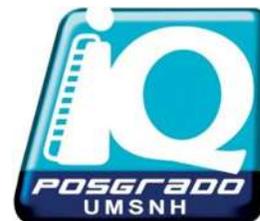




**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**INCORPORACIÓN DE VANADIO Y GRUPOS $-\text{PrSO}_3\text{H}$
AL MATERIAL KIT-6 Y SU EFECTO EN LA
ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO CON
BUTANOL**

Tesis presentada por:

José Alejandro Alcauter Arreola

A la División Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como requisito
parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director de tesis: Dr. Horacio González Rodríguez

Morelia, Michoacán, México

Febrero 2024.

RESUMEN

INCORPORACIÓN DE VANADIO Y GRUPOS $-\text{PrSO}_3\text{H}$ AL MATERIAL KIT-6 Y SU EFECTO EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO CON BUTANOL

José Alejandro Alcauter Arreola, Febrero 2024

Director de tesis: Dr. Horacio González Rodríguez

Entidad: División de estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química
UMSNH

En el presente proyecto se reporta la síntesis de materiales KIT-6 modificados con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ y vanadio utilizando el método sol-gel de un solo paso, con relaciones molares de $\text{Si}/\text{V}=60$ y 30 , y $\text{Si}/\text{S}=20$. Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales y su desempeño como catalizadores en la esterificación de ácido levulínico con butanol. La incorporación de vanadio es de interés debido a que puede generar diferentes tipos de sitios ácidos en el material KIT-6, mientras que la incorporación de grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ promueve tanto la acidez como la hidrofobicidad en el material. Las propiedades acidas conferidas a este tipo de catalizadores son relevantes para llevar a cabo la esterificación de ácido levulínico con n-butanol. Se encontró que la temperatura de madurado (120 y 100°C) y la concentración molar de HCl (0.85 y 0.48 M) utilizadas en la síntesis, influyeron de forma importante sobre el arreglo estructural, morfología, propiedades texturales y ácidas del material KIT-6. Con una temperatura de madurado de 100°C y una concentración molar de HCl de 0.48 M , se favoreció la formación de materiales con las propiedades fisicoquímicas típicas del KIT-6. La incorporación de vanadio al material KIT-6 mejoró sus propiedades ácidas, debido a la formación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted, asociados con las especies de vanadio en forma de V^{5+} , coordinadas de forma tetraédrica que se encuentran en la superficie del material KIT-6. La incorporación simultánea de vanadio y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ al material KIT-6 también origina cambios en sus propiedades estructurales y morfológicas y al mismo tiempo da lugar a catalizadores con acidez predominante de tipo Brønsted, mejorando su hidrofobicidad y favoreciendo así la conversión de ácido levulínico hacia levulinato de butilo.

Se desarrolló un modelo cinético heterogéneo de segundo orden reversible, que representa apropiadamente el comportamiento de la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butano sobre los catalizadores V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20).

Palabras clave: V-KIT-6, sitios Brønsted, catálisis ácida, método sol-gel, modelo cinético.

ABSTRACT

INCORPORATION OF VANADIUM AND -PrSO₃H GROUPS TO THE KIT-6 MATERIAL AND ITS EFFECT ON THE ESTERIFICATION OF LEVULINIC ACID WITH BUTANOL

José Alejandro Alcauter Arreola, February 2024

Thesis supervisor: Dr. Horacio González Rodríguez

Institution: División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química
UMSNH

In this project, KIT-6 materials modified with -PrSO₃H and vanadium groups were synthesized using the one-step sol-gel method. The molar ratios used were Si/V=60 and 30, and Si/S=20. The study investigated the physicochemical properties of materials and their performance as catalysts in levulinic acid esterification with butanol. The KIT-6 material can generate different types of acidic sites by incorporating vanadium, while incorporating -PrSO₃H groups promotes both acidity and hydrophobicity. The acidic properties conferred on these catalysts are relevant to performing levulinic acid esterification with n-butanol. It was found that the maturation temperature (120 and 100° C) and the molar concentration of HCl (0.85 and 0.48 M) used in the synthesis, significantly influenced the structural arrangement, morphology, textural, and acid properties of the KIT-6 material. A maturation temperature of 100° C and a molar concentration of HCl of 0.48 M, favored the formation of materials with the typical physicochemical properties of KIT-6. Incorporating vanadium into the KIT-6 material improved its acidic properties due to the formation of Lewis and Brønsted acid sites, associated with the tetrahedrally coordinated V⁵⁺ vanadium species found on the surface of the KIT-6 material. The simultaneous incorporation of vanadium and -PrSO₃H groups to the KIT-6 material also causes changes in its structural and morphological properties and, at the same time, gives rise to catalysts with predominantly Brønsted acidity, improving its hydrophobicity and thus favoring the conversion of levulinic acid towards butyl levulinate.

A reversible second-order heterogeneous kinetic model was developed to represent the behavior of the esterification reaction of levulinic acid with n-butanol on V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) and V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) catalysts.

Keywords: V-KIT-6, Brønsted acid sites, acid catalysis, sol-gel method, kinetic model.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT	III
RELACIÓN DE FIGURAS	VIII
RELACIÓN DE TABLAS	XI
NOMENCLATURA	XII
AGRADECIMIENTOS	XIV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 JUSTIFICACIÓN	3
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.4 HIPÓTESIS	5
1.5 OBJETIVOS	5
1.5.1 <i>Objetivo General</i>	5
1.5.2 <i>Objetivos particulares</i>	5
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO	7
2.1.1 <i>Materia prima lignocelulósica</i>	7
2.2 ÁCIDO LEVULÍNICO.....	8
2.3 LEVULINATOS DE ALQUILO	11
2.4 PRODUCCIÓN DE LEVULINATOS DE ALQUILO	11
2.5 ÁCIDOS NECESARIOS PARA LA ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO LEVULÍNICO.....	12
2.6 MATERIAL MESOPOROSO A BASE DE ÓXIDO DE SILICIO TIPO KIT-6	13
2.7 MÉTODO SOL-GEL PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES SILÍCEOS	13
2.8 INCORPORACIÓN DE GRUPOS -PrSO ₃ H AL MATERIAL KIT-6.....	16
2.9 INCORPORACIÓN DE VANADIO AL MATERIAL KIT-6	17
3. METODOLOGÍA.....	19

3.1.	<i>Diagrama de flujo lógico del proyecto</i>	19
3.2	MATERIALES Y MÉTODOS	20
3.2.1	<i>Reactivos</i>	20
3.2.2	<i>Preparación de los catalizadores</i>	21
3.2.3	<i>Caracterización de los catalizadores</i>	24
3.3	ESTUDIO DE LA REACCIÓN	26
3.3.1	<i>Matraz de reacción</i>	28
3.3.2	<i>Pruebas iniciales para la reacción</i>	29
3.3.3	<i>Reusabilidad de los catalizadores</i>	30
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES KIT-6, KIT-6-PrSO ₃ H(20) Y V(60)-KIT-6	31
4.1.1	<i>Difracción de rayos X de ángulo bajo</i>	32
4.1.2	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	33
4.1.3	<i>Fisisorción de N₂</i>	35
4.1.4	<i>Análisis de acidez total</i>	37
4.1.5	<i>Reacción de esterificación de ácido levulínico con los catalizadores KIT-6, KIT-6-PrSO₃H (20) y V(60)-KIT-6.</i>	39
4.2	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HCL Y LA TEMPERATURA DE MADURADO EN LA SÍNTESIS DE LOS MATERIALES V-KIT-6.	41
4.2.1	<i>Difracción de rayos X de ángulo bajo</i>	41
4.2.2	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	43
4.2.3	<i>Fisisorción de N₂</i>	45
4.2.4	<i>UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)</i>	47
4.2.5	<i>Adsorción de Piridina analizada por FT-IR</i>	49
4.2.6	<i>Análisis de acidez total</i>	52
4.2.7	<i>Reacción de esterificación de ácido levulínico con catalizador V-KIT-6</i>	53
4.3	MATERIALES MODIFICADOS CON VANADIO Y GRUPOS SULFÓNICOS.....	55
4.3.1	<i>Difracción de rayos X de ángulo bajo.</i>	55
4.3.2	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	57
4.3.3	<i>UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)</i>	59

4.3.4	<i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	62
4.3.5	<i>Análisis de acidez total</i>	63
4.3.6	<i>Reacción de esterificación de ácido levulínico con catalizadores V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V-KIT-6-PrSO₃H</i>	64
4.4	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO CON N-BUTANOL.....	66
4.4.1	<i>Estimación de los parámetros cinéticos de la reacción</i>	67
4.4.2	<i>Reproducción del modelo cinético</i>	71
4.5	REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES V-KIT-6 Y V-KIT-6-PRSO ₃ H.....	76
4.6	DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS.....	77
5.	CONCLUSIONES	80
6.	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS A FUTURO	81
7.	REFERENCIAS	82

RELACIÓN DE FIGURAS

<i>Figura 2.1.: Estructura y reactividad del ácido levulínico (Zhang et al., 2012).</i>	8
<i>Figura 2.2.: Derivados del ácido levulínico (Yan et al., 2015).</i>	9
<i>Figura 2.3: Producción de ácido levulínico a partir de celulosa.</i>	10
<i>Figura 2.4.: Estructura de un levulinato de alquilo (Zhang et al., 2012).</i>	11
<i>Figura 2.5.: Reacción de esterificación del ácido levulínico (Ramli et al., 2018).</i>	12
<i>Figura 2.6: Estructura y red de mesoporos del material KIT-6, (Wawrzyńczak et al., 2021).</i>	13
<i>Figura 2.7.: Esquema general de la reacción sol-gel (ALothman, 2012).</i>	14
<i>Figura 3.1: Diagrama de flujo lógico del proyecto.</i>	19
<i>Figura 3.2: Síntesis del material KIT-6-PrSO₃H (20).</i>	21
<i>Figura 3.3: Síntesis de los materiales V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	22
<i>Figura 3.4: Matraz redondo utilizado en la reacción.</i>	26
<i>Figura 3.5: Estudio de la reacción.</i>	27
<i>Figura 3.6: Diseño del matraz realizado en AutoCAD® 2024, en mm.</i>	28
<i>Figura 3.7 Tacómetro digital</i>	29
<i>Figura 3.8: Prueba de calentamiento</i>	29
<i>Figura 4.1.: Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6</i>	33
<i>Figura 4.2.: Micrografías obtenidas por SEM de los materiales: a) KIT-6, b) KIT-6-PrSO₃H (20) y V(60)-KIT-6.</i>	34
<i>Figura 4.3.: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H (20) y V-KIT-6 (60).</i>	35
<i>Figura 4.4.: Distribución del tamaño de poro de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6.</i>	36
<i>Figura 4.5: Contenido de H⁺ de los materiales KIT-6 KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V(60)-KIT-6.</i>	38
<i>Figura 4.6.: Efecto de la conversión de ácido levulínico en los catalizadores V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H (20) y V(60)-KIT-6.</i>	40
<i>Figura 4.7: Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales V-KIT-6.</i>	42

<i>Figura 4.8: Pico asignado al plano (2 2 0) del arreglo mesoporoso del material KIT-6.</i>	43
<i>Figura 4.9: Micrografías obtenidas por SEM de los materiales: a) KIT-6, b) 0.85-V(60)-KIT-6-120, c) 0.48-V(60)-KIT-6-120, d) 0.85-V(60)-KIT-6-100, e) 0.48-V(60)-KIT-6-100.</i>	44
<i>Figura 4.10: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales KIT-6 y V(60)-KIT-6.</i>	46
<i>Figura 4.11: Distribución del tamaño de poro de los materiales KIT-6 y V(60)-KIT-6.</i>	46
<i>Figura 4.12: Espectros UV-Vis deconvolucionados de los materiales V-KIT-6.</i>	49
<i>Figura 4.13: Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 100° C de los materiales KIT-6 y V-KIT-6.</i>	50
<i>Figura 4.14: Bandas asociadas a los sitios ácidos de Brønsted y Lewis.</i>	51
<i>Figura 4.15: Posibles estructuras de los sitios ácidos formados.</i>	51
<i>Figura 4.16: Contenido de H⁺ de los materiales KIT-6 y V-KIT-6.</i>	53
<i>Figura 4.17: Efecto de la relación Si/V en la conversión de ácido levulínico en los catalizadores KIT-6 y V-KIT-6.</i>	54
<i>Figura 4.18: Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	56
<i>Figura 4.19: Micrografías obtenidas por SEM de los materiales: a) KIT-6, b) 0.48-V(60)-KIT-6-100, c) 0.48-V(30)-KIT-6-100, d) KIT-6-PrSO₃H(20), e) V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20), f) V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20).</i>	58
<i>Figura 4.20: Espectros UV-Vis deconvolucionados de los materiales V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	61
<i>Figura 4.21: Espectrogramas FT-IR de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	62
<i>Figura 4.22: Bandas FT-IR asociadas a los grupos -SO₃H.</i>	63
<i>Figura 4.23: Contenido de H⁺ de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	64
<i>Figura 4.24: Efecto de la conversión de ácido levulínico en los catalizadores V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	65

<i>Figura 4.25: Conversión fraccional de ácido levulínico a diferentes tiempos de reacción.</i>	67
<i>Figura 4.26: Conversión fraccional de ácido levulínico utilizando el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20).</i>	69
<i>Figura 4.27: Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo cinético reversible de 2° orden.</i>	70
<i>Figura 4.28: Perfiles de conversión del modelo cinético a tiempos de reacción largos sobre los catalizadores V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	72
<i>Figura 4.29: Reacción de esterificación de ácido levulínico</i>	73
<i>Figura 4.30: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100.</i>	74
<i>Figura 4.31: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador 0.48-V(30)-KIT-6-100.</i>	74
<i>Figura 4.32: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20).</i>	75
<i>Figura 4.33: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20).</i>	75
<i>Figura 4.34: Ciclos de reacción de los catalizadores V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	77

RELACIÓN DE TABLAS

<i>Tabla 4.1: Relación molar Si/S y Si/V de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6.</i>	35
<i>Tabla 4.2.: Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V(60)-KIT-6.</i>	37
<i>Tabla 4.3: Comparaciones grupales mediante prueba de Tukey con 95% de confianza.</i> ..	38
<i>Tabla 4.4: Diseño de materiales V-KIT-6 (60)</i>	41
<i>Tabla 4.5: Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores KIT-6 y V-KIT-6.</i>	47
<i>Tabla 4.6: Porcentajes de diferentes especies de V en los materiales V-KIT-6.</i>	48
<i>Tabla 4.7: Propiedades ácidas de los materiales KIT-6 y V-KIT-6.</i>	52
<i>Tabla 4.8: Comparaciones grupales mediante prueba de Tukey con 95% de confianza.</i>	52
<i>Tabla 4.9: Relación molar Si/S de los materiales KIT-6-PrSO₃H (20) y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	58
<i>Tabla 4.10: Porcentajes de diferentes especies de V en los materiales V-KIT-6 y</i>	60
<i>Tabla 4.11: Comparaciones grupales mediante prueba de Tukey con 95% de confianza.</i>	64
<i>Tabla 4.12: Parámetros cinéticos para la esterificación de ácido levulínico con butanol sobre los catalizadores V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.</i>	70

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN
3-MPTMS	3-Mercaptopropil Trimetoxisilano
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
n-BuOH	Butanol
C _A	Concentración de ácido levulínico
C _B	Concentración de butanol
C _L	Concentración de levulinato de butilo
C _w	Concentración de agua
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
H ⁺	Cation hidrógeno, hidrón
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
KIT-6	Sílice mesoporosa amorfa (Korean Institute of Technology – 6)
LB	Levulinato de Butilo

M	Molaridad
N ₂	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de Sodio
NH ₄ VO ₃	Metavanadato de amonio
P123	Surfactante, Pluronic 123
-PrSO ₃ H	Grupo propil sulfónico (-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H)
RPM	Revoluciones por minuto
SAXRD	Difracción de rayos X de ángulo bajo (<i>Small Angle X-Ray Diffraction</i>)
SBA-15	Sílice mesoporosa amorfa (Santa Barbara Amorphous – 15)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
-SH	Grupo sulfhidrilo
Si/S	Relación molar Silicio / Azufre
Si/S	Relación molar Silicio / Vanadio
SiO ₂	Dióxido de sílice
Si-OH	Grupo silanol
-PrSO ₃ H	Grupo propil sulfónico
TEOS	Tetraetil Ortosilicato
UV-Vis DRS	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa
V ⁵⁺	Ión de vanadio pentavalente
V=O	Grupo vanadil
X _A	Conversión fraccional de ácido levulínico

AGRADECIMIENTOS

La redacción de esta tesis fue un verdadero desafío, pero valió la pena luego de verla concluida. Observando todo el trayecto que he tenido durante mi formación como profesionista, me doy cuenta que ha sido un camino muy largo, lleno de logros, emociones, cansancio y esfuerzos que me han permitido avanzar y seguir en pie para cumplir mis objetivos. Esta etapa de mi vida, fue muy buena, ya que tuve la oportunidad de estudiar un grado más aquí en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, que si bien fue corto el tiempo de estudio, me fue grato cada momento que pasé y disfruté aquí.

Quiero agradecer a la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo por haberme brindado educación pública de calidad y formar parte de esta institución. También quiero agradecer a CONAHCyT por el apoyo financiero que me otorgó, ya que sin este no hubiese sido posible.

Quiero darle un gran agradecimiento a mi asesor de trabajo, el Dr. Horacio González Rodríguez, por el asesoramiento, orientación, dirección y apoyo que me brindó en la elaboración de esta tesis y su vocación como un buen profesor durante todo el tiempo que lo he conocido desde la licenciatura, por atenderme como su estudiante. Me siento muy agradecido hacia él por el tiempo que me ha dedicado para desarrollar este proyecto y por los consejos que me ha dado. Le agradezco mucho la gran paciencia que me tuvo en todo momento en la maestría.

Quiero agradecer también al Dr. Rafael Maya, a la Dra. Denis Cabrera, al Dr. Jaime Espino y al Dr. Jose Luis Rico, por haber sido mis profesores sinodales y por el conocimiento, consejos, comentarios, tiempo, apoyo y por su gran amabilidad que me brindaron durante el desarrollo de este proyecto, sin su ayuda en este proyecto no hubiese sido posible.

Quiero agradecer a mis padres, por todo el apoyo incondicional que he recibido a lo largo de mi vida, por siempre apoyarme en las decisiones que he tomado, por sus esfuerzos y sacrificios que han hecho por brindarme lo necesario para mi bienestar, por el amor y cariño que me han dado, por la paciencia que me tuvieron y por haberme permitido cumplir otra meta más, les agradezco infinitamente de corazón.

También quiero agradecer a mis hermanos por cada momento que hemos compartido, por su motivación, apoyo, compañía y felicidad que me han dado, son de lo mejor en mi vida.

Quiero agradecer a mi Batatita, por escucharme y leer todo lo que te digo, por estar siempre a mi lado acompañándome en todo momento, incluso en las desveladas; por la felicidad que me has dado y por cada detalle que tienes conmigo, te amo mucho.

También quiero agradecer a todos mis amigos que conozco y he conocido durante todo este tiempo, por su sincera amistad, compañía y ayuda que me han dado desde que los he conocido.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La creciente demanda energética y el agotamiento de los recursos fósiles en las últimas décadas, han llevado a la necesidad de buscar alternativas sustentables, renovables y ambientalmente compatibles (Badia et al., 2021). Ante esta situación, la opción de utilizar a la biomasa lignocelulósica como la fuente de carbón renovable más abundante, ha generado un gran interés en los últimos años, debido a su potencial conversión hacia productos químicos de alto valor agregado (Shestakova et al., 2021).

