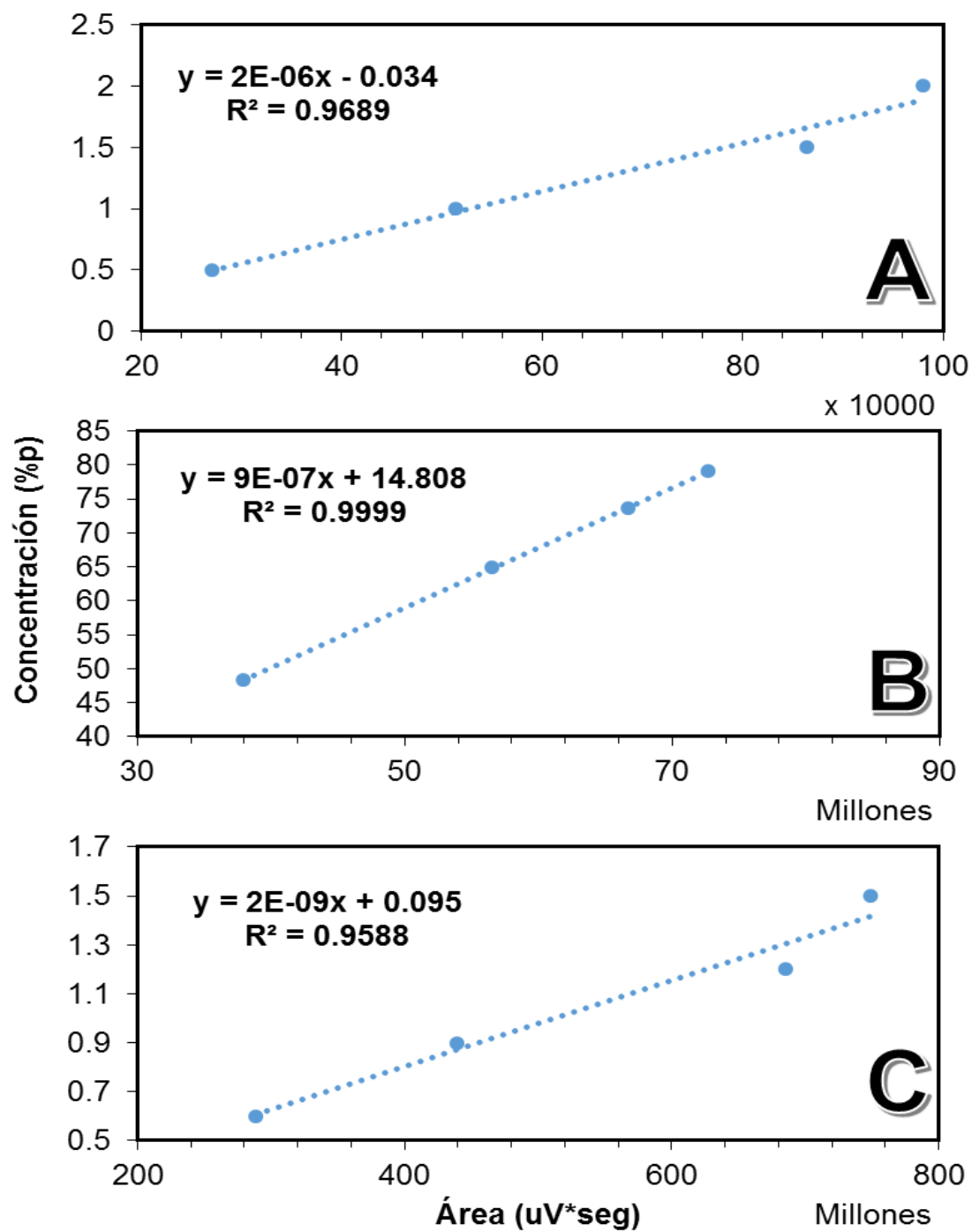


Figura 55. Curvas de calibración en HPLC de las especies A) Fructosa, B) THF y C) HMF

APÉNDICE B. CÁLCULOS DE CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD.