En particular, el ácido levulínico, que es uno de los compuestos señalados en el *TOP 12* de moléculas de plataforma prometedoras por el Departamento de Energía de Estados Unidos (*DOE*, por sus siglas en inglés) (Werpy & Petersen, 2004), puede obtenerse mediante hidrólisis ácida de la celulosa. Algunos de los principales derivados del ácido levulínico son los levulinatos de alquilo, α -angélica lactona, γ -valerolactona, ácido acrílico y 1,4-pentanodiol (Sahu & Sakthivel, 2021). Entre estos, los levulinatos de alquilo, obtenidos por esterificación de ácido levulínico, pueden usarse como aromatizantes, polímeros, disolventes y como aditivos para combustibles, debido a sus características fisicoquímicas específicas como su punto de ignición (*flash point*), buena lubricación y viscosidad, baja toxicidad y como estabilizador de combustibles (Badia et al., 2021; Najafi Chermahini & Assar, 2019).

La esterificación de ácido levulínico se realiza en presencia de alcoholes, generalmente de cadena corta, empleando catalizadores ácidos homogéneos, como el H_2SO_4 . Sin embargo, su uso provoca corrosión en los equipos, contaminación del entorno/ambiente por el tratamiento de residuos, además de generar dificultades en su recuperación (Sahu & Sakthivel, 2021). No obstante, existen catalizadores sólidos ácidos que presentan beneficios frente a los catalizadores homogéneos, ofreciendo una separación simple entre productos y el catalizador, además pueden ser reusados en varios ciclos de reacción. En la literatura se ha reportado el uso zeolitas en este tipo de procesos, que presentan acidez modulable y reusabilidad catalítica, además de un rendimiento sustancial en la reacción. Sin embargo, sus cavidades limitan el transporte de moléculas hacia el interior de sus

poros. Por otra parte, los catalizadores basados en heteropoliácidos se someten a la lixiviación del componente ácido del soporte del catalizador (Dharne & Bokade, 2011).

Una alternativa para desarrollar un catalizador eficaz para la esterificación de ácido levulínico, es mediante el uso de materiales mesoporosos a base SiO₂. Como el caso del material KIT-6, que posee una estructura cubica tridimensional de mesoporos interconectados, capaz de facilitar la difusión de diversas moléculas a través de sus poros. Cuenta con un área específica alta, un gran volumen de poros y alta estabilidad térmica e hidrotérmica. Debido a su carácter electrónicamente neutro, su acidez puede modularse por la incorporación de heteroátomos o bien mediante su funcionalización con grupos orgánicos en la superficie del material (Najafi Chermahini & Assar, 2019; Soni et al., 2009).

La incorporación de cationes metálicos de transición en la red de este tipo de materiales ha generado interés, debido a sus propiedades catalíticas, además de proveer la acidez necesaria en algunas reacciones para la conversión de biomasa. Tal es el caso de vanadio, que por su naturaleza, posee varios estados de oxidación y coordinación, lo cual podría generar diferentes sitios ácidos en el catalizador (Piumetti et al., 2011). En estudios previos se ha reportado la síntesis del material KIT-6 modificado con vanadio, obteniendo materiales que presentan buen ordenamiento mesoporoso, gran área específica y distribución de poro amplia, además de sitios ácidos de Brønsted, necesarios para la reacción de esterificación de ácido levulínico. Sin embargo, su aplicación se limita a reacciones de oxidación y su uso como catalizadores en reacciones de conversión de biomasa hacia productos de valor agregado todavía no se ha reportado en la literatura abierta (Jermy et al., 2008; Wade, 2011).

Se sabe que, la incorporación de grupos orgánicos como los grupos sulfónicos (-PrSO₃H), por medio del método sol-gel *in-situ*, ofrece una ruta de síntesis directa y asegura una mejor incorporación y distribución de las especies incorporadas al material. Esto en comparación con aquellos sintetizados por el método de injerto post-síntesis (*grafting*), lo que permite promover la acidez y la hidrofobicidad en el material KIT-6, además de preservar una gran área específica y distribución de tamaño de poro amplia (Alcauter Arreola, 2022).

Adicionalmente se ha reportado que el arreglo estructural del material KIT-6, resulta muy sensible a las condiciones de síntesis, debido a las variables que participan en la formación del arreglo estructural, como la temperatura de tratamiento hidrotérmico y la concentración molar de ácido usada en el gel de síntesis, que a su vez influyen sobre las propiedades morfológicas y texturales del material (Kim et al., 2005; Wang et al., 2014).

Dadas las características atractivas que presenta el material KIT-6, en este trabajo se propone una ruta de síntesis para la producción de catalizadores ácidos modificados con vanadio y funcionalizados con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$, a través del método sol-gel. Se estudiará el efecto de las variables de síntesis como la temperatura de madurado y la concentración molar de HCl sobre las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y acidas del material. También se analizará el efecto de la incorporación de vanadio en el material KIT-6; para esto se modificará la relación Si/V en 60 y 30, manteniendo fija la relación molar Si/S=20, y se estudiará su impacto sobre sus propiedades fisicoquímicas: arreglo estructural, morfología, propiedades texturales, grupos funcionales, coordinación de las especies de vanadio y acidez. El comportamiento catalítico de los catalizadores se analizará en la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol y su estabilidad catalítica se investigará empleando 3 ciclos de reacción. Finalmente se desarrollará un modelo cinético para representar el comportamiento de la reacción, sobre este tipo de catalizadores.

1.2 Justificación

Ante la necesidad de buscar una alternativa para el uso de los recursos fósiles, la biomasa lignocelulósica ha generado interés debido a que pueden obtenerse compuestos de alto valor agregado. Entre estos compuestos valiosos destaca el ácido levulínico, un compuesto de plataforma, del cual pueden obtenerse varios derivados importantes, tales como los levulinatos de alquilo, utilizados principalmente como aditivos en combustibles. Los levulinatos de alquilo se obtienen mediante la esterificación de ácido levulínico con alcoholes de cadena corta empleando catalizadores ácidos homogéneos, que, aunque

ofrecen un mejor rendimiento en su producción, presentan desventajas como la corrosión en los equipos y la dificultad en la separación de productos.

Ante esto, se han desarrollado catalizadores sólidos ácidos, algunos de ellos han tomado como base, materiales mesoporosos de óxido de silicio, mostrando capacidad para llevar a cabo la reacción de esterificación de ácido levulínico. Como el caso del material mesoporoso a base de SiO_2 , KIT-6, que posee una estructura tridimensional de mesoporos interconectados, gran área específica y diámetro de poro amplio que permiten la difusión una variedad de moléculas. Su acidez e hidrofobicidad pueden modularse por la incorporación de heteroátomos o por la funcionalización de grupos orgánicos a través el método sol-gel ofreciendo así una ruta de síntesis directa.

El vanadio, por su naturaleza química, posee diferentes estados oxidación, lo que da lugar a la formación de diferentes tipos de sitios ácidos en el material KIT-6, como son los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, necesarios para la esterificación de ácido levulínico. En la literatura no se han reportado estudios con catalizadores V-KIT-6 y el efecto de sus propiedades ácidas, estructurales, morfológicas y texturales sobre las reacciones de conversión de biomasa. También resulta novedoso el estudio de catalizadores donde se incorporen grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ simultáneamente con el vanadio, mediante el método sol-gel in-situ, lo cual promoverá la acidez e hidrofobicidad en el material KIT-6. Es importante considerar el impacto de las condiciones de síntesis como la temperatura de madurado y la concentración molar de ácido, las cuales influyen sobre las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de los catalizadores. Por lo tanto, resulta interesante estudiar el efecto de la incorporación de vanadio y grupos sulfónicos a los materiales KIT-6, con lo cual se podrían mejorar sus propiedades ácidas e hidrofóbicas y de esta forma promover la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol.

1.3 Planteamiento del Problema

En este trabajo se propone una ruta de síntesis de un sólo paso de catalizadores KIT-6 modificados con vanadio y funcionalizados con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$, modificando sus condiciones de síntesis, de tal forma que permitan mejorar su acidez e hidrofobicidad y que sean capaces de catalizar la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol.

1.4 Hipótesis

La incorporación de vanadio y funcionalización con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ en la estructura del material mesoporoso KIT-6 por medio de la ruta de síntesis sol-gel *in-situ*, permitiría mejorar sus propiedades ácidas e hidrofóbicas, dando como resultado una alta conversión en la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Desarrollar una ruta de síntesis *in-situ* para la producción del material KIT-6 modificado con vanadio y funcionalizado con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$, y estudiar sus condiciones de síntesis como la temperatura de tratamiento hidrotérmico y la concentración molar de ácido, de forma que permita mejorar sus propiedades ácidas e hidrofóbicas, repercutiendo así en una mejora en su actividad catalítica en la esterificación de ácido levulínico con butanol.

1.5.2 Objetivos particulares

1. Establecer las condiciones para la síntesis del material KIT-6 modificado con vanadio y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ por el método sol-gel (*in-situ*), variando su relación molar Si/V y las condiciones de síntesis, como la temperatura de tratamiento hidrotérmico y la concentración molar de ácido.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales para verificar el arreglo mesoporoso típico de la KIT-6 (difracción de rayos X de ángulo bajo, SAXRD), propiedades texturales (fisisorción de N_2), morfología (microscopía electrónica de

barrido, SEM), identificación de los grupos funcionales (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FT-IR), coordinación de las especies de vanadio (UV-Vis de reflectancia difusa, UV-Vis-DRS), propiedades ácidas (acidez total por titulación y FT-IR de piridina adsorbida).

3. Evaluar el efecto de la incorporación de Vanadio y de los grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ en el material KIT-6 en la conversión de ácido levulínico con butanol.
4. Desarrollar un modelo cinético que represente apropiadamente el comportamiento de la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol sobre los catalizadores sintetizados.
5. Evaluar la reusabilidad de los catalizadores tras varios ciclos de reacción.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Materia prima para la producción de ácido levulínico

La producción de combustibles y de productos de valor agregado a partir de biomasa lignocelulósica representa una fuente alternativa sustentable para reducir la dependencia de los recursos fósiles. Actualmente se está buscando la forma de aumentar el rendimiento de algunos compuestos de plataforma, por la cantidad de compuestos de interés que pueden derivarse a partir de estos, como el ácido levulínico. Sin embargo, es necesario considerar el efecto de algunos parámetros durante la transformación de la biomasa hacia ácido levulínico, tales como el tipo de biomasa utilizada, la temperatura, la concentración inicial de materia prima, la relación líquido-sólido empleada en el proceso de producción, la velocidad de agitación en el reactor, etc. (Yan et al., 2015).

2.1.1 Materia prima lignocelulósica

El monosacárido más abundante que se encuentra en la naturaleza es la glucosa. Está disponible en forma de polisacárido en el almidón o la celulosa, y en forma de disacárido como sacarosa (derivada de la glucosa y la fructosa). Otras hexosas naturales como la galactosa y manosa están presentes en la hemicelulosa y la fructosa que, junto con la glucosa, se encuentran en muchos alimentos y son monosacáridos importantes lignocelulósicos dietéticos (Rackemann & Doherty, 2011). La materia lignocelulósica es un tipo de biomasa que consiste principalmente en: celulosa, hemicelulosa y lignina. Puede agruparse en tres categorías principales de acuerdo con su procedencia:

Primera generación:

Comprenden generalmente cultivos alimenticios, tales como el maíz y la caña de azúcar. La buena disponibilidad de cultivos y proceso de conversión simple son de sus mejores ventajas, sin embargo, uno de los inconvenientes es el suministro limitado de alimentos provocando que aumente el precio de estos (Badia et al., 2021; Luque et al., 2008; Sakthivel et al., 2018).

Segunda generación:

Comprenden generalmente materias primas no comestibles, como aceites y grasas vegetales usados, y cultivos no alimentarios. Estas surgen de desarrollar materias primas alternativas para superar las desventajas que se tienen en la primera generación, ofreciendo un mayor suministro sustentable y a un precio razonable con un mejor beneficio ambiental, ya que no compiten con las materias primas comestibles, sin embargo, presentan dificultad significativa para la ampliación industrial (Badia et al., 2021; Luque et al., 2008).

Tercera generación:

Comprenden generalmente de microalgas, aceites de desperdicio, grasas animales, aceite de pescado, etc. Estas materias primas pueden prevenir las dificultades que se presentan en las generaciones anteriores como la disponibilidad, factibilidad económica, afectación a la producción de alimentos y adaptabilidad a las condiciones climáticas (Badia et al., 2021; Sakthivel et al., 2018).

2.2 Ácido levulínico

El ácido levulínico, también conocido como ácido 4-oxopentanoico es un ácido graso libre de cadena corta, es soluble en agua, alcohol y éter. Es usado ampliamente en la industria debido a que contiene un grupo carbonilo (cetona), un grupo carboxílico y un hidrógeno alfa, que le da una amplia gama de funcionalidad y reactividad (Figura 2.1) (Rackemann & Doherty, 2011; Zhang et al., 2012).

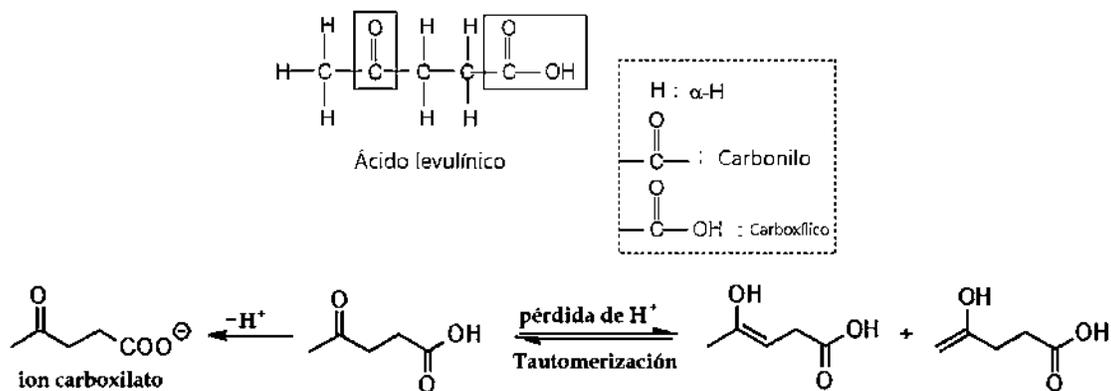


Figura 2.1.: Estructura y reactividad del ácido levulínico (Zhang et al., 2012).

Al analizar la estructura especial del ácido levulínico, el doble enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo tiene una fuerte polaridad, mientras que el átomo de oxígeno tiene una mayor capacidad de atracción de electrones comparada con el átomo de carbono, dejando al oxígeno con mayor electronegatividad, llevando a la formación de una carga positiva en el átomo de carbono. El centro electrofílico del átomo de carbono juega un papel importante cuando el grupo carbonilo realiza reacciones químicas. Debido a la fuerte electronegatividad del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, el ácido levulínico tiene constantes de disociación más altas que un ácido saturado común, por lo que su acidez es más fuerte. Además, el ácido levulínico puede isomerizarse en su forma *enol*, debido a la existencia del grupo carbonilo (Zhang et al., 2012).

El ácido levulínico pertenece a un grupo de compuestos que pueden ser utilizados como compuestos de plataforma para la producción de productos de valor agregado, los cuales pueden tener varias aplicaciones, como fuente de resinas poliméricas, aditivos para alimentos, componentes en la industria de aromas y fragancias, tintes de textiles, aditivos para combustibles, agentes antimicrobianos, herbicidas y plastificantes. Algunos de estos compuestos derivados del ácido levulínico se encuentran en la Figura 2.2 (Yan et al., 2015).

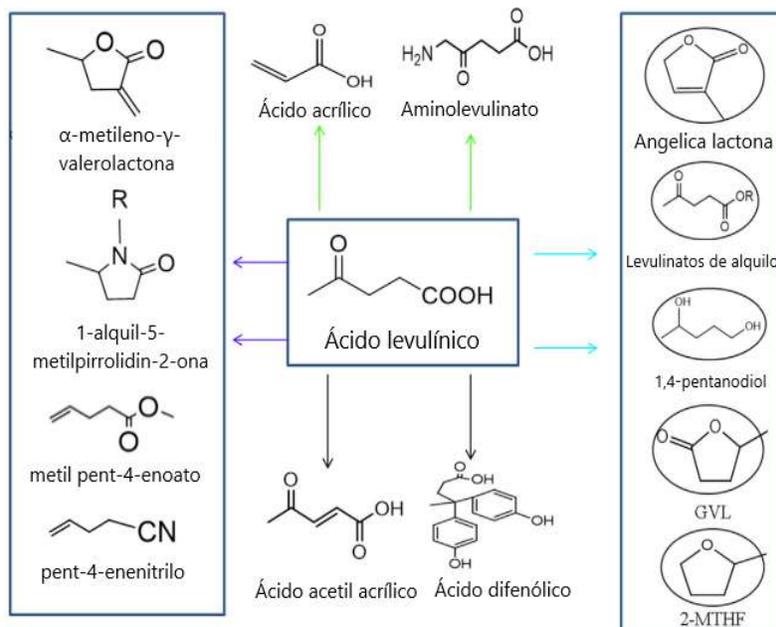


Figura 2.2.: Derivados del ácido levulínico (Yan et al., 2015).

El ácido levulínico se obtiene normalmente en múltiples pasos en la hidrólisis de la celulosa mediante el tratamiento con H_2SO_4 diluido, degradándose inicialmente de la celulosa hacia glucosa, isomerizándose a fructuosa la cual después se deshidrata para obtener 5-hidroximetilfurfural (HMF), que participa como intermediario en la reacción, y finalmente una última deshidratación hasta llegar a formar ácido levulínico y ácido fórmico en cantidades equimolares tal y como se muestra en la figura 2.3 (Yan et al., 2015).

La celulosa a menudo necesita un pretratamiento adecuado antes de su hidrólisis. La hidrólisis de la celulosa consiste en descomponer inicialmente la celulosa en polisacáridos más pequeños o completamente en unidades de glucosa, seguida de la formación de ácido levulínico en condiciones ácidas o alcalinas. Sin embargo, la hidrólisis de la celulosa a menudo se enfrenta a muchas dificultades:

1. Es muy estable en muchas condiciones químicas, ya que no es soluble en agua y/o en muchos disolventes orgánicos, ácidos o bases débiles.
2. Las moléculas de celulosa cristalina se unen fuerte y densamente entre sí, formando puentes de hidrógeno enlazándose fuertemente (Yan et al., 2015).

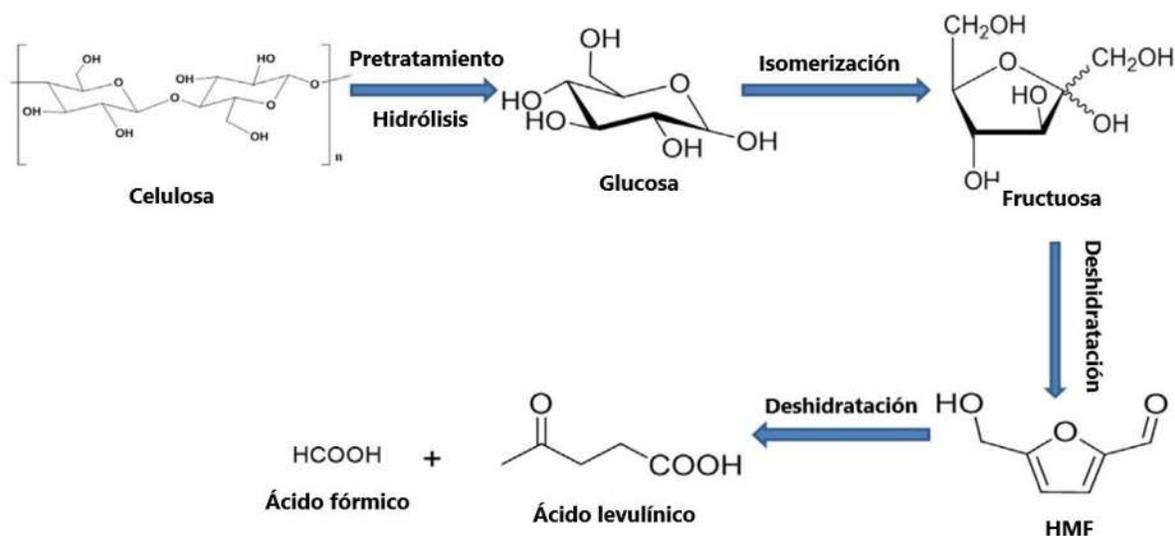


Figura 2.3: Producción de ácido levulínico a partir de celulosa.

2.3 Levulinatos de alquilo

En particular, uno de los compuestos derivados del ácido levulínico son los levulinatos de alquilo (figura 2.4), que son producto de la esterificación del ácido levulínico. Dentro de estos se incluyen al levulinato de metilo, etilo y n-butilo, que pertenecen a los ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena corta, los cuales a su vez son compuestos de plataforma, con numerosas aplicaciones industriales potenciales tales como para la producción de saborizantes, plastificantes, polímeros, solventes, industria de fragancias y aditivo para biocombustibles (Badia et al., 2021; Yan et al., 2015; Zhang et al., 2012).

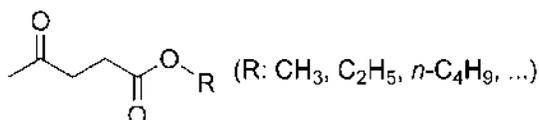


Figura 2.4.: Estructura de un levulinato de alquilo (Zhang et al., 2012).

Estos ésteres recientemente han recibido una gran atención como prometedores aditivos para combustibles, ya que mejoran la eficiencia de motores automotrices y reducen las emisiones de gases de efecto invernadero. También pueden mejorar algunas propiedades fisicoquímicas como la viscosidad, la compresibilidad, alta lubricidad, estabilidad del punto de inflamación y propiedades de flujo moderado en condiciones de baja temperatura. En otros casos, los levulinatos de alquilo pueden utilizarse como sustratos para diversos tipos de reacciones de condensación y adición en la química orgánica (Badia et al., 2021; Yan et al., 2015; Zhang et al., 2012).

2.4 Producción de levulinatos de alquilo

La ruta convencional para la producción de levulinatos de alquilo es mediante la esterificación del ácido levulínico con un alcohol de cadena corta, sobre catalizadores ácidos homogéneos, la cual es una reacción reversible (Figura 2.5). Debido a esto, se utiliza alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos y aumentar la conversión de la reacción. Generalmente las reacciones de esterificación se realizan a la temperatura de ebullición del alcohol utilizado en la reacción favoreciendo así a la reacción endotérmica de esterificación. La relación molar alcohol/ácido levulínico

dependerá del tipo de alcohol utilizado en la reacción. Generalmente la relación molar alcohol/ácido levulínico varía de 5:1 hasta 15:1 (Badgujar et al., 2020; Sahu & Sakthivel, 2021).

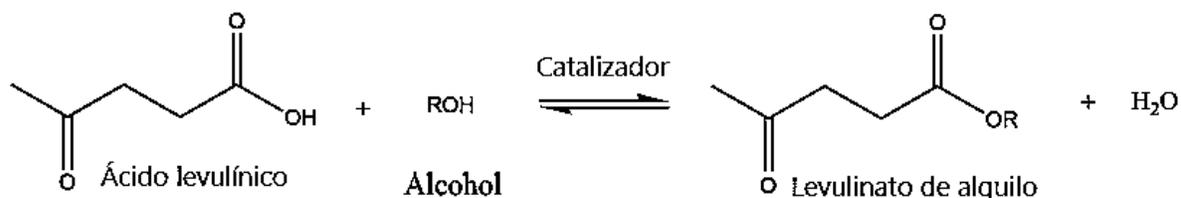


Figura 2.5.: Reacción de esterificación del ácido levulínico (Ramli et al., 2018).

La mayoría de los procesos industriales actuales para la producción de ácido levulínico y levulinatos de alquilo utilizan ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Sin embargo, su uso implica desventajas perjudiciales para el medio ambiente, además de la difícil recuperación y separación de los reactivos y productos (Badgujar et al., 2020; Sahu & Sakthivel, 2021).

2.5 Ácidos necesarios para la esterificación del ácido levulínico

La catálisis ácida homogénea, en fase líquida, es una de las técnicas de esterificación comercial más populares. Los ácidos H₂SO₄, HCl, HI y el H₃PO₄ son catalizadores ampliamente utilizados. Entre estos ácidos minerales, el H₂SO₄ tiene la aplicación más extensa como ácido Brønsted, ya que es un ácido fuerte y un poderoso agente deshidratador (Khan et al., 2021).

Un ácido de Brønsted-Lowry es una sustancia que dona un ion hidrógeno o protón (H⁺), y una base de Brønsted-Lowry es una sustancia que acepta un protón. (El nombre protón también se usa como un sinónimo del ion hidrógeno, H⁺, debido a que la pérdida del electrón de valencia de un átomo de hidrógeno neutro deja únicamente el núcleo del hidrógeno, un protón.) (McMurry et al., 2001).

La fuerte acidez del H₂SO₄ ofrece la protonación del ácido levulínico en la reacción de esterificación por la liberación de iones H⁺ que promueve su presencia en mayor concentración a velocidad muy rápida (Khan et al., 2021).

2.6 Material mesoporoso a base de óxido de silicio tipo KIT-6

El KIT-6 es un material mesoporoso conformado por dióxido de silicio (SiO_2), se caracteriza por tener un arreglo de estructura cubica tridimensional de mesoporos interconectados y simetría del tipo $Ia\bar{3}d$ (Figura 2.6). Este material presenta área superficial específica grande (alrededor de $800 \text{ m}^2/\text{g}$), gran volumen y diámetros de poro que varían de 4 a 12 nm, además posee alta estabilidad térmica e hidrotérmica. Su red única de canales tridimensionales es capaz de proporcionar fácil acceso y directo a varios tipos de moléculas, facilitando su incorporación o difusión a través de sus poros sin obstruirlos (Qian et al., 2012; Soni et al., 2009; Wang et al., 2014).

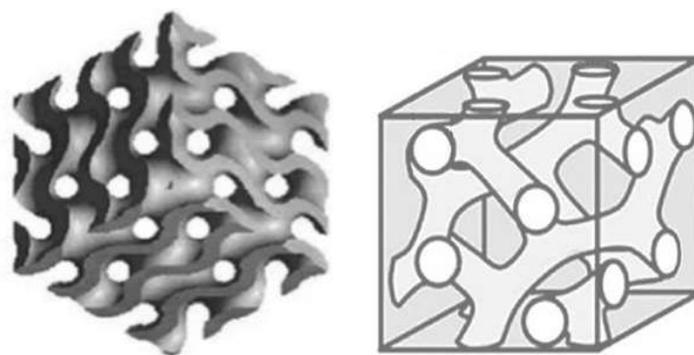


Figura 2.6: Estructura y red de mesoporos del material KIT-6, (Wawrzyńczak et al., 2021).

El material mesoporoso KIT-6 ha llamado la atención debido a su gran aplicación potencial en la catálisis, separación, adsorción biomolecular y la síntesis de materiales basada en métodos de *nanocasting* (producción de materiales nanoestructurados), además de servir como sistema modelo para estudiar los detalles de la adsorción, condensación de poros y comportamiento de histéresis en redes de mesoporos ordenadas (Kleitz et al., 2010).

2.7 Método sol-gel para la síntesis de materiales silíceos

El proceso sol-gel implica la transformación de un sol en un gel. Un sol se define como un coloide de pequeñas partículas que se encuentran dispersas en un líquido. Por otra parte, el gel es una masa rígida no fluida. Generalmente es una sustancia donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida, es decir se encuentra dispersa una fase líquida dentro de

la red sólida del gel. La densidad de un gel es semejante a la de un líquido sin embargo su estructura resulta similar a la de un sólido (ALothman, 2012).

El método sol-gel implican reacciones de hidrólisis y condensación de monómeros de un alcóxido inorgánico para desarrollar partículas coloidales (sol) y por lo tanto convertirlas en una red (gel). Los alcóxidos silanos, como el Tetrametil Ortosilicato (TMOS) y el Tetraetil Ortosilicato (TEOS), son utilizados ampliamente para síntesis de geles de sílice. La figura 2.7 muestra las reacciones de hidrólisis y condensación de cuando se usa TEOS como fuente de silicio. La etapa de hidrólisis se lleva a cabo mediante la adición de agua a la solución de TEOS en condiciones neutras, ácidas o básicas (ALothman, 2012).

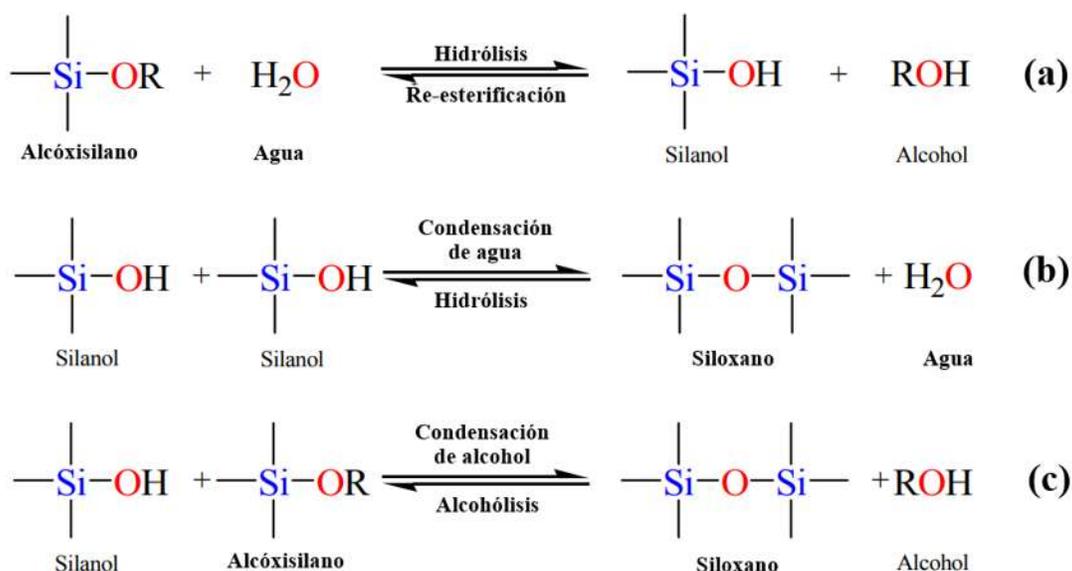


Figura 2.7.: Esquema general de la reacción sol-gel (ALothman, 2012).

La etapa de hidrólisis (a) conduce a la generación de un grupo de silanol (Si-OH). El mecanismo de hidrólisis depende del catalizador usado, mientras que la velocidad de formación depende del pH, la relación agua-alcóxido y el disolvente empleado. Dado que los alcóxidos silanos no son solubles en agua, se necesita un cosolvente orgánico para facilitar la hidrólisis mezclando el alcóxido silano con el agua en la mezcla de reacción. En la segunda etapa, el grupo silanol se condensa con un alcóxido silano u otro grupo silanol (b y c) para formar el fuerte enlace siloxano (Si-O-Si) con la pérdida de un alcohol (ROH) o una molécula de agua. Dado que las reacciones (b) y (c) se encuentran en equilibrio, la reacción de hidrólisis del siloxano y de alcoholólisis pueden ocurrir, rompiendo así el enlace siloxano

formado, sin embargo, la velocidad de la reacción directa es mayor que la inversa, por lo que permite la formación de la red del gel de síntesis (ALothman, 2012). A medida que aumenta el número de enlaces Si-O-Si, las partículas de siloxano pueden agregarse en un sol, que se dispersa en la solución en pequeños grupos de silicatos. La condensación de estos últimos grupos de silicatos conduce a la formación de una red (un gel), atrapando el agua y los subproductos del alcohol (ALothman, 2012).

La organización y formación de la red de estos materiales ocurre durante el proceso de gelación de la mezcla, en el cual las partículas de óxido de silicio se organizan sobre una especie orgánica presente en la mezcla sol-gel, que actúa como agente director de estructura, estos silicatos empiezan a crecer sobre su superficie de forma gradual y adoptan la topología geométrica en particular, la cual depende del tipo del agente director de estructura o del soporte utilizado (ALothman, 2012).

Existen diferentes tipos de especies orgánicas, las cuales pueden actuar como:

1. Especies que llenan espacios:

La especie orgánica simplemente sirve para ocupar vacíos sobre los que cristaliza el óxido. Por lo tanto, la misma molécula orgánica se puede utilizar para sintetizar diversas estructuras.

2. Agentes directores de estructura:

La dirección estructural requiere que se forme un marco específico a partir de algún compuesto orgánico único, pero esto no implica que la estructura de óxido resultante imite idénticamente la forma de la molécula orgánica.

3. Soportes:

En el proceso de formación de la red del material, las partículas de óxido se incorporan sobre el soporte por la afinidad que tienen entre sí, tal que adoptan la forma de esta especie orgánica; el material resultante replica las características geométricas y electrónicas (ALothman, 2012).

En particular, para la síntesis de materiales tipo KIT-6 se emplean surfactantes de copolímero no-iónicos, tales como los Pluronic $\text{PEO}_x\text{PPO}_y\text{PEO}_x$ (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), en específico el Pluronic P123, junto con

el uso de un co-surfactante polar, como el butanol, los cuales actúan como agentes directores de la estructura mesoporosa en solución acuosa a baja concentración ácida, en presencia de un precursor de sílice (TEOS) (Kleitz et al., 2010; Ruthstein et al., 2008).

La metodología para sintetizar materiales KIT-6 involucra tres etapas:

1. Hidrólisis-condensación de especies de silicato (TEOS) alrededor de las micelas del surfactante (Pluronic 123) y consolidadas por el co-surfactante (Butanol).
2. Consolidación de la matriz sólida bajo condiciones hidrotermales (Madurado de la solución).
3. Calcinación del material para eliminar los residuos de tensoactivos.

Los materiales obtenidos por esta vía son sólidos mesoporosos con alta estabilidad térmica y mecánica, que permiten un fácil acceso a varios tipos de moléculas a través de sus poros. Presentan grupos silanol (Si-OH) en la superficie, y la cantidad de estos dependen de la temperatura a la cual se llevó la calcinación. (Ojeda-López et al., 2015; Ruthstein et al., 2008).

2.8 Incorporación de grupos $-PrSO_3H$ al material KIT-6

Debido a su carácter electrónicamente neutro, el material KIT-6 presenta pocos sitios ácidos débiles de Lewis y Brønsted, que pueden ser modulados por incorporación de heteroátomos o funcionalización de grupos orgánicos en la superficie del material (Gopinath et al., 2017; Najafi Chermahini et al., 2018). La manera más efectiva y común para modificar la acidez superficial de la KIT-6 es mediante la funcionalización con grupos alquilsulfónicos por incorporación de algún trialquiloxisilano funcionalizado (Siril et al., 2009). Los 2 métodos para llevar a cabo la funcionalización más empleados para la síntesis de este tipo de materiales son:

- *Método de injerto post-síntesis (Grafting):*

En el método de grafting, primero es sintetizado el material soporte y después es funcionalizado. Durante la síntesis, el organosilano reacciona con la red superficial de grupos Si-OH y se incorpora al material. Sin embargo, las especies incorporadas

resultantes dependen de la concentración y distribución de los grupos Si-OH en la superficie de los materiales. Además, se debe tomar en cuenta la autocondensación de los precursores organosilanos en la superficie del catalizador, que da lugar a la formación de aglomerados amorfos muy poco definidos dentro de los poros del catalizador.

- *Método por co-condensación (in-situ):*

En el método por co-condensación, el organosilano se incorpora en la mezcla sol-gel durante la síntesis de la red mesoporosa. La co-condensación generalmente asegura una mejor incorporación y distribución homogénea de los grupos funcionales introducidos, comparado con el método de grafting, además de que tiende a formar sitios ácidos más fuertes (Dubey et al., 2006; Siril et al., 2009). La incorporación de grupos propilsulfónicos a los materiales mesoporosos por este método permite la formación de sitios ácidos de Brønsted, los cuales son necesarios para la reacción de esterificación (Manayil et al., 2017; Shylesh et al., 2004; Wilson et al., 2002). Un ejemplo comúnmente usado para la funcionalización de estos materiales es el uso del 3-MPTMS, que si bien contienen el grupo sulfhidrilo (-SH) estos pueden ser oxidados hacia grupos sulfónicos (-SO₃H) (Siril et al., 2009; Wawrzyńczak et al., 2021).

2.9 Incorporación de vanadio al material KIT-6

Otra forma de modular la acidez de estos materiales es mediante la incorporación de un heteroátomo en la red del material que contenga una estructura similar al estado de coordinación del Si⁴⁺. El vanadio, por su naturaleza, posee diferentes estados de coordinación (tetraédrica, piramidal cuadrada y octaédrica) y oxidación (V⁵⁺, V⁴⁺, V³⁺ y V²⁺), además que puede llegar a sustituir los átomos de silicio dentro de la red del material. Sin embargo, el vanadio en su forma de V⁴⁺ suele encontrarse en forma piramidal, tendiendo a deformar la estructura de la red del material. Las especies vanadio en forma de V⁵⁺ se encuentran principalmente en un ambiente tetraédrico y debido a su electronegatividad y al radio atómico del vanadio, pueden generar acidez, sea del tipo Lewis o Brønsted, siendo esta última la necesaria para llevar a cabo reacciones de esterificación. Además, manteniendo un contenido bajo del precursor de vanadio en el

material a base de SiO₂ (menor al 5% en peso), las especies de vanadio suelen estar mejor dispersadas y unidas a la estructura, trabajando con especies de vanadio en forma de V⁵⁺ (Gao et al., 2008; Gontier & Tuel, 1995; Jermy et al., 2008)

3. METODOLOGÍA

3.1 Diagrama de flujo lógico del proyecto

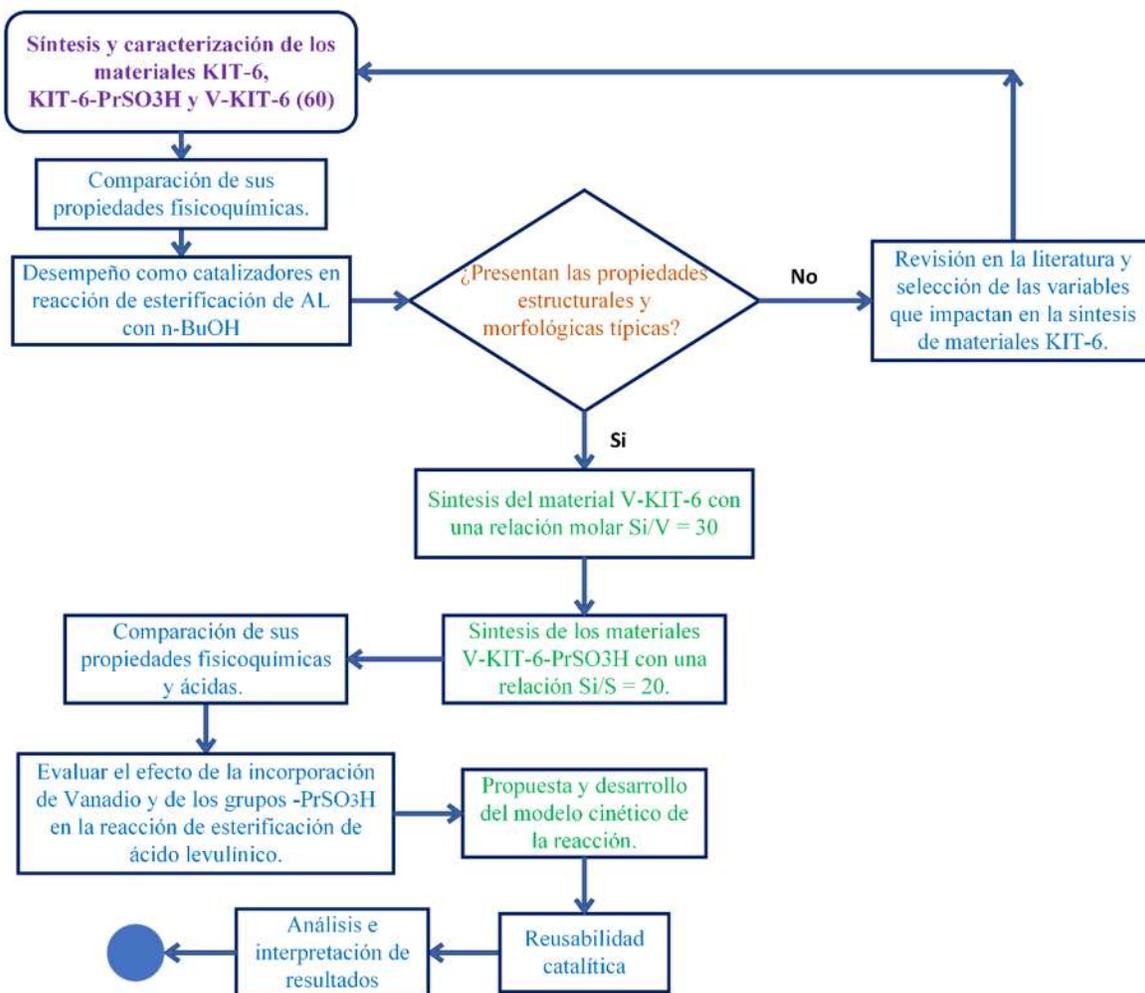


Figura 3.1: Diagrama de flujo lógico del proyecto.