La conversión y la selectividad fueron calculadas como muestran las ecuaciones 4 y 5 [9]:

$$Conversion = \frac{n_{F \text{ reaccionado}}}{n_{F \text{ alimentado}}} = 1 - \frac{n_{F \text{ salida}}}{n_{F \text{ entrada}}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 4}$$

$$Selectividad = \frac{n_{HMF \text{ producido}}}{n_{F \text{ reaccionado}}} = \frac{n_{HMF \text{ salida}}}{n_{F \text{ entrada}} - n_{F \text{ salida}}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 5}$$

Debido a que los datos se manejaron en fracción másica para cada especie, fue necesario convertirlo a fracción molar mediante la ecuación 6:

$$y_i = \frac{x_i / PM_i}{x_j / PM_j + x_k / PM_k + x_l / PM_l + \dots} \dots\dots\dots \text{Ecuación 6}$$

Donde i, j, k, l... representan las especies que intervienen en la reacción, de esta manera, para el caso de la fructosa, la ecuación 7 se representa como:

$$y_F = \frac{x_F / PM_F}{x_F / PM_F + x_{THF} / PM_{THF} + x_{Agua} / PM_{Agua} + x_{HMF} / PM_{HMF}} \dots \text{Ecuación 7}$$

De igual forma se realizó para conocer la fracción molar de las otras especies. La Tabla 10 muestra los datos de las concentraciones de las especies a la entrada del proceso, es decir, THF-Agua (4:1 %p) y 2% en peso de fructosa.

Tabla 10. Concentración de las especies a la entrada del proceso.

Especie, <i>i</i>	Peso Molecular, <i>PM_i</i>	Fracción másica, <i>x_i</i>	Fracción molar, <i>y_i</i>
Fructosa	180.16	0.0200	5.07E-03
THF	72.11	0.7843	0.4977

Agua	18.02	0.1958	0.4972
HMF	126.11	0	0

Luego de esto, para conocer las fracciones másicas de las especies a la salida del proceso, fue necesario utilizar las curvas de calibración de la Figura 55 para convertir las áreas de los picos leídos en el análisis HPLC en concentración másica, calculando las fracciones másicas de Fructosa, THF y HMF; la concentración de agua fue la diferencia de la suma de éstas. Esto se llevó a cabo con una hoja de cálculo de Excel. La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos con estos cálculos para una alícuota analizada a 90 °C en estado estacionario.

Tabla 11. Concentración de las especies a la salida del proceso.

Especie, <i>i</i>	Área (uV*s)	Fracción másica, <i>x_i</i>	Fracción molar, <i>y_i</i>
Fructosa	92409	0.0015	2.34E-04
THF	33751442	0.4518	1.75E-01
Agua	-----	0.5306	8.21E-01
HMF	754192006	0.0160	3.55E-03

De esta forma, conocida las fracciones molares a la entrada y a la salida del proceso se procedió a utilizar las ecuaciones 6 y 7 para calcular la conversión y la selectividad como se muestra a continuación en las ecuaciones 8 y 9:

$$Conversión = 1 - \frac{2.34 \times 10^{-4}}{5.07 \times 10^{-3}} = 0.9540 \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 8}$$

$$Selectividad = \frac{3.55 \times 10^{-3}}{2.34 \times 10^{-4} - 5.07 \times 10^{-3}} = 0.7327 \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 9}$$

En este sentido, a 90 °C y en estado estacionario la conversión de fructosa se reportó del 95% y la selectividad hacia el HMF de 73%. Así mismo, se procedió a calcular las conversiones y selectividades para las otras temperaturas en todos los puntos para las pruebas del estado estacionario y para las pruebas de estabilidad del catalizador.

APÉNDICE C. CÁLCULOS DE LA COMPOSICIÓN TEÓRICA DE AZUFRE EN LOS CATALIZADORES.