3.2 Materiales y Métodos

3.2.1 Reactivos

3.2.1.1 Síntesis de los catalizadores

➤ **Surfactante:**

Poli(etilenglicol) – bloque – poli(propilenglicol) – bloque – poli(etilenglicol) Pluronic 123 (P123), (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), Marca: Sigma Aldrich.

➤ **Precursor de silicio:**

Tetraetil Ortosilicato (TEOS), Marca: Sigma Aldrich, Grado reactivo, Pureza: 98 %

➤ **Precursor de azufre:**

3-Mercaptopropil Trimetoxisilano (3-MPTMS), Marca: Sigma Aldrich, Pureza: ≥ 95 %

➤ **Precursor de Vanadio:**

Metavanadato de Amonio (NH₄VO₃), Marca: Sigma Aldrich, Pureza: 99.0 % A.C.S.

➤ **Co-surfactante:**

Alcohol Butílico (BuOH), Marca: MEYER, Pureza: ≥ 99.4 % A.C.S.

➤ **Peróxido de hidrógeno (H₂O₂), Marca: MEYER, Pureza: 39-32 % A.C.S.**

➤ **Ácido clorhídrico (HCl), Marca: MEYER, Pureza: 36.5-38.0 % A.C.S.**

➤ **Alcohol etílico absoluto (EtOH), Marca: MEYER, Pureza: 99.5 % A.C.S.**

3.2.1.2 Estudio de la reacción principal

➤ **Materia prima:**

Ácido levulínico, natural, Marca: Sigma Aldrich, Pureza: 99 % F.G.

➤ **Fase orgánica:**

Alcohol Butílico (BuOH), Marca: MEYER, Pureza: ≥ 99.4 % A.C.S.

➤ **Retenedor de agua:**

Tamices moleculares, Tamaño: 3 Å, en forma de pellets, 1.6 mm, Marca: Sigma Aldrich

3.2.2 Preparación de los catalizadores

Síntesis de KIT-6-PrSO₃H (20)

En un trabajo previo, se analizó la incorporación de grupos -PrSO₃H al material KIT-6 (Alcauter Arreola, 2022), donde se definió que la relación molar apropiada para obtener un material que posea las propiedades estructurales, morfológicas y texturales típicas del material KIT-6, es de Si/S=20.

Para la síntesis de KIT-6-PrSO₃H (Figura 3.2) con una relación Si/S de 20, 2 g de P123 fueron disueltos en una solución de 3 mL de HCl (37% en peso) con 75 mL de agua desionizada, en agitación a 35° C. Después de 4 horas se añadieron lentamente, 2 g de n-Butanol a la mezcla. Después de 1 hora se agregaron, gota a gota, 4.5 g de TEOS. La solución se dejó prehidrolizar durante 2 horas y después se incorporó una mezcla de (3-MPTMS)-H₂O₂ a la solución, de acuerdo con la relación molar Si/S = 20. El gel de síntesis se dejó en agitación durante 24 horas.

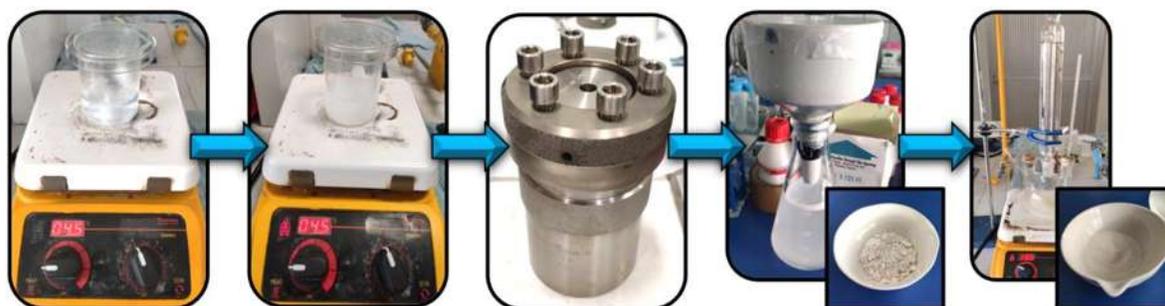


Figura 3.2: Síntesis del material KIT-6-PrSO₃H (20).

El madurado se realizó a 120° C en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable con recubrimiento de teflón durante 24 horas (Pirez et al., 2012). Después, el precipitado blanco fue filtrado, lavado con agua destilada hasta pH neutro y secado a 100° C. El surfactante se removió por extracción con etanol a ebullición a reflujo (78° C) (Cabrera Munguia et al., 2017). Por último, este catalizador se sometió a una etapa de secado a 100° C, debido a que su calcinación provocaría la eliminación de los grupos sulfónicos.

Síntesis de V-KIT-6

Los materiales KIT-6 modificados con Vanadio fueron sintetizados usando el método sol-gel de acuerdo con las relaciones molares Si/V de 60 y 30, estas relaciones molares se escogieron, debido a lo reportado en la literatura (Jermy et al., 2008b), ya que presentaron las propiedades estructurales, morfológicas y texturales características del material KIT-6.

Para la síntesis de V-KIT-6 (Figura 3.3) se tomaron las siguientes relaciones molares para el gel de síntesis, 0.017 P123/1.3 TEOS/1.31 n-Butanol/3.0 HCl/195 H₂O, reportadas en la literatura para la síntesis de los materiales KIT-6 modificados con vanadio (Jermy et al., 2008). Para ello, 2.0989 g de P123 fueron disueltos en una solución de 5.3 mL de HCl (37% en peso) con 75 mL de agua desionizada, en agitación a 35° C. Después de 4 horas se añadieron lentamente, 2.0669 g de n-Butanol a la mezcla. Después de 1 hora se agregaron, gota a gota, 5.765 g de TEOS. La solución se dejó prehidrolizar durante 2 horas donde se agregó el NH₄VO₃, disuelto en una cantidad pequeña de agua de acuerdo a las relaciones molares planteadas anteriormente en esta sección.



Figura 3.3: Síntesis de los materiales V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.

El gel de síntesis se dejó en agitación durante 48 horas, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía (Jermy et al., 2008). El madurado de la solución se realizó a 120° C en un

reactor hidrotérmico de acero inoxidable con recubrimiento de teflón durante 24 horas (Pirez et al., 2012). Posteriormente, el precipitado blanco fue filtrado, lavado con agua destilada hasta pH neutro y secado a 100° C. El surfactante (P123) se removió por calcinación a 550° C por 8 horas. Por último, los materiales fueron sometidos a una etapa de secado a 100° C.

Síntesis de V-KIT-6-PrSO₃H

Para la síntesis de V-KIT-6-PrSO₃H (Figura 3.3) se tomaron las relaciones molares para el gel de síntesis usadas en la metodología de síntesis de V-KIT-6. Para ello, 2.0989 g de P123 fueron disueltos en una solución de 5.3 mL de HCl (37% en peso) con 75 mL de agua desionizada, en agitación a 35° C. Después de 4 horas se añadieron lentamente, 2.0669 g de n-Butanol a la mezcla. Después de 1 hora se agregaron, gota a gota, 5.765 g de TEOS. La solución se dejó prehidrolizar durante 2 horas y después se agregó el NH₄VO₃, disuelto en una cantidad pequeña de agua y posteriormente se agregó una mezcla de (3-MPTMS)-H₂O₂ a la solución, de acuerdo a una relación molar de Si/S = 20, esto con la intención de analizar la variación del contenido de vanadio en los materiales sin modificar la relación Si/S. La cantidad del precursor de vanadio se agregaron de acuerdo a las relaciones Si/V = 60 y 30, planteadas. El gel de síntesis se dejó en agitación durante 48 horas (Jermy et al., 2008a). El madurado de la solución se realizó a 120° C en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable con recubrimiento de teflón durante 24 horas (Pirez et al., 2012). Después, el precipitado blanco fue filtrado, lavado con agua destilada hasta pH neutro y secado a 100° C. El surfactante se removió mediante extracción con etanol a ebullición con reflujo (78° C) (Cabrera Munguia et al., 2017) para evitar la eliminación de los grupos sulfónicos. Por último, serán sometidos a una etapa de secado a 100° C durante 12 horas.

3.2.3 Caracterización de los catalizadores

3.2.3.1 Difracción de rayos X de ángulo bajo

Para analizar el arreglo típico del material KIT-6 con una estructura cúbica $Ia3d$ y sus variantes, se realizó difracción de rayos X de ángulo bajo (*SAXRD*) en un difractómetro Bruker D-8 Advance. Los patrones de difracción fueron adquiridos en el intervalo de $0.5 < 2\theta < 5^\circ$, con una fuente de radiación de Cu-K α ($\lambda=1.540 \text{ \AA}$). El equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) del Cinvestav Unidad Mérida, en Yucatán.

3.2.3.2 Fisisorción de N_2

Para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro se realizaron experimentos por adsorción y desorción de nitrógeno (N_2). El área superficial específica y el diámetro de poro fueron calculadas por medio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) respectivamente. En un procedimiento típico, la muestra (0.2 g) se desgasificó a vacío durante 10 h a 100° C . Los experimentos de fisisorción de nitrógeno se realizaron en un instrumento Micromeritics TriStar 3000, ubicado en la Facultad de Química (UNICAT) de la Universidad Autónoma de México, en Ciudad de México.

3.2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales fue estudiada en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM7-6400 en la modalidad de alto vacío y bajo voltaje (5 kV). El análisis semicuantitativo de vanadio y azufre contenido en los materiales V-KIT-6 y V-KIT-6- PrSO_3H se realizó en un detector de rayos X Bruker QUANTAX EDS acoplado al mismo microscopio, ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

3.2.3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los grupos funcionales de los materiales se identificaron por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, utilizando pastillas de 100 mg (97.5% de KBr y 2.5% de catalizador). Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , con 32 barridos por espectro y resolución de 4 cm^{-1} en un espectrómetro Bruker Tensor 27, ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

3.2.3.5 UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

La esfera de coordinación del vanadio incorporado en los materiales se estudió en un espectrofotómetro UV-Vis en un equipo Shimadzu UV2600 en el modo de reflectancia difusa de 200 a 800 nm, ubicado en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, de la Universidad Autónoma de Tabasco – DAIA, en Tabasco, México.

3.2.3.6 Adsorción de Piridina analizada por FT-IR

La acidez superficial de los catalizadores fue estudiada a través de sus vibraciones características en experimentos de adsorción de piridina a diferentes temperaturas de evacuación analizadas por FT-IR. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro NICOLET IS-50, ubicado en la Facultad de Química (UNICAT) de la Universidad Autónoma de México, en Ciudad de México.

3.2.3.7 Análisis de acidez total

La concentración de H^+ de los materiales se estudió por la titulación con hidróxido de sodio. Para ello, las muestras fueron secadas previamente, se colocaron en una solución de NaCl bajo agitación y, finalmente, fueron valoradas con una solución estandarizada de NaOH.

3.3 Estudio de la reacción

Para estudiar el efecto de la relación Si/V de los catalizadores sintetizados sobre la conversión de ácido levulínico con butanol, se realizaron experimentos de reacción en un reactor de vidrio de fondo plano con una capacidad de 100 mL, diseñado para la reacción propuesta (Figura 3.4). El reactor se cargó con 3.5 g de ácido levulínico, 10% peso de catalizador con respecto a la cantidad usada de ácido levulínico, y una relación molar de n-Butanol/Ácido levulínico de 6:1. Las reacciones se realizaron a una temperatura de 100° C con agitación continua a 400 RPM, a presión atmosférica.



Figura 3.4: Matraz redondo utilizado en la reacción.

Para remover el agua producida en la reacción de esterificación, se utilizó una columna de deshidratación, la cual se va a rellenar con pellets de tamices moleculares de 3 Å, la cantidad utilizada para rellenar se determinó en base a su capacidad de retención (21.5%) y el agua teórica producida en la reacción en base a la relación molar de n-Butanol/Ácido levulínico de 6:1. Así mismo, para evitar la pérdida del n-butanol que se evapora por calentamiento, se colocó un condensador a reflujo con agua, el equipo montado puede verse en la Figura 3.5.

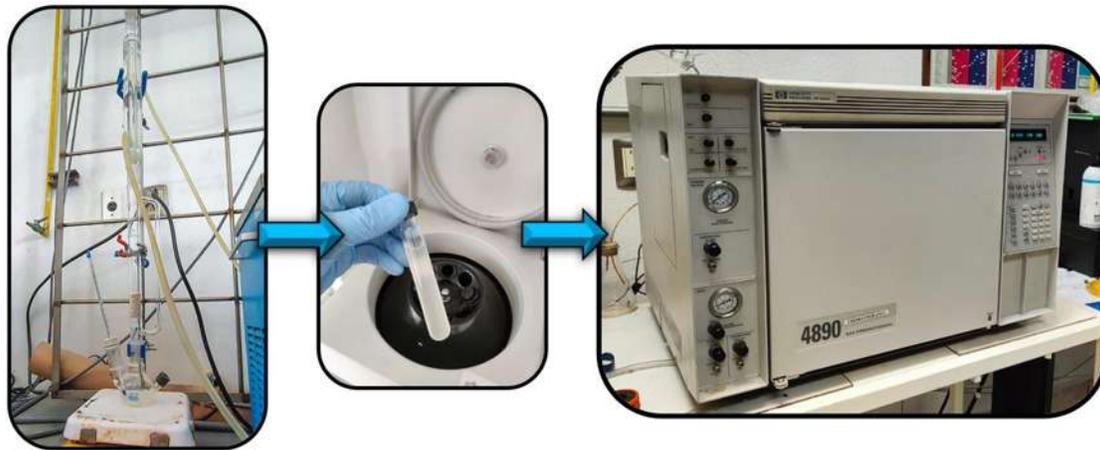


Figura 3.5: Estudio de la reacción.

La mezcla de reacción resultante se separó del catalizador utilizando una centrífuga. Para determinar la conversión del ácido levulínico, se utilizó un cromatógrafo de gases, Hewlett Packard - 4890D, equipado con una columna capilar J&W HP-FFAP de alta polaridad ($25 \text{ m} \times 0.320 \text{ mm} \times 0.50 \text{ }\mu\text{m}$), que cuenta con un detector de ionización de llama (*FID, por sus siglas en inglés*). Se usó nitrógeno como gas auxiliar a un flujo de 3 mL/min . Para la rampa de calentamiento usada, se partió de una temperatura en el horno inicial de 55° C , que se mantuvo por 1 minuto, después se elevó a 85° C a una razón de 5° C/min , manteniendo así por 4 minutos, se elevó nuevamente a 210° C a una razón de 10° C/min , manteniendo así por 5 minutos y finalmente alcanzó una temperatura de 270° C a una razón de 5° C/min y se mantuvo por 1 minuto. La temperatura del detector será de 240° C y la del inyector de 250° C . El volumen de muestra por inyectar en el cromatógrafo fue de $1.4 \text{ }\mu\text{L}$.

El cálculo de la conversión fraccional del ácido levulínico se determinó mediante:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (3.1)$$

Donde:

X_A : Conversión fraccional del ácido levulínico

n_{A0} : moles iniciales del ácido levulínico, en mol

n_A : moles finales del ácido levulínico, en mol

3.3.1 Matraz de reacción.

Para la realización de la reacción propuesta, en la literatura se reporta el uso de un matraz redondo de fondo plano de dos bocas, generalmente con capacidades de 25 mL (Zhao et al., 2020), 50 mL (Dharne & Bokade, 2011), 100 mL (Nandiwale & Bokade, 2015) y 250 mL (Ramli et al., 2018). Sin embargo, fue necesario diseñar un matraz de este tipo, con la finalidad de retirar muestras cada cierto tiempo y determinar fácilmente la conversión de reactivos en el cromatógrafo de gases. En la figura 3.5 se muestra el diseño del matraz, el cual se optó que tuviera un volumen de 100 mL, con un tamaño de sus bocas de 24/40 (diámetro interno/profundidad, en mm) y una boca para retirar muestras, con un septum de silicón y tapa de Naylamid.

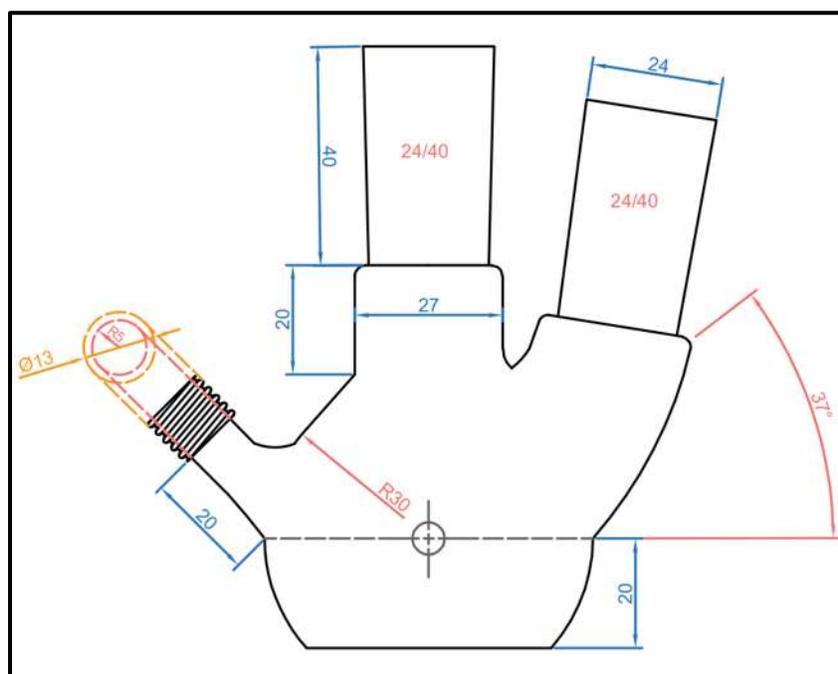


Figura 3.6: Diseño del matraz realizado en AutoCAD® 2024, en mm.

El matraz se mandó a fabricar a EVELSA, empresa ubicada en Puebla, México. La cual se encarga de fabricar y vender todo tipo de material de laboratorio según se requiera para cierto fin. En la figura 3.3 se muestra el matraz terminado.

3.3.2 Pruebas iniciales para la reacción

3.3.2.1 Medición de la velocidad de agitación en una parrilla de calentamiento

La parrilla de calentamiento a utilizar, Thermo Scientific sp131325q CIMAREC, cuenta con un agitador magnético que puede variarse por niveles, sin embargo, no se puede visualizar la velocidad que lleva el agitador. Para ello, fue necesario adquirir un tacómetro digital (Figura 5.3) que permitió medir la velocidad de agitación de la parrilla, el tacómetro cuenta con adhesivos reflectivos al laser del tacómetro, por lo cual se colocó un pedazo de esta cinta en un agitador y se colocó en la parrilla para medir su velocidad de agitación. Se encontró que en el nivel 7, aproximadamente, de la parrilla se tiene una velocidad de agitación de 400 ± 10 RPM.