Para conocer la cantidad teórica de azufre presente en los catalizadores y poder relacionarlo con los grupos orgánicos anclados (tiol y sulfónico, ya que estos en su estructura poseen azufre), se partió de las sustancias precursoras que donan dichos grupos (MPTMS y 1,3-propanosultona respectivamente) como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Propiedades de los precursores usados durante el anclaje.

Precursor	Fórmula química	Peso molecular	Mol añadido (mmol)
MPTMS	C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi	196.34	4.85
1,3-propanosultona	C ₃ H ₆ O ₃ S	122.14	14.82

Mediante la Ecuación 10 se conoció la masa en miligramos de los precursores usados en el anclaje (ver punto 3.2.2, parte a y b), y por relación estequiométrica se procedió a conocer la masa en miligramos de azufre contenida en las cantidades de precursores empleadas como se muestra en la Ecuación 11.

$$masa (mg) = Peso\ molecular \times mol(mmola) \dots\dots\dots Ecuación\ 10$$

$$\begin{aligned}
 &masa\ de\ azufre\ (mg) \\
 &= mol\ de\ precursor \\
 &\times\ Relación\ estequiométrica \dots\dots\dots Ecuación\ 11 \\
 &\times\ Peso\ atómico\ de\ azufre
 \end{aligned}$$

En este sentido, mediante las Ecuaciones 10 y 11 se muestran los procedimientos llevados a cabo para conocer la cantidad en masa de MPTMS y de azufre contenida en ésta (Ecuación 12 y 13). De la misma manera se realizó para calcular con el 1,3-propanosultona como se resume en la Tabla 13.

$$m_{MPTMS} = 196.34 \frac{mg}{mmol} \times 4.60 \text{ mmol} = 903.16 \text{ mg} \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 12}$$

$$m_S = 4.85 \text{ mmol MPTMS} \times \frac{1 \text{ mmol S}}{1 \text{ mmol MPTMS}} \times \frac{32.064 \text{ mg S}}{1 \text{ mmol S}} = 155.51 \text{ mg} \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 13}$$

Tabla 13. Cantidades en masa calculadas para los precursores usados durante el anclaje.

Precursor	Catalizador	Masa de precursor añadida (mg)	Masa de azufre en el precursor (mg)	Masa de catalizador añadida (mg)
MPTMS	ASF	951.3	155.51	1,000
1,3-propanosultona	ASB	1,809.6	475.05	1,500

Para el cálculo de la cantidad teórica de azufre contenida en los catalizadores ASF y ASB, con la cual se puede estimar el anclaje de los grupos funcionales, se empleó la Ecuación 14.

$$\%peso_{S \rightarrow catalizador} = \frac{masa_{S \rightarrow precursor}}{m \text{ de precursor} + m \text{ de catalizador} + m \text{ de impurezas}} \times 100 \quad \dots\dots \text{Ecuación 14}$$

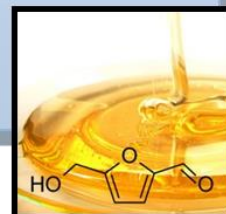
De esta manera, se muestra en la Ecuación 15 el procedimiento usado para calcular el porcentaje en peso teórico de azufre contenido en el catalizador ASF, el cual debe corresponder a los obtenidos mediante el análisis elemental. De la misma forma, se realizó con el catalizador ASB como se resume en la Tabla 14.

$$\%peso_{S \rightarrow ASF} = \frac{147.49}{903.16 + 1,000 + 1,000} \times 100 = 5.26\% \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 15}$$

Tabla 14. Porcentaje en peso teórico de azufre de los catalizadores objeto de estudio.

Cantidad Teórica: Relación Estequiométrica	
S_{ASF} (%p)	S_{ASB} (%p)
5.26	9.49

ANEXOS



Atlantic Microlab, Inc.