Figura 3.7 Tacómetro digital



Figura 3.8: Prueba de calentamiento

3.3.2.2 Prueba de calentamiento del matraz

Antes de realizar la reacción, fue necesario revisar si el matraz puede manejar sin problemas las temperaturas propuestas en este trabajo. Para ello, se agregaron las cantidades de reactivos para realizar la reacción, sin añadir el catalizador a la mezcla de reactivos. La cantidad utilizada de ácido levulínico fue de 3.5 g, con una relación molar de Butanol/Ácido levulínico de 6:1. Una vez agregadas las cantidades, se montó el equipo de calentamiento como se muestra en la figura 3.5, donde al matraz se le colocó un condensador a reflujo con agua para evitar cualquier pérdida de butanol por evaporación.

Después de llevar el matraz a la temperatura máxima se observó que no presentó ningún problema y puede manejarse para realizar la reacción.

3.3.3 Reusabilidad de los catalizadores

La reusabilidad de los catalizadores se estudió en 3 ciclos de reacción consecutivos a 100° C y 1 hora, bajo el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, realizando entre cada ciclo de reacción, un lavado con etanol para retirar las posibles impurezas generadas después de la reacción, posteriormente se dejaron secar a 100° C por 24 horas y así se utilizaron en el siguiente ciclo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta capituló primeramente se realizó un análisis de las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6 y su desempeño como catalizadores en la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol. Después se presenta el estudio de los materiales modificados con vanadio V(60)-KIT-6 y el efecto que tienen las condiciones de síntesis, como la temperatura de madurado y la concentración molar de HCl, sobre el arreglo estructural típico de la KIT-6, donde se analizaron sus propiedades estructurales, fisicoquímicas y su desempeño catalítico sobre la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol. Posteriormente se presenta el estudio los materiales modificados con vanadio y grupos sulfónicos, con el objetivo de analizar el efecto que tiene la incorporación de vanadio y grupos -PrSO₃H en el material KIT-6 sobre sus propiedades estructurales, fisicoquímicas y su desempeño como catalizador en la reacción principal. Por último, se mostrarán los resultados de los experimentos de reacción catalítica usando los catalizadores desarrollados en los apartados anteriores.

4.1 Síntesis y caracterización de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6

En esta sección se analizaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6, mediante las técnicas de caracterización de SAXRD, SEM, Fisisorción de N₂, y titulación ácido base para la determinación de la acidez total. Por último, se compara el comportamiento de estos materiales como catalizadores, con la intención de comparar entre si el impacto de sus propiedades fisicoquímicas y ácidas en la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol.

4.1.1 Difracción de rayos X de ángulo bajo

Primeramente, fue sintetizado el material base KIT-6, siendo el material de interés en este proyecto. En un trabajo previo, se estudió el efecto de la incorporación de grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ en el material KIT-6 sobre sus propiedades fisicoquímicas, así como su aplicación en la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol. De los materiales estudiados en el trabajo realizado, el material KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(20)$ preservó en gran medida las propiedades estructurales, morfológicas y texturales, típicas del material KIT-6. Además de mejorar la acidez e hidrofobicidad en el material (Alcauter Arreola, 2022). Por lo tanto, se volvió a sintetizar este material con la intención de analizarlo en este proyecto. Finalmente fue sintetizado el material KIT-6 modificado con vanadio, V-KIT-6, con relación molar $\text{Si}/\text{V} = 60$, una concentración de $\text{HCl} = 0.85 \text{ M}$ y una temperatura de madurado de 120° C . Por lo tanto, con la intención de analizar y comparar las propiedades entre los materiales KIT-6, KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(20)$ y V(60)-KIT-6, se muestran los resultados de caracterización correspondientes.

En la figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas, las cuales exhiben un pico intenso alrededor del ángulo $2\theta \approx 0.9^\circ$ y fue asignado al plano (2 1 1) del arreglo cubico tridimensional $Ia3d$, típico del material KIT-6 (Kim et al., 2005). También se observa la presencia de dos picos alrededor de los ángulos $2\theta \approx 1.1^\circ$ y 1.8° asignados a los planos (2 2 0) y (3 3 2) del arreglo mesoporoso típico del material KIT-6, confirmando así materiales con arreglo estructural de KIT-6, esto para los materiales KIT-6 y KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(20)$ (Kim et al., 2005).

Sin embargo, para el material V(60)-KIT-6 se observa la presencia de dos picos asignados a los planos (1 1 0) y (2 0 0) del arreglo mesoporoso típico del material SBA-15, lo cual puede ser originado por la concentración de HCl , siendo mayor a la utilizada en el material KIT-6, lo que permite que las reacciones de hidrólisis y condensación, que ayudan en la formación de la red de sílice, sean más rápidas y que los silicatos formados precipiten en las micelas formadas por el surfactante, dirigiendo a formar el arreglo estructural hexagonal asociado a la SBA-15 (Kim et al., 2005).

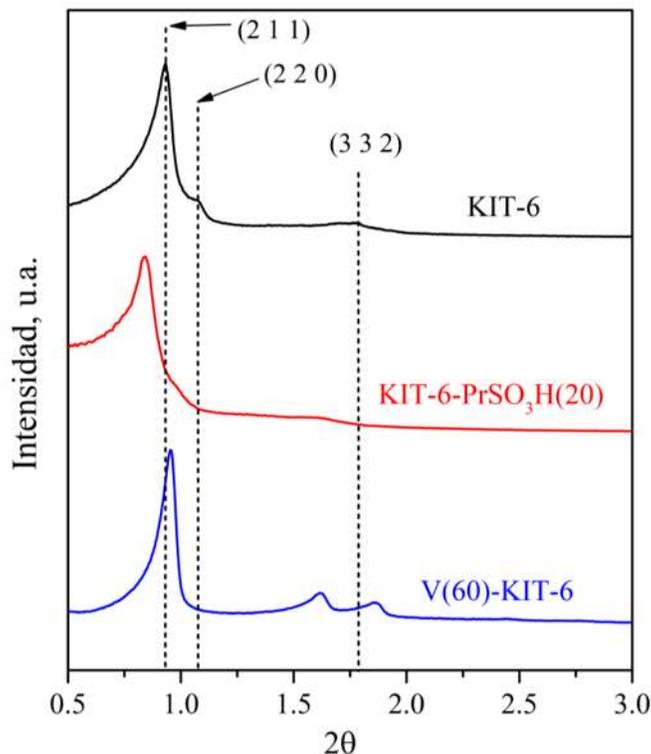


Figura 4.1.: Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (Figura 4.2) muestran que los materiales KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6 exhiben superficies lisas de morfología irregular, tipo roca, similares a las típicas del material KIT-6 (Prabhu et al., 2009). Sin embargo, cuando se observó el patrón de difracción del material V(60)-KIT-6, este presenta un arreglo estructural hexagonal asociado a la SBA-15. Lo cual se puede asumir que el material V(60)-KIT-6 presenta una mezcla entre la estructura y morfología de los materiales KIT-6 y SBA-15 (Kim et al., 2005).

Esto puede estar ocurriendo, debido a los efectos cinéticos y termodinámicos que ocurren y que compiten entre sí para la formación de la red de sílice del material, tanto a nivel morfológico como a nivel estructural. Por un lado, la concentración de HCl en la síntesis es mayor a la utilizada en el material base KIT-6, lo que ayuda a dirigir fácilmente el arreglo estructural hexagonal asociado a la SBA-15 (efecto cinético). Por otra parte, el

butanol presente en la solución sol-gel, provoca que parte de las micelas formadas entre el surfactante (P123) y el butanol, tiendan a dirigir a la formación del arreglo estructural cubico típico de la KIT-6, esto debido a que la relación hidrofobicidad/hidrofilicidad aumenta por el butanol presente en las micelas, lo que resulta en una transición de la mesoestructura con gran curvatura hexagonal (SBA-15) a una de baja curvatura cubica bicontinua (KIT-6) (efecto termodinámico) (Kim et al., 2005; X. Liu et al., 2002).

El análisis semi-cuantitativo de EDS permitió estimar las relaciones molares Si/S y Si/V que presentan los materiales sintetizados en cada caso (Tabla 4.1). Se puede apreciar que, para el caso del material KIT-6-PrSO₃H(20), de la cantidad total agregada en el gel de síntesis, el azufre no se incorpora por completo en el sólido, esto posiblemente debido a la solubilidad del precursor de azufre en el medio ácido (Cabrera-Munguia et al., 2018). Para el material, V(60)-KIT-6, no fue posible detectar vanadio debido al límite de detección del equipo (del 1% en peso), por la cantidad de vanadio presente en el material (0.92% en peso teórico de vanadio correspondiente a la relación Si/V=60).

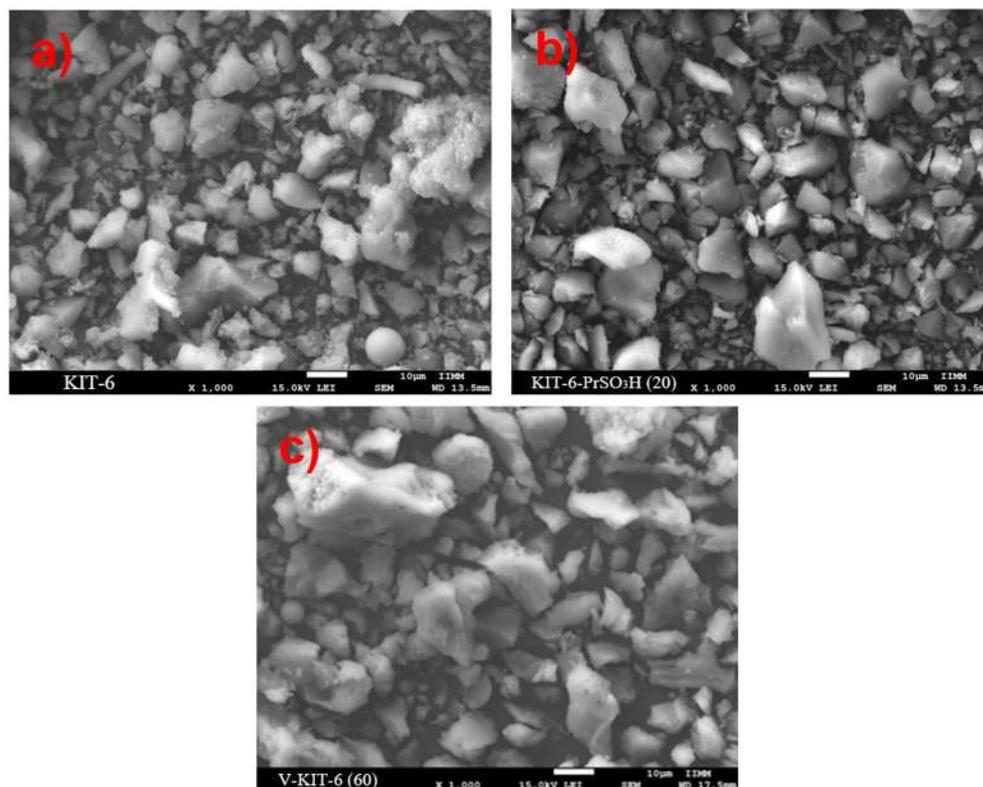


Figura 4.2.: Micrografías obtenidas por SEM de los materiales: a) KIT-6, b) KIT-6-PrSO₃H (20) y V(60)-KIT-6.

Tabla 4.1: Relación molar Si/S y Si/V de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6.

Catalizador	Si/S	Si/V
KIT-6	--	--
KIT-6-PrSO ₃ H(20)	41	--
V(60)-KIT-6	--	ND

4.1.3 Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6 (Figura 4.3) indican que los materiales sintetizados presentan isothermas Tipo IV, características de materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación IUPAC (ALothman, 2012). Los ciclos de histéresis son del Tipo H1 alrededor de P/P₀ = 0.55 a 0.85, correspondientes a la presencia de mesoporos cilíndricos abiertos, bien definidos, con distribución uniforme de tamaño de poro; lo cual lo confirman las distribuciones de tamaño de poro (Figura 4.4).

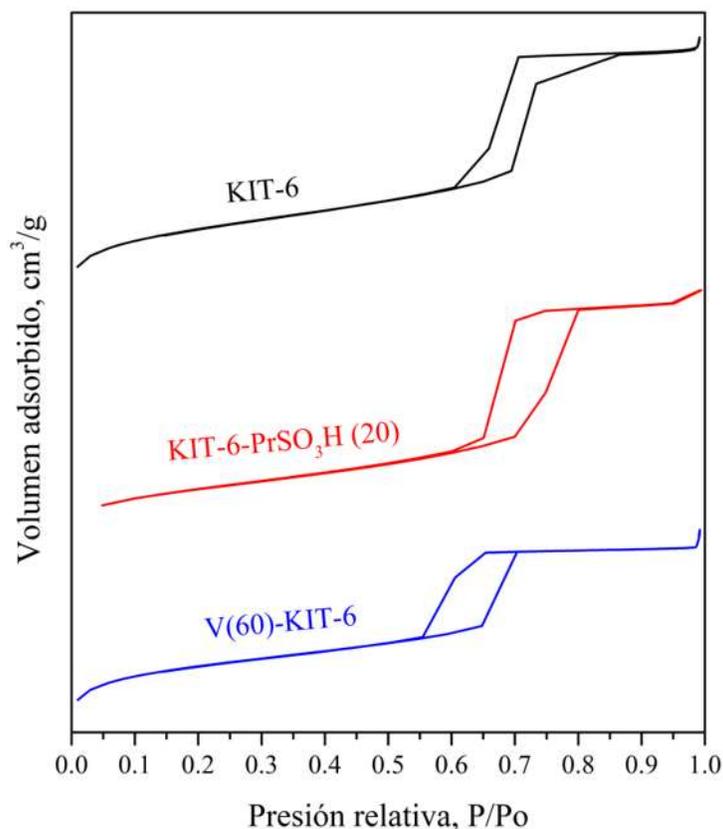


Figura 4.3.: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V-KIT-6(60).

La Tabla 4.2 presenta el área específica, el diámetro de poro promedio y el espesor de pared de los catalizadores sintetizados. Tanto la incorporación de vanadio como de grupos sulfónicos en la red de sílice, provocaron que el área específica obtenida por el método de BET disminuyera con respecto al material base KIT-6. Con respecto al diámetro de poro promedio, obtenido por el método de BJH, para el material KIT-6-PrSO₃H(20) se observa un aumento en comparación a la KIT-6, debido a que las moléculas de los grupos sulfónicos ocupan más espacio entre los poros del material, tendiendo a que se expandan durante la síntesis (Pirez et al., 2012). El diámetro de poro del material V(60)-KIT-6 disminuye con respecto al material base, también se observa una disminución en el volumen de poro para los materiales con respecto al material base. Esto debido a la incorporación de vanadio y de los grupos sulfónicos respectivamente en cada material.

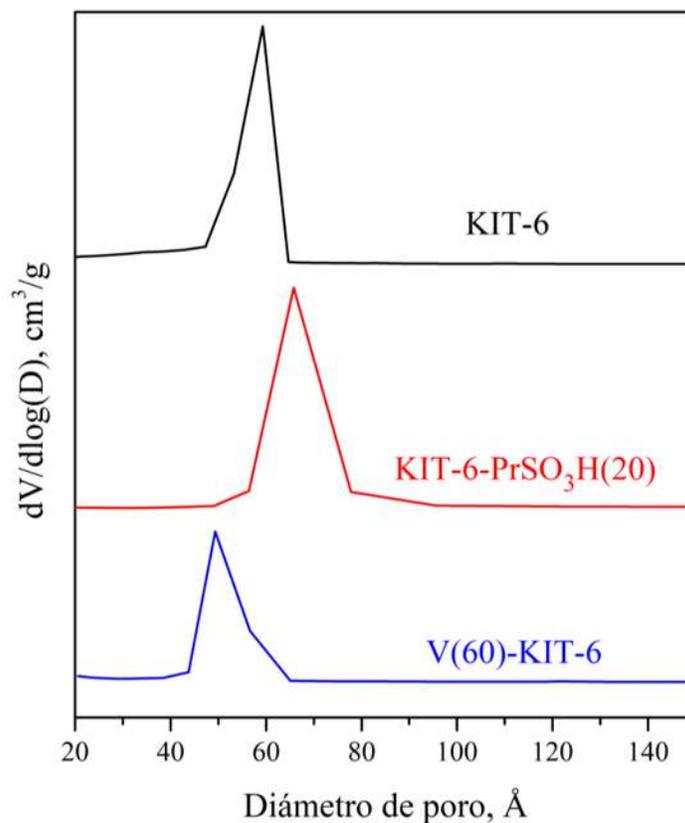


Figura 4.4.: Distribución del tamaño de poro de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6.

Tabla 4.2.: Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V(60)-KIT-6.

Material	S _{BET} , m ² /g	D _{BJH} , Å	V _{BJH} , cm ³ /g	d ₂₁₁ , Å	a ₀ , Å	w _t , Å
KIT-6	892.48	59.72	1.25	94.70	231.97	56.27
KIT-6-PrSO ₃ H(20)	472.79	65.79	1.13	104.72	256.52	62.47
V(60)-KIT-6	833.75	52.5	0.8794	92.77	227.23	61.12

Otra forma de corroborar estos cambios es mediante el parámetro de celda y la distancia interplanar. Además, esto también puede comprobarse en el espesor de pared el cual fue calculado con la Ec. 4.1 (Kumaresan et al., 2010).

$$w_t = a_0/2 - D_{BJH} \quad (4.1)$$

Donde:

w_t = espesor de pared, en Å.

a₀ = parámetro de celda, en Å.

D_{BJH} = diámetro de poro promedio calculado por el método de BJH, en Å.

El espesor de los materiales aumenta en comparación con la KIT-6 debido a la incorporación de los grupos sulfónicos, para el material KIT-6-PrSO₃H(20), y de la incorporación de vanadio, para el material V(60)-KIT-6 en la red de sílice del material.

4.1.4 Análisis de acidez total

Los resultados de acidez total medida en mmol de H⁺ por gramo de catalizador determinada por titulación con NaOH se muestran en la Figura 4.5. Se realizó la prueba de Tukey sobre los datos obtenidos de acidez, considerando un nivel de confianza del 95% y $\alpha = 0.05$, para un ANOVA de 1 parámetro. En la Tabla 4.3 se observa que los materiales KIT-6 y KIT-6-PrSO₃H(20) estadísticamente comparten el mismo valor promedio de acidez. Sin embargo, el material V(60)-KIT-6 posee un valor promedio de acidez diferente al resto y a comparación de los demás materiales, presenta la mayor acidez total, es decir, la incorporación de vanadio en el material KIT-6, promueve acidez en los materiales.

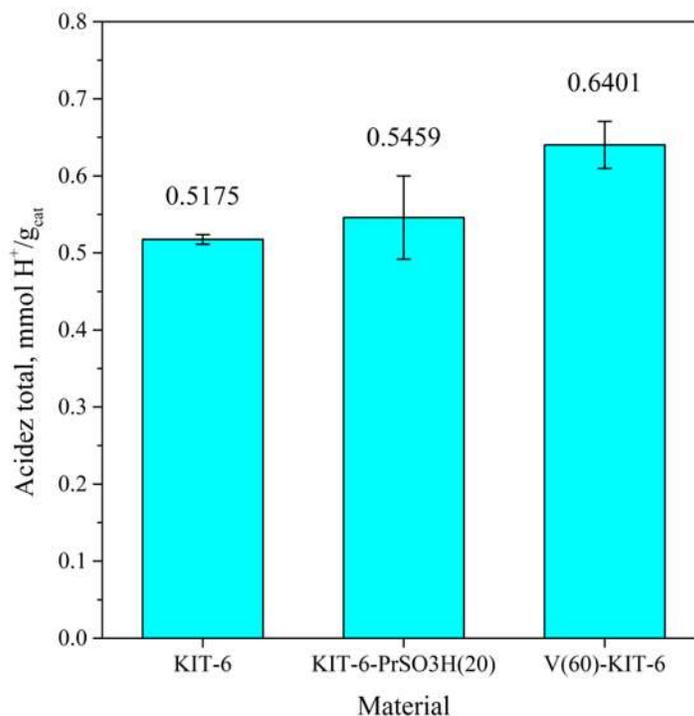


Figura 4.5: Contenido de H^+ de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V(60)-KIT-6.

Tabla 4.3: Comparaciones grupales mediante prueba de Tukey con 95% de confianza.

Material	N _{repeticiones}	Acidez promedio	Grupo
KIT-6	3	0.5175	B
KIT-6-PrSO₃H(20)	3	0.5459	B
V(60)-KIT-6	3	0.6401	A

En la Tabla 4.3, el valor de acidez promedio de los materiales que no comparte el mismo grupo de letra es significativamente diferente.

4.1.5 Reacción de esterificación de ácido levulínico con los catalizadores KIT-6, KIT-6-PrSO₃H (20) y V(60)-KIT-6.

Con la finalidad de evaluar las propiedades ácidas de los catalizadores KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6 en la reacción de esterificación de ácido levulínico se realizaron una serie de experimentos de reacción catalítica a 100° C y 1 hora de reacción, relación molar de n-butanol/ácido levulínico de 6:1 y 10% en peso del catalizador con respecto al ácido levulínico.

La conversión fraccional de ácido levulínico para cada catalizador se muestra en la Figura 4.6, donde se observa que el catalizador KIT-6-PrSO₃H(20) alcanza una conversión de 21.32%, siendo un 4% mayor a la obtenida por el catalizador V(60)-KIT-6, con una conversión de 17.6%. El material KIT-6 presenta una conversión de 14.74%, cerca de 4 veces mayor a la alcanzada sin catalizador, 3.29%. Si bien, los catalizadores KIT-6 y KIT-6-PrSO₃H(20) poseen una acidez total similar (Figura 4.5) presentan una conversión distinta entre sí, siendo el catalizador KIT-6-PrSO₃H(20) que alcanza la mayor conversión fraccional, debido a los sitios ácidos generados por la incorporación de grupos -PrSO₃H que son necesarios para la reacción. Aunque este catalizador no destaca por su acidez en comparación de los demás posee un mayor diámetro de poro que facilita la difusión tanto de los reactivos y productos de la reacción ocasionando que la conversión aumente. Para el caso del catalizador V(60)-KIT-6, a pesar de ser poseer la mayor acidez, la conversión fraccional que alcanza es menor a comparación del catalizador KIT-6-PrSO₃H(20), debido a que presenta el menor diámetro de poro, dificultando el acceso tanto de los reactivos como de los productos de la reacción.

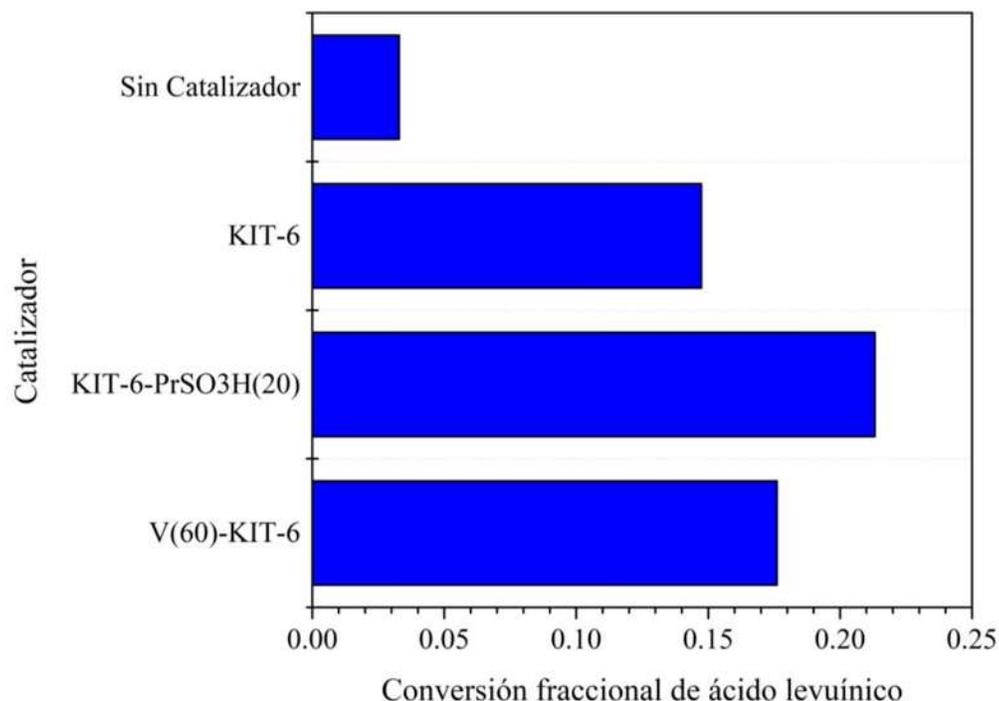


Figura 4.6.: Efecto de la conversión de ácido levulínico en los catalizadores V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H (20) y V(60)-KIT-6.

Dado que la síntesis del material V(60)-KIT-6 no posee la estructura característica del material KIT-6, fue necesario profundizar más sobre sus condiciones de síntesis. En la literatura se ha reportado que, tanto la temperatura de madurado, como la concentración de HCl usada en el gel de síntesis, son variables que impactan en el arreglo estructural del material KIT-6 (Kim et al., 2005). Por lo tanto, se sintetizaron catalizadores V(60)-KIT-6 modificando la temperatura de madurado y la concentración de HCl usada en el gel de síntesis.

4.2 Efecto de la concentración de HCl y la temperatura de madurado en la síntesis de los materiales V-KIT-6.

En esta sección se realizó la síntesis de materiales KIT-6 modificados con vanadio con la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura de madurado y la concentración de HCl usada durante la síntesis, dado que son variables que impactan en el arreglo estructural del material KIT-6. Además, se analizaron sus propiedades fisicoquímicas mediante las técnicas de caracterización de SAXRD, SEM, fisorción de N₂, UV-Vis DRS, adsorción de piridina analizada por FT-IR y titulación ácido-base para determinación de la acidez total. Por último, se muestran los resultados de los experimentos de reacción con los catalizadores sintetizados en esta sección, en la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol.

4.2.1 Difracción de rayos X de ángulo bajo

Dado que, en el apartado anterior se partió de la síntesis del material V(60)-KIT-6 con una concentración de HCl = 0.85 M y una temperatura de madurado de 120° C, acorde a la metodología propuesta en la sección 3.2.2, se planteó variar la temperatura de madurado en 100° C y 120° C, y la concentración de HCl en 0.48 M y 0.85 M. Obteniendo así una serie de 4 materiales a partir del material partir V(60)-KIT-6, siguiendo la metodología de síntesis vista en la sección 3.2.2.

Primeramente fue sintetizado el material V(60)-KIT-6 con una concentración de HCl = 0.85 M y a una temperatura de madurado de 120° C, analizado en el apartado anterior, y fue nombrado como 0.85-V(60)-KIT-6-120 y así se hizo sucesivamente con los materiales modificados restantes, cabe aclarar que la variable que se mantuvo constante en la síntesis fue la relación molar Si/V = 60 (Tabla 4.4).

Tabla 4.4: Diseño de materiales V-KIT-6 (60)

V(60)-KIT-6		Temperatura de madurado	
		120° C	100° C
[HCl]	0.85 M	0.85 M, 120° C	0.85 M, 100° C
	0.48 M	0.48 M, 120° C	0.48 M, 100° C

En la Figura 4.7 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados de acuerdo con la Tabla 4.4. Se puede observar que, los materiales V(60)-KIT-6 madurados a una temperatura de 120° C (0.85-V(60)-KIT-6-120 y 0.85-V(60)-KIT-6-100) y disminuyendo la concentración molar de HCl, el pico alrededor de $2\theta \approx 0.9^\circ$ asignado al plano (2 1 1) aún se conserva, sin embargo, la presencia de los picos asignados a los planos (1 1 0) y (2 0 0) disminuyen de intensidad, indicando que existe una posible alteración en la estructura del material (Kim et al., 2005).

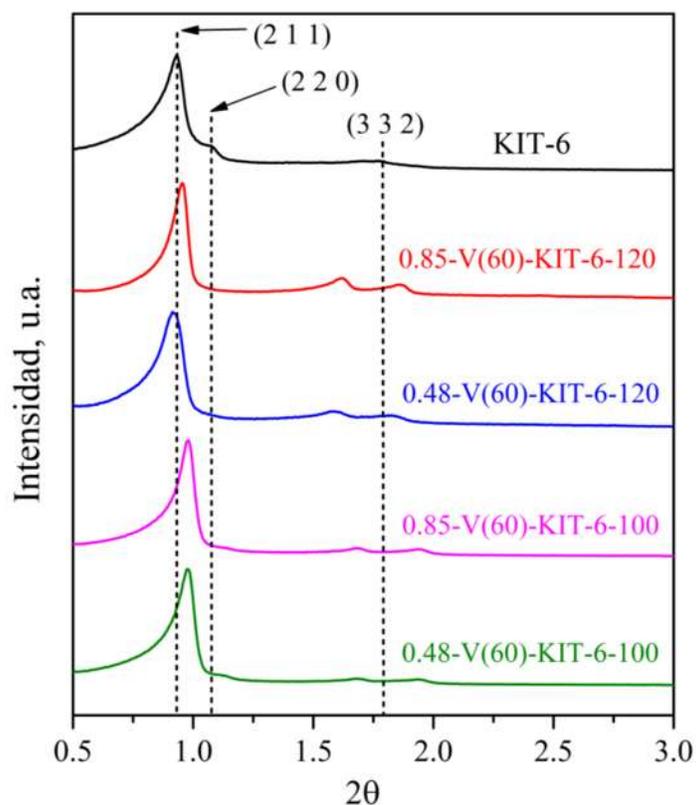


Figura 4.7: Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales V-KIT-6.

Ahora, para el caso de los materiales V(60)-KIT-6 madurados a 100° C (0.85-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(60)-KIT-6-100), se puede observar la aparición del pico alrededor de $2\theta \approx 1.12^\circ$ el cual fue asignado al plano (2 2 0) del arreglo mesoporoso típico del material KIT-6 (Fig. 4.8), este pico aumenta de intensidad al disminuir la concentración de HCl utilizada en síntesis, lo que confiere a un material con estructura KIT-6. Además, se observa un desplazamiento de los picos principales con respecto al material base, esto debido a que la distancia interplanar entre los mesoporos de los materiales disminuye como consecuencia

de la incorporación del vanadio en la red de sílice. También puede observarse la presencia del pico alrededor de $2\theta \approx 1.95^\circ$ asignado al plano (3 3 2) (Kim et al., 2005).

Los parámetros cristalográficos obtenidos de los datos DRXAB para las muestras se presentan en la Tabla 4.5. Se observa que el parámetro de celda (calculado con la Ec. 4.1) y la distancia interplanar disminuyen como consecuencia de la incorporación de vanadio, y conforme a la temperatura de madurado y a la concentración molar de HCl, y está asociado con la reducción del diámetro de poro en los materiales (Tabla 4.5) (Kumaresan et al., 2010).

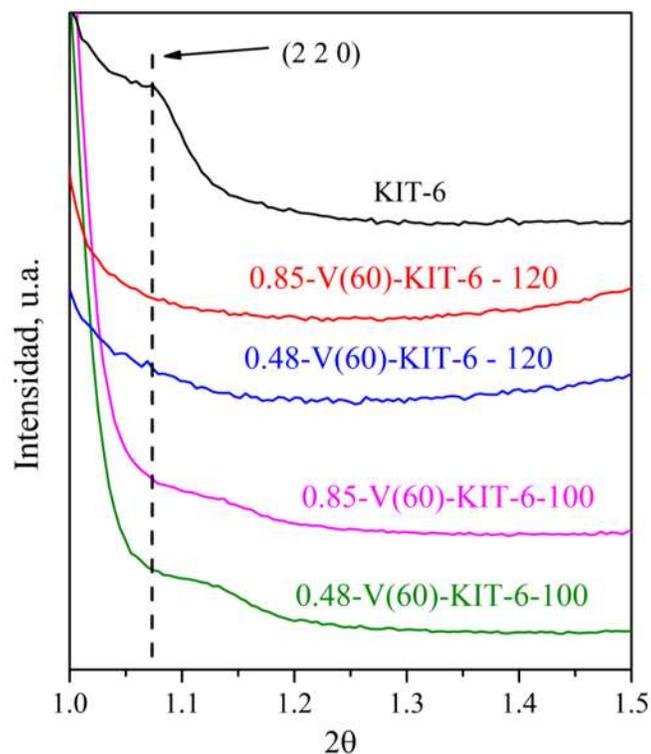


Figura 4.8: Pico asignado al plano (2 2 0) del arreglo mesoporoso del material KIT-6.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Como se observó anteriormente, el material 0.85-V(60)-KIT-6-120 (Figura 4.9 b) exhibe superficies lisas de morfología irregular, tipo roca, similares a las típicas del material KIT-6 (Prabhu et al., 2009). Los planos identificados en su patrón de difracción, mostraron que presenta un arreglo estructural hexagonal asociado a la SBA-15.

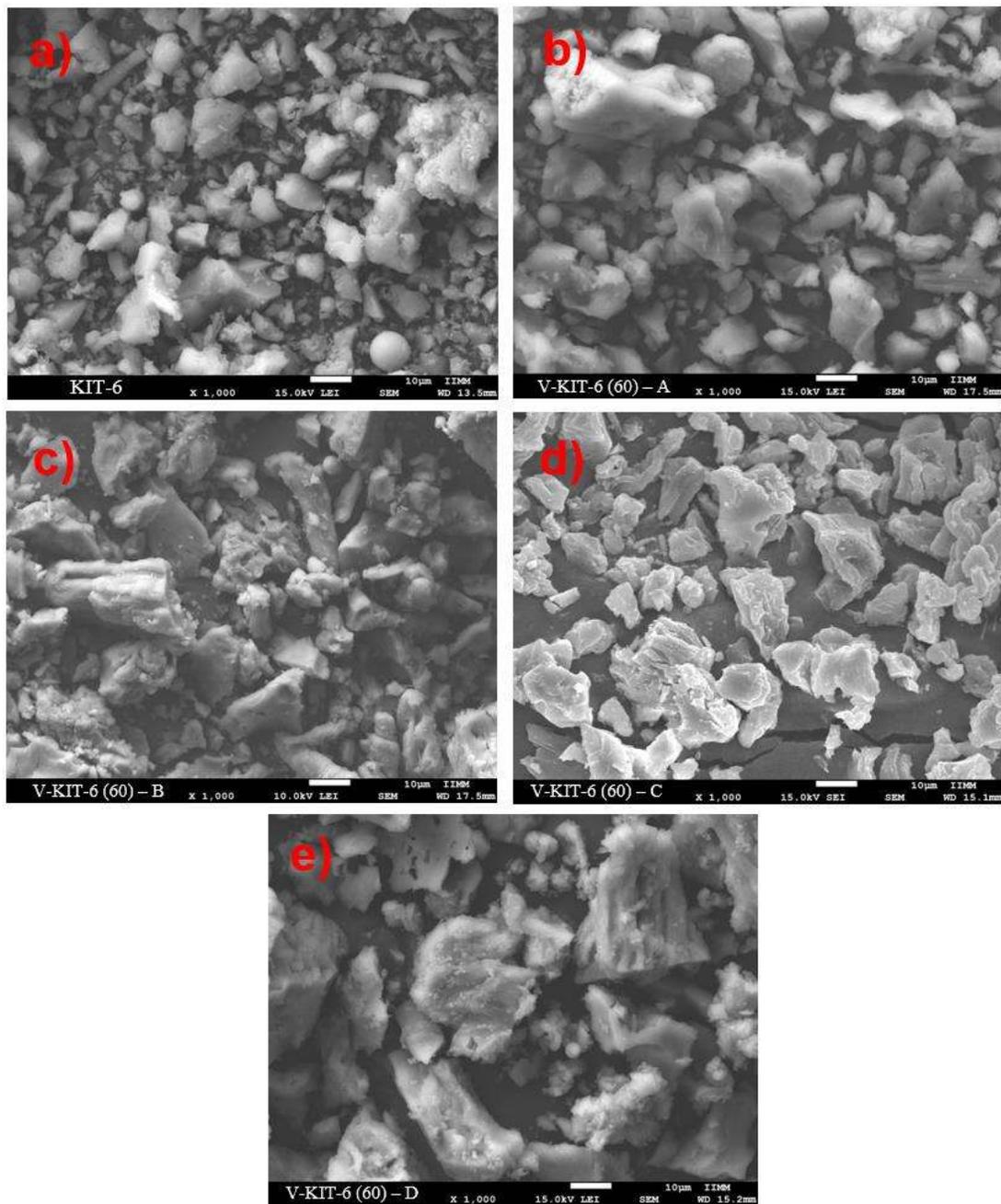


Figura 4.9: Micrografías obtenidas por SEM de los materiales: a) KIT-6, b) 0.85-V(60)-KIT-6-120, c) 0.48-V(60)-KIT-6-120, d) 0.85-V(60)-KIT-6-100, e) 0.48-V(60)-KIT-6-100.

Lo que habla de la existencia de una mezcla entre la estructura y morfología de los materiales KIT-6 y SBA-15, esto por los efectos cinéticos y termodinámicos que compiten entre sí para la formación de las mesofases (Kim et al., 2005). Para el resto de las muestras del diseño de materiales (Tabla 4.4) presentan una morfología mixta de partículas con

aglomerados cilíndricos en forma de roca y con zonas de superficies lisas (Figura 4.9). Esto puede indicar que, además de las variables que afectan en la síntesis (Tabla 4.4), la incorporación de vanadio en el gel de síntesis modifica la estructura final del material, provocando que la formación de fases sea inestable debido a la diferencia entre el radio atómico del vanadio (171 pm) y silicio (111 pm).

Mediante el análisis semi-cuantitativo de EDS no fue posible detectar el contenido de vanadio presente en los materiales, debido al límite de detección del equipo, por la cantidad de vanadio que poseen estos materiales.

Por lo anteriormente discutido en los resultados de caracterización, dado que los materiales 0.85-V(60)-KIT-6-120 y 0.48-V(60)-KIT-6-120, no poseen las características estructurales típicas de la KIT-6, únicamente se continuarán estudiando los materiales 0.85-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(60)-KIT-6-100.

4.2.3 Fisisorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales KIT-6 y V(60)-KIT-6 (Figura 4.10) indican que los materiales sintetizados presentan isotermas Tipo IV, características de materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación IUPAC (ALothman, 2012). Los ciclos de histéresis son del Tipo H1 alrededor de $P/P_0 = 0.6$ a 0.8 , correspondientes a la presencia de mesoporos cilíndricos abiertos, bien definidos, con distribución uniforme de tamaño de poro; lo cual lo confirman las distribuciones de tamaño de poro (Figura 4.11).

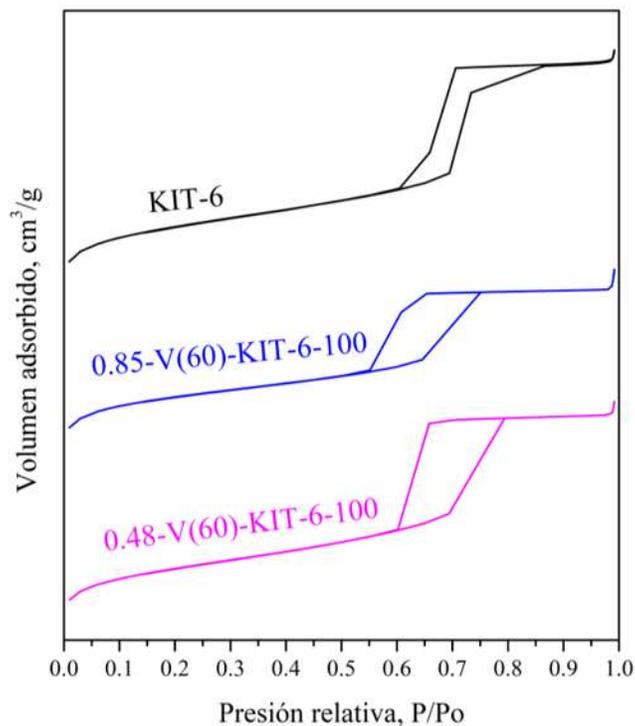


Figura 4.10: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales KIT-6 y V(60)-KIT-6.