Sample No. 1
 6180 Atlantic Blvd. Suite M
 Norcross, GA 30071
 www.atlanticmicrolab.com

Company/School Clemson University
 Dept. Chemistry
 Address 235 HL Hunter
 City, State, Zip Clemson SC 29634

Professor/Supervisor: Carlos Garcia Name Carlos Garcia Date 4/6/16
 PO# / CC# 0973R 2346 Phone (710) 488-1264

Element	Theory	Found	Single <input checked="" type="checkbox"/>	Duplicate <input type="checkbox"/>
S		3.45		

Elements Present: C, H, O, Al, Si, S
 Analyze for: Sulfur (s)
 Hygroscopic Explosive
 M.P. _____ B.P. _____
 To be dried: Yes No
 Temp. 150°C Vac. _____ Time 2 hours
 Rush Service Rush service guarantees analyses will be completed and results available by 5 PM EST on the day the sample is received by 11 AM.
 Include Email Address or FAX # Below
fac064@hotmail.com

Date Received APR 08 2016 Date Completed APR 11 2016
 Remarks:

Figura 56. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASF fresco por análisis elemental

Atlantic Microlab, Inc.

Sample No. 2
 6180 Atlantic Blvd. Suite M
 Norcross, GA 30071
 www.atlanticmicrolab.com

Company/School Clemson University
 Dept. Chemistry
 Address 235 HL Hunter
 City, State, Zip Clemson SC 29634

Professor/Supervisor: Carlos Garcia Name Carlos Garcia Date 4/6/16
 PO# / CC# 0973R 2346 Phone (710) 488-1264

Element	Theory	Found	Single <input checked="" type="checkbox"/>	Duplicate <input type="checkbox"/>
S		5.02		

Elements Present: C, H, O, Al, Si, S, Na
 Analyze for: Sulfur (s)
 Hygroscopic Explosive
 M.P. _____ B.P. _____
 To be dried: Yes No
 Temp. 150°C Vac. _____ Time 2 hours
 Rush Service Rush service guarantees analyses will be completed and results available by 5 PM EST on the day the sample is received by 11 AM.
 Include Email Address or FAX # Below
fac064@hotmail.com

Date Received APR 08 2016 Date Completed APR 11 2016
 Remarks:

Figura 57. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASB fresco por análisis elemental

Atlantic Microlab, Inc.

Sample No. 3
 6180 Atlantic Blvd. Suite M
 Norcross, GA 30071
 www.atlanticmicrolab.com

Company/School Clemson University
 Dept. Chemistry
 Address 235 HL Hunter
 City, State, Zip Clemson SC 29634

Professor/Supervisor: Carlos Garcia Name Carlos Garcia Date 4/6/16
 PO# / CC# 0973R2346 Phone (210)4881264

Element	Theory	Found	Single <input checked="" type="checkbox"/>	Duplicate <input type="checkbox"/>
<u>S</u>		<u>277</u>		

Elements Present: C, H, O, Al, Si, S, Na
 Analyze for: Sulfur (s)
 Hygroscopic Explosive
 M.P. _____ B.P. _____
 To be dried: Yes No
 Temp. 150°C Vac. _____ Time 2 hours
 Rush Service Rush service guarantees analyses will be completed and results available by 5 PM EST on the day the sample is received by 11 AM.
 Include Email Address or FAX # Below
fac064@hotmail.com

Date Received APR 08 2016 Date Completed APR 11 2016
 Remarks:

Figura 58. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASB después de 12 horas de reacción por análisis elemental

Atlantic Microlab, Inc.