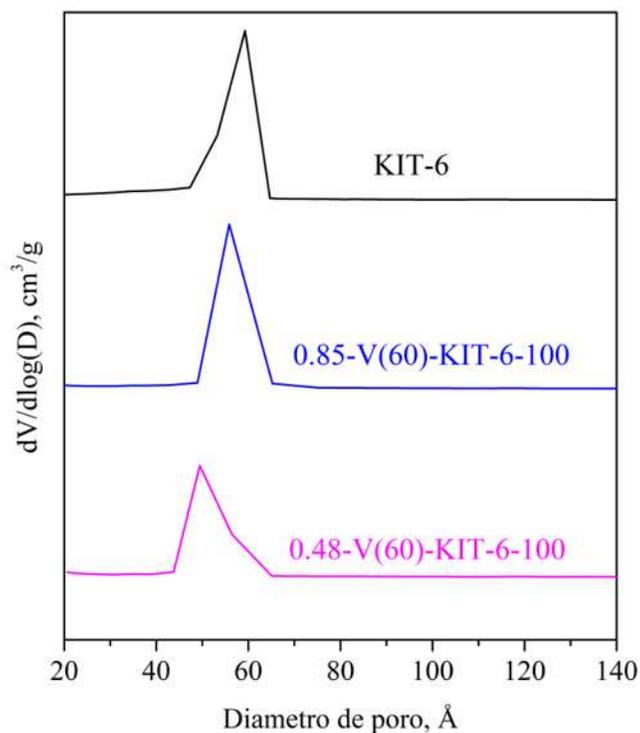


Figura 4.11: Distribución del tamaño de poro de los materiales KIT-6 y V(60)-KIT-6.

La Tabla 4.5 presenta el área específica, el diámetro de poro promedio y el espesor de pared de los catalizadores sintetizados. La incorporación de vanadio dentro de la red de sílice y sobre la superficie de ésta, provocó que el área específica obtenida por el método de BET; el diámetro de poro promedio y el volumen de poro obtenidos por el método de BJH se redujeran con respecto al material base KIT-6, esto también puede verse con la reducción del parámetro de celda y la distancia interplanar, y con el aumento del espesor de pared de los materiales (Ec. 4.1) (Kumaresan et al., 2010).

Tabla 4.5: Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores KIT-6 y V-KIT-6.

Material	S _{BET} , m ² /g	D _{BJH} , nm	V _{BJH} , cm ³ /g	d ₂₁₁ , Å	a ₀ , Å	w _t , Å
KIT-6	892.48	59.72	1.25	94.70	231.97	56.27
0.85-V(60)-KIT-6-100	831.02	51.7	0.8835	90.01	220.48	58.54
0.48-V(60)-KIT-6-100	786.66	55.1	1.16	90.46	221.58	55.69

4.2.4 UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

Los espectros UV-Vis de los materiales 0.85-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(60)-KIT-6-100 se muestran en la Figura 4.12. Donde se observa un conjunto de bandas comprendidas entre 220 nm y 360 nm, que corresponden con especies tetraédricas aisladas de vanadio coordinadas en forma de V⁵⁺, este intervalo de bandas corresponden a transferencias de carga electrónica que involucran a enlaces Si-O-V y enlaces terminales del tipo V=O (Kondratenko & Baerns, 2001; Y.-M. Liu et al., 2004; Smoliło-Utrata et al., 2022). Esta región de bandas está asociada generalmente con especies aisladas de vanadio que generan en mayor proporción acidez tipo Lewis, sin embargo, también generan acidez tipo Brønsted, pero en menor proporción (Rodemerck et al., 2017).

Como resultado de la deconvolución de estos espectros (Fig. 4.12), se pueden observar 4 bandas asociadas a las especies tetraédricas de vanadio en forma de V⁵⁺, siendo la primera banda, aproximadamente a 220 nm, relacionada a especies tetraédricas aisladas y coordinadas en forma de V⁵⁺ que se encuentran en el interior de la estructura del material, siendo inaccesibles. La banda aproximadamente a 250 nm, presente en el material 0.48-V(60)-KIT-6-100, también se relaciona con las especies tetraédricas de vanadio aisladas y

coordinadas en forma de V^{5+} , encontrándose en el interior de la estructura. La banda alrededor de 270 nm y también a 340 nm, presentes en ambos materiales, se relacionan a especies tetraédricas aisladas coordinadas en forma de V^{5+} que se encuentran expuestas en la superficie o bien en las paredes del material (George et al., 2005; Kondratenko & Baerns, 2001; Y.-M. Liu et al., 2004; Smoliło-Utrata et al., 2022).

También se observa que, de acuerdo a la intensidad de sus espectros y a la Tabla 4.6, el material 0.85-V(60)-KIT-6 posee una mayor cantidad de vanadio incorporado con respecto al material 0.48-V(60)-KIT-6, que se encuentra en mayor porcentaje en la superficie, lo cual también puede verse en la reducción del diámetro de poro y aumento en el espesor de la pared del material. Esto indica que, al disminuir el pH en la mezcla sol-gel de la síntesis, aumentando la concentración molar de HCl en síntesis, el precursor de vanadio se solubiliza mejor y las especies de vanadio, se incorporan en una mayor proporción (Wachs, 2013).

Además, se puede observar que en el intervalo de 450 nm a 550 nm, no se aprecia una banda de absorción significativa, esta región es típica de V_2O_5 en forma cristalina y la ausencia de esta banda sugiere que no se formaron cristales de V_2O_5 y que las especies de vanadio se encuentran dispersas en los materiales (Čapek et al., 2009; Góra-Marek et al., 2006; Kondratenko & Baerns, 2001).

Tabla 4.6: Porcentajes de diferentes especies de V en los materiales V-KIT-6.

Material	Contenido de especies tetraédricas V^{5+} (%)			
	≈220 nm (internas)	≈250 nm (internas)	≈270 nm (superficiales)	≈340 nm (superficiales)
0.85-V(60)-KIT-6-100	26.35	--	70.37	3.28
0.48-V(60)-KIT-6-100	53.81	6.07	36.25	3.87

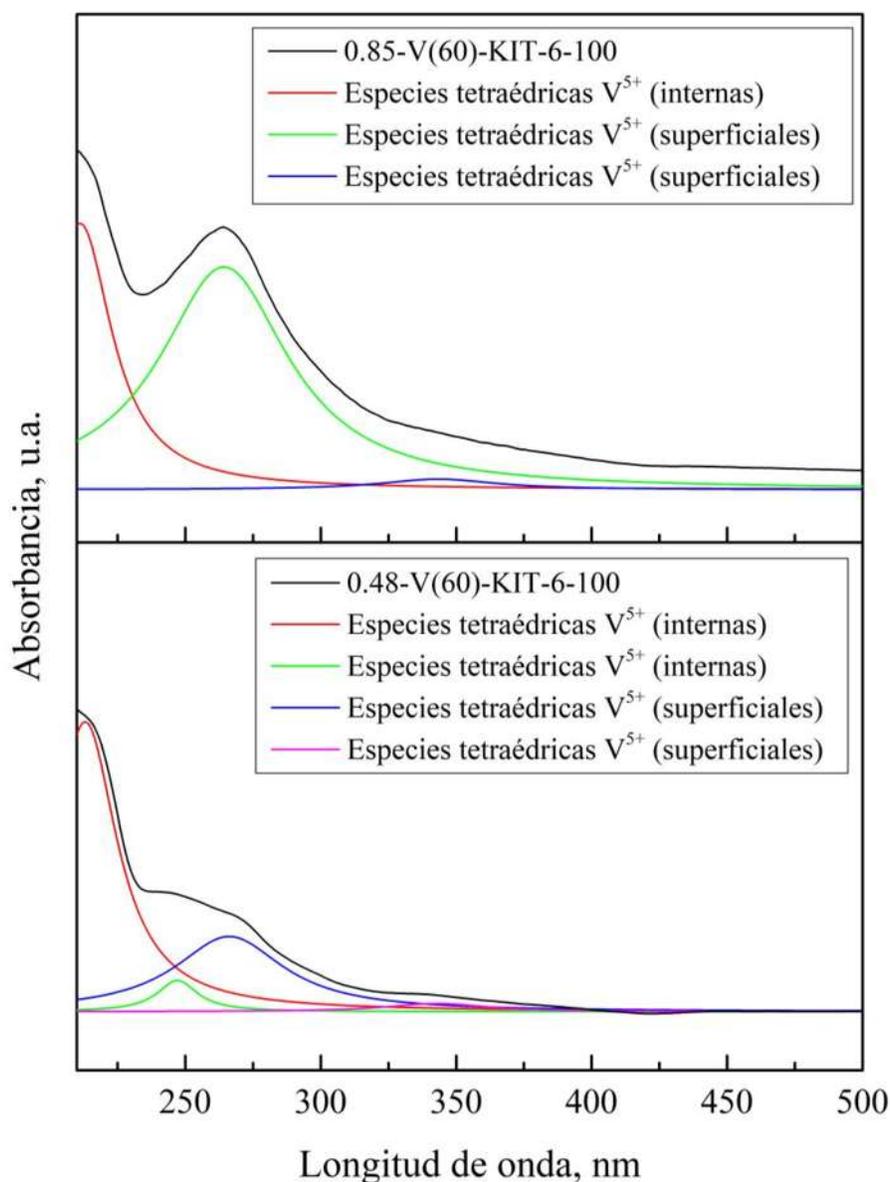


Figura 4.12: Espectros UV-Vis deconvolucionados de los materiales V-KIT-6.

4.2.5 Adsorción de Piridina analizada por FT-IR

La acidez superficial de los materiales fue estudiada mediante experimentos de adsorción de piridina analizados por FT-IR (Figura 4.13). Se pueden observar 2 picos de mayor intensidad ubicados alrededor de 1444 y 1595 cm^{-1} , que están asociados a las interacciones entre la piridina y los grupos silanol presentes en la superficie de los materiales (Tututi-Ríos et al., 2022).

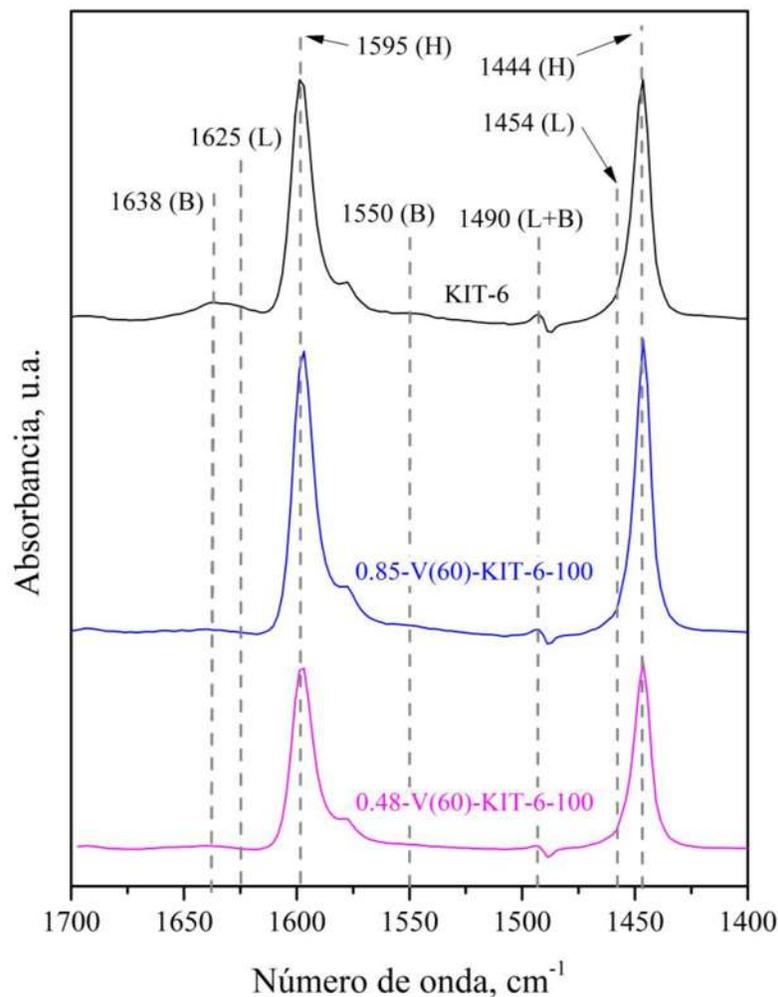


Figura 4.13: Espectros FT-IR de piridina adsorbida evacuada a 100°C de los materiales KIT-6 y V-KIT-6.

Para los materiales modificados con vanadio, se pueden observar las bandas asociadas a los sitios ácidos tipo Brønsted (1550 y 1638 cm^{-1}) y a los sitios ácidos tipo Lewis (1625 y 1454 cm^{-1}) (Figura 4.13), los cuales están asociados a especies tetraédricas aisladas y coordinadas en forma de V^{5+} y se confirma su existencia por lo visto en UV-Vis (Figura 4.11) (Jermy et al., 2008). La concentración de estos sitios aumentó con respecto al material base (Tabla 4.7), por lo que la incorporación de vanadio a la red del material KIT-6 ofrece ambos tipos de sitios ácidos. De acuerdo a lo observado en UV-Vis y detectando la presencia de sitios ácidos de Brønsted y Lewis mediante adsorción de piridina analizada por FTIR, y en base a la literatura (Drzewiecka-Matuszek et al., 2020; Gao et al., 2008; Piumetti et al., 2011; Tranca et al., 2015), las posibles estructuras de los

sitios ácidos formados en la red de sílice del material, así también sus formas hidratadas, se muestran en la Figura 4.15.

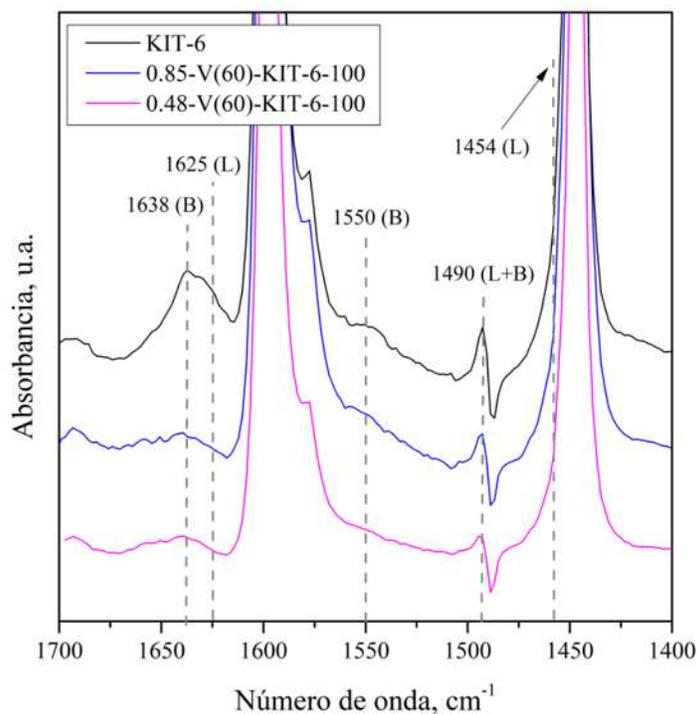


Figura 4.14: Bandas asociadas a los sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

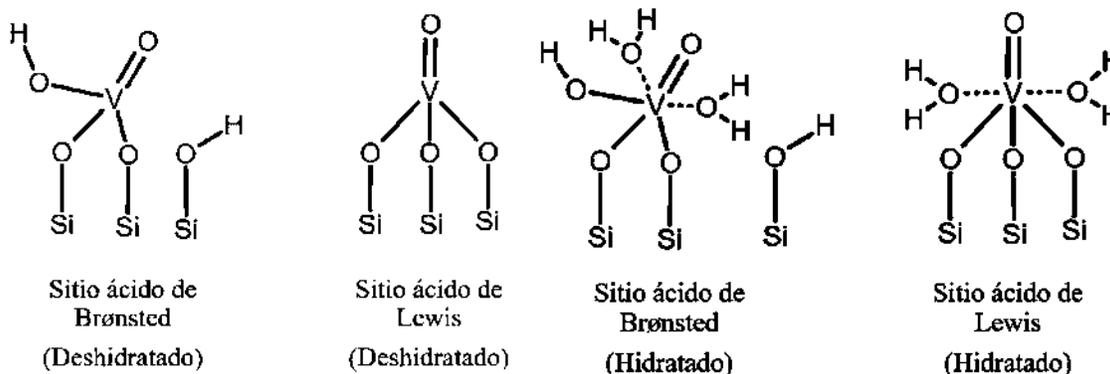


Figura 4.15: Posibles estructuras de los sitios ácidos formados.

Se calculó la cantidad de piridina adsorbida por gramo de catalizador (C), luego de ser evacuada a 100° C y así determinar la cantidad de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis presentes en los materiales, haciendo el uso de las siguientes ecuaciones (Emeis, 1993):

$$C(\text{Piridina en sitios Bronsted}) = 1.88 AI(B) r^2/w \quad (4.2)$$

$$C(\text{Piridina en sitios Lewis}) = 1.42 AI(L) r^2/w \quad (4.3)$$

Donde: C = concentración (mmol piridina/g catalizador; AI (B, L) = absorbancia integrada para las bandas correspondientes a los sitios Brønsted y Lewis (cm^{-1}); r = radio de la pastilla del catalizador (cm); w = peso de la pastilla (mg) (Emeis, 1993).

Tabla 4.7: Propiedades ácidas de los materiales KIT-6 y V-KIT-6.

Catalizador	Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)	C _{Lewis} ($\mu\text{mol/g}$)	C _{Total} ($\mu\text{mol/g}$)	B/L
KIT-6	3.83	29.22	33.05	0.1
0.85-V(60)-KIT-6-100	9.69	21.8	31.49	0.34
0.48-V(60)-KIT-6-100	6.09	28.34	34.44	0.16

A partir de las ecuaciones, se determinaron las concentraciones de los sitios ácidos (Tabla 4.7). Además, se estimó la relación de sitios ácidos Brønsted/Lewis donde puede observarse que las muestras presentan mayormente sitios ácidos del tipo Lewis y está acorde a lo reportado en la literatura (Rezaei et al., 2017; Rodemerck et al., 2017).

4.2.6 Análisis de acidez total

Los resultados de acidez total medida en mmol de H^+ por gramo de catalizador determinada por titulación con NaOH se muestran en la Figura 4.16. Se realizó la prueba de Tukey sobre los datos obtenidos de acidez, considerando un nivel de confianza del 95% y $\alpha = 0.05$, para un ANOVA de 1 parámetro. En la Tabla 4.8 se observa que los materiales 0.85-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(60)-KIT-6-100 estadísticamente comparten el mismo valor promedio de acidez. No obstante, se observa un aumento en la acidez con respecto al material base debido a la incorporación de vanadio los materiales.

Tabla 4.8: Comparaciones grupales mediante prueba de Tukey con 95% de confianza.