Sample No. 4
 6180 Atlantic Blvd. Suite M
 Norcross, GA 30071
 www.atlanticmicrolab.com

Company/School Clemson University
 Dept. Chemistry
 Address 235 HL Hunter
 City, State, Zip Clemson SC 29634

Professor/Supervisor: Carlos Garcia Name Carlos Garcia Date 4/6/16
 PO# / CC# 0973R2346 Phone (210)4881264

Element	Theory	Found	Single <input checked="" type="checkbox"/>	Duplicate <input type="checkbox"/>
<u>S</u>		<u>2.59</u>		

Elements Present: C, H, O, Al, Si, S, Na
 Analyze for: Sulfur (s)
 Hygroscopic Explosive
 M.P. _____ B.P. _____
 To be dried: Yes No
 Temp. 150°C Vac. _____ Time 2 hours
 Rush Service Rush service guarantees analyses will be completed and results available by 5 PM EST on the day the sample is received by 11 AM.
 Include Email Address or FAX # Below
fac064@hotmail.com

Date Received APR 08 2016 Date Completed APR 11 2016
 Remarks:

Figura 59. Resultado del porcentaje en peso de azufre encontrado en el catalizador ASB después de 24 horas de reacción por análisis elemental

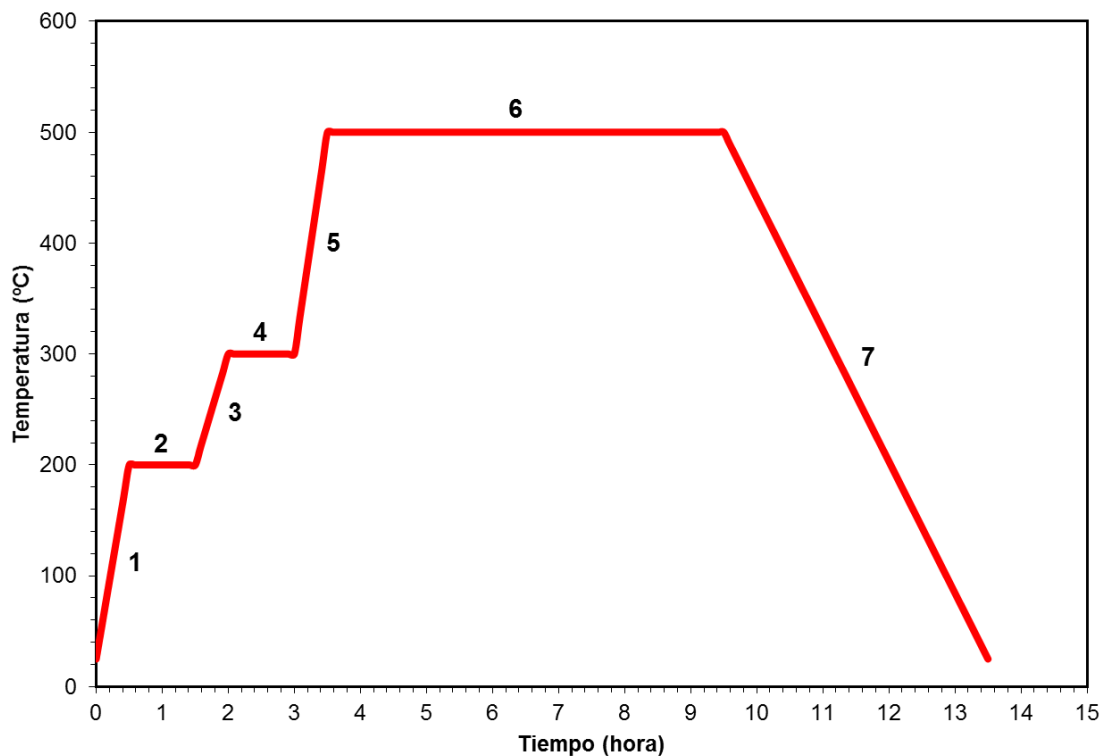


Figura 60. Ciclo de calcinación para los catalizadores sintetizados. Los números corresponden al ciclo de acuerdo a la Tabla 16

Tabla 15. Ciclo de Calcinación

Nº de Ciclo	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Tiempo (h)	Tiempo acumulado (h)
1	25	200	0.5	0.5
2	200	200	1	1.5
3	200	300	0.5	2
4	300	300	1	3
5	300	500	0.5	3.5
6	500	500	6	9.5
7	500	25	4	13.5