Material	N _{repeticiones}	Acidez promedio	Grupo
KIT-6	3	0.5175	A
0.85-V(60)-KIT-6-100	3	0.6811	B
0.48-V(60)-KIT-6-100	3	0.7053	B

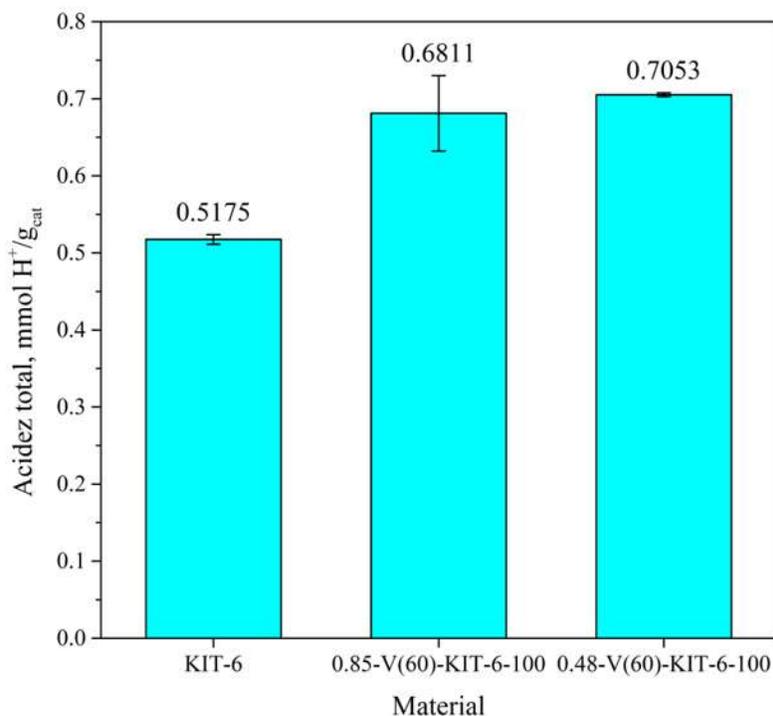


Figura 4.16: Contenido de H⁺ de los materiales KIT-6 y V-KIT-6.

Del diseño de catalizadores propuesto (Tabla 4.4), se puede observar que, manteniendo la temperatura de madurado a 100° C y disminuyendo la concentración molar de HCl, la acidez total de los materiales aumenta, esto también pudo observarse con la concentración de sitios ácidos totales calculados a partir de los espectros obtenidos por adsorción de piridina (Tabla 4.5). Sin embargo, debido al error experimental implicado se tiene una incertidumbre en el valor real de la acidez total que presentan los materiales (Tabla 4.5 y 4.6).

4.2.7 Reacción de esterificación de ácido levulínico con catalizador V-KIT-6

Con el fin de evaluar las propiedades ácidas de los catalizadores V(60)-KIT-6 en la reacción de esterificación de ácido levulínico se realizaron una serie de experimentos de reacción catalítica a 100° C y 1 hora de reacción, relación molar de n-butanol/ácido levulínico de 6:1 y 10% en peso del catalizador con respecto al ácido levulínico. La conversión fraccional de ácido levulínico para cada catalizador se muestra en la Figura 4.17. A pesar de que estos catalizadores posean, estadísticamente, la misma acidez,

se observa que el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100 alcanzó la mayor conversión, con 26.43%, a comparación del catalizador 0.85-V(60)-KIT-6-100 que alcanzó una conversión de 18.07%. Esto se debe a que el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100 preservó en gran medida las propiedades estructurales y texturales típicas del KIT-6. Además, dado que su diámetro de poro es mayor en comparación del catalizador 0.85-V(60)-KIT-6-100, logra mejorar la difusión de reactivos y productos de la reacción, y provoca un aumento en la conversión fraccional de ácido levulínico. Por lo que, la acidez generada por las especies de vanadio y preservando las propiedades estructurales y texturales típicas del material KIT-6 provoca una mejora en la conversión de ácido levulínico, promoviendo así la reacción de esterificación de ácido levulínico.

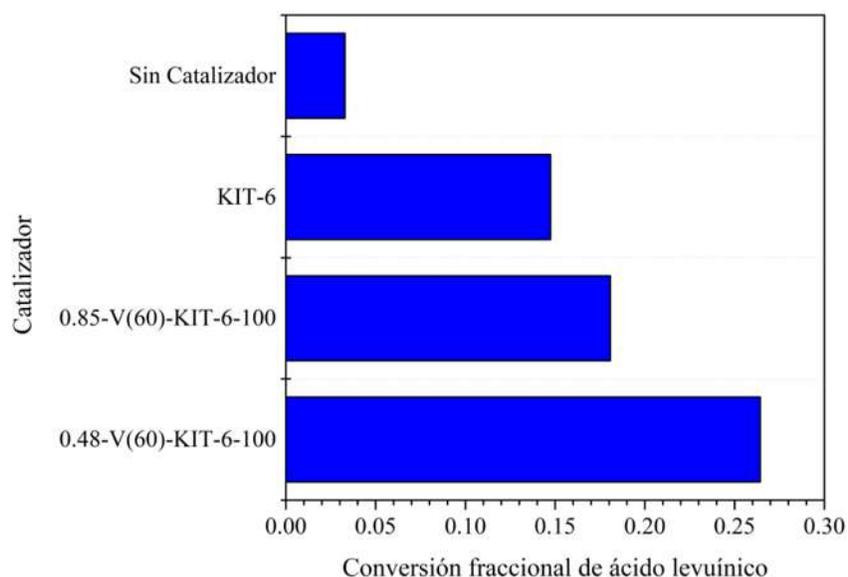


Figura 4.17: Efecto de la relación Si/V en la conversión de ácido levulínico en los catalizadores KIT-6 y V-KIT-6.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el catalizador sintetizado con una concentración de HCl=0.48 M y una temperatura de madurado de 100° C, 0.48-V(60)-KIT-6-100, presentó la mayor conversión de ácido levulínico (26.43%), propiedades acidas balanceadas entre sitios de Lewis y Brønsted, además de preservar en gran medida las propiedades texturales y arreglo mesoporoso típico del material KIT-6, por lo que se decidió profundizar más en el estudio con este catalizador en la reacción de esterificación de ácido levulínico.

4.3 Materiales modificados con vanadio y grupos sulfónicos.

En esta sección se discuten los resultados de la caracterización correspondiente a los catalizadores 0.48-V(60)-KIT-6-100, 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), por las técnicas de DRXAB, SEM, UV-Vis, FT-IR y titulación ácido-base para determinación de la acidez total. Además, se analiza y se compara su comportamiento catalítico frente a los catalizadores 0.48-V(60)-KIT-6-100 y V-KIT-6-PrSO₃H(20) sobre la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol.

4.3.1 Difracción de rayos X de ángulo bajo.

Para analizar el efecto del vanadio sobre el material KIT-6, fue sintetizado un material con una concentración de HCl = 0.48 M y una temperatura de madurado de 100° C, con una relación molar Si/V = 30, el doble de la cantidad usada inicialmente, de acuerdo a la metodología y condiciones usadas en la síntesis del material 0.48-V(60)-KIT-6-100. Posteriormente se realizó la síntesis correspondiente de los materiales V-KIT-6-PrSO₃H manteniendo las relaciones molares correspondientes de Si/V = 60, 30, y una relación de Si/S = 20.

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X de ángulo bajo de los materiales sintetizados se presentan en la figura 4.18. Los patrones de difracción de rayos X de las todas las muestras exhiben un pico intenso alrededor de $2\theta \approx 0.8^\circ$ asignado al plano (2 1 1) del arreglo cubico tridimensional *Ia3d*, típico del material KIT-6 (Kim et al., 2005). Para el caso de la muestra 0.48-V(30)-KIT-6-100 se observa la presencia de 2 picos alrededor de los ángulos $2\theta \approx 1.7$ y 1.95 correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) característicos de la estructura hexagonal típica de la SBA-15. Lo cual indica que, al aumentar la cantidad de vanadio en el material KIT-6 bajo las condiciones de síntesis establecidas para el material 0.48-V(60)-KIT-6-100, existen cambios en la estructura típica de KIT-6 y posiblemente el límite de incorporación de vanadio se encuentre a una relación molar Si/V = 30 (Jermy et al., 2008).

Para el caso de las muestras V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) no se observa la presencia de los planos (2 2 0) y (3 3 2) y en su lugar aparecen dos picos

alrededor de los ángulos $2\theta = 1.48^\circ$ y 1.7° de más intensidad comparados con los materiales derivados 0.48-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(30)-KIT-6-100, que corresponden a los planos (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente, los cuales son característicos del arreglo hexagonal típico de la SBA-15, esto indica que los materiales presentan alteraciones en su estructura típica de KIT-6, lo que habla de una posible mezcla entre ambas estructuras (Kim et al., 2005).

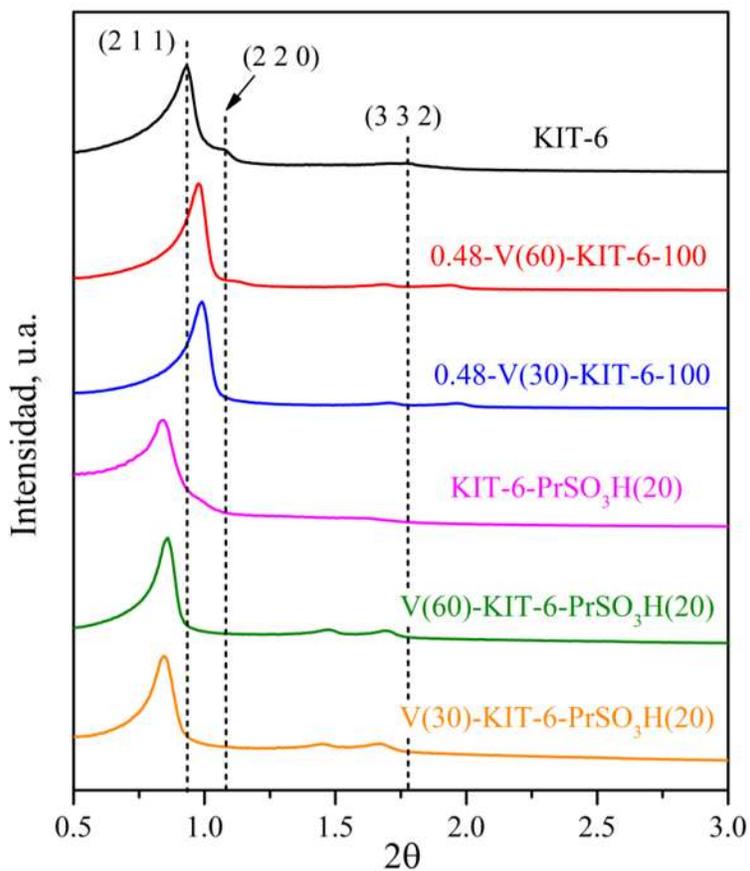


Figura 4.18: Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V-KIT-6-PrSO₃H.

Esto puede suceder durante la síntesis de estos materiales debido al posible cambio de pH en la mezcla sol-gel, tal y como se observó en la sección anterior, al disminuir la concentración molar de HCl en la solución sol-gel, manteniendo la temperatura de madurado en 100°C , el material dirigió hacia un arreglo mesoporoso cubico del tipo KIT-6. Ya que al sintetizar los materiales V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) se siguió la metodología de síntesis y condiciones para los materiales

0.48-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(30)-KIT-6-100, a excepción del paso donde se incorpora la mezcla de 3-MPTMS/H₂O₂, lo que puede indicar que al agregar esta mezcla a la solución hizo disminuir el pH de la mezcla sol-gel, comprometiendo el arreglo mesoporoso cubico típico de la KIT-6 y dirigiendo a formar el arreglo hexagonal de la SBA-15 (Kim et al., 2005; X. Liu et al., 2002).

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (Figura 4.19) muestran que los materiales 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) exhiben superficies lisas de morfología irregular, tipo roca, similares a las típicas del material KIT-6. Sin embargo, para los materiales 0.48V(60)-KIT-6-100 y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) se puede observar cambios en el morfología de las partículas, siendo de un tamaño menor a comparación de las muestras que contienen menos vanadio, ya que, al incorporar un mayor contenido de vanadio en la estructura del material KIT-6, posiblemente el precursor de vanadio dificulte la formación de micelas del surfactante por disolverse mejor en el medio ácido de la solución sol-gel y provocando que la formación de los aglomerados del material sean de menor tamaño (Wachs, 2013). Los materiales presentados en la Figura 4.19, si bien presentan una morfología similar a la que presenta la KIT-6, sus patrones de difracción mostraron que poseen un arreglo estructural similar a la SBA-15, acorde a los planos identificados asociados a una estructura hexagonal. Esto indica que, existe una mezcla entre estructuras (Figura 4.18) y morfologías (Figura 4.18) de los materiales KIT-6 y SBA-15 (Kim et al., 2005).

En cuanto al análisis semicuantitativo por EDS (Tabla 4.9), para el caso de las muestras V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) se observa que, de la cantidad total agregada en el gel de síntesis, el azufre no se incorpora por completo en el sólido, esto puede deberse a la solubilidad del precursor de azufre en el medio ácido de la solución durante la síntesis (Cabrera-Munguia et al., 2018).

Tabla 4.9: Relación molar Si/S de los materiales KIT-6-PrSO₃H (20) y V-KIT-6-PrSO₃H.

Catalizador	Si/S
KIT-6	--
0.48-V(60)-KIT-6-100	--
0.48-V(30)-KIT-6-100	--
KIT-6-PrSO ₃ H (20)	41
V(60)-KIT-6-PrSO ₃ H(20)	48
V(30)-KIT-6-PrSO ₃ H(20)	53

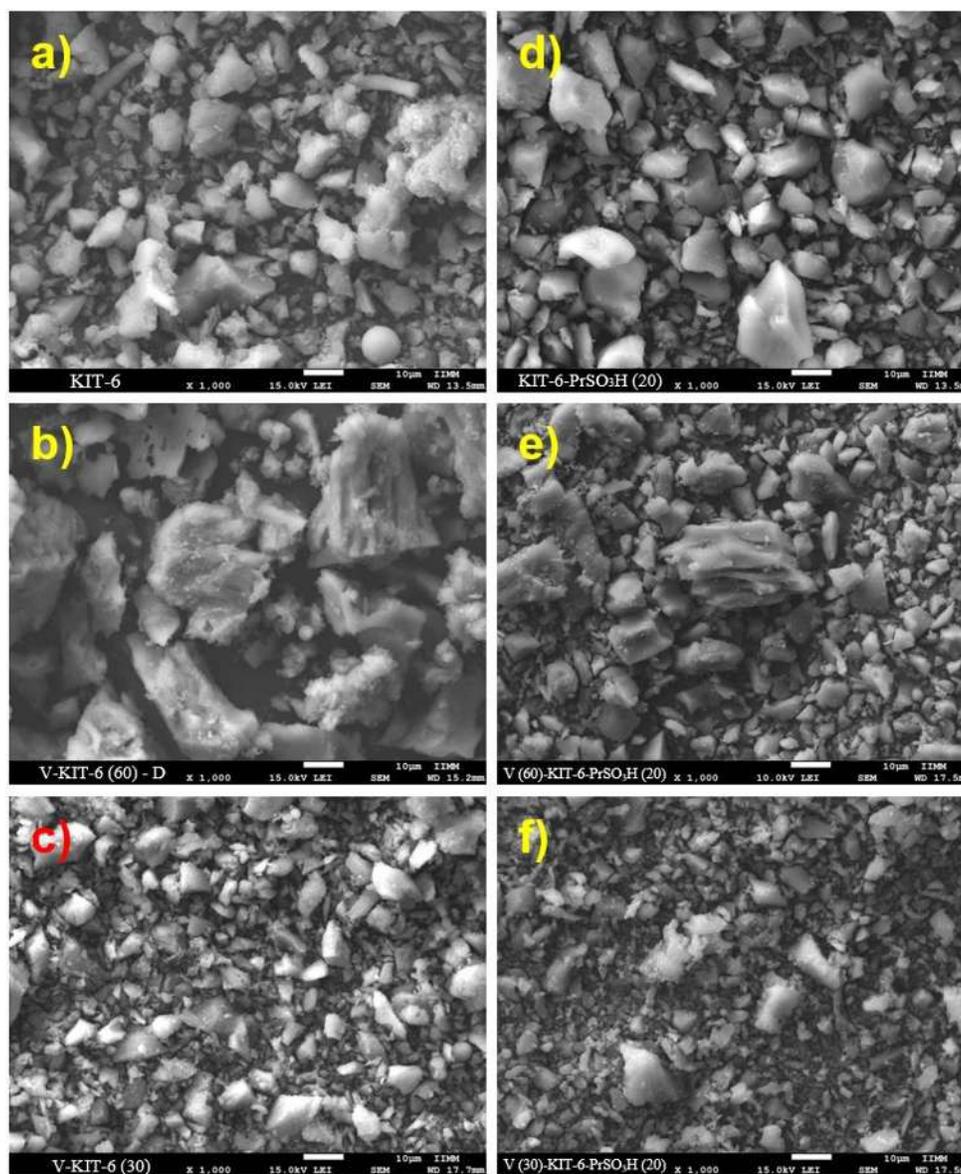


Figura 4.19: Micrografías obtenidas por SEM de los materiales: a) KIT-6, b) 0.48-V(60)-KIT-6-100, c) 0.48-V(30)-KIT-6-100, d) KIT-6-PrSO₃H(20), e) V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20), f) V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20).

4.3.3 UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

Los espectros UV-Vis de los materiales V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H (Figura 4.20) muestran un conjunto de bandas comprendidas entre 220 y 360 nm, asociadas a especies tetraédricas aisladas de vanadio coordinadas en forma de V⁵⁺, este intervalo de bandas corresponden a transferencias de carga electrónica que involucran a enlaces Si-O-V y enlaces terminales del tipo V=O (Kondratenko & Baerns, 2001; Y.-M. Liu et al., 2004; Smoliło-Utrata et al., 2022). Esta región de bandas se asocia generalmente con especies aisladas de vanadio que generan en mayor proporción acidez tipo Lewis, de igual forma, también generan acidez tipo Brønsted, pero en menor proporción (Rodemerck et al., 2017).

Como resultado de la deconvolución de estos espectros (Figura 4.20), se observan 4 bandas asociadas a estas especies tetraédricas de vanadio en forma de V⁵⁺, siendo las bandas a 220 y 250 nm, aproximadamente, relacionadas a especies tetraédricas aisladas y coordinadas en forma de V⁵⁺ que se encuentran en el interior de la estructura del material, siendo inaccesibles, la cual están presente en todos los materiales. La banda alrededor de 270 nm y a 340 nm, presentes en los materiales, se relacionan a especies tetraédricas aisladas y coordinadas en forma de V⁵⁺ que se encuentran expuestas en la superficie o bien en las paredes del material (George et al., 2005; Kondratenko & Baerns, 2001; Y.-M. Liu et al., 2004; Smoliło-Utrata et al., 2022).

Los espectros de los materiales 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), muestran bandas arriba de 375 nm, que corresponden a especies octaédricas de vanadio en forma de V⁵⁺, que involucran enlaces V-O-V y se relacionan con especies poliméricas aisladas y aglomeradas de vanadio. Además, para el material 0.48-V(30)-KIT-6-100, se observa en su espectro la banda asociada a V₂O₅ (450 y 600 nm) en forma cristalina, lo que puede confirmar que, el límite en el que se incorpora el vanadio en el material KIT-6 de forma distribuida y homogénea, debe ser menor a una relación molar de Si/V = 30. No obstante, también se observa el mismo caso para el material V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20), donde la banda a 550 nm, está presente.

Se observa que, de acuerdo a la intensidad de sus espectros y a la Tabla 4.10, las muestras V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), poseen una mayor cantidad de vanadio incorporado en su estructura, a comparación de los materiales 0.48-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(30)-KIT-6-100. Esto podría explicarse, debido a que, durante la síntesis, cuando es agregada la mezcla de 3-MPTMS/H₂O₂ a la solución, el pH de la mezcla sol-gel disminuye, provocando que el precursor de vanadio se solubilice mejor y las especies de vanadio, se incorporen en una mayor proporción (Wachs, 2013).

Tabla 4.10: Porcentajes de diferentes especies de V en los materiales V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.

Material	Contenido de especies tetraédricas V ⁵⁺ (%)			
	≈220 nm (internas)	≈250 nm (internas)	≈270 nm (superficiales)	≈340 nm (superficiales)
0.48-V(60)-KIT-6-100	53.81	6.07	36.25	3.87
0.48-V(30)-KIT-6-100	34.01	37.21	--	21.79
V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20)	23.17	36.66	--	25.56
V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20)	34.73	28.09	--	30.38

Material	Contenido de especies octaédricas V ⁵⁺ (%)	Cristales V ₂ O ₅ (%)
	≈375 nm (superficiales)	460 - 600 nm
0.48-V(60)-KIT-6-100	--	--
0.48-V(30)-KIT-6-100	6.62	0.37
V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20)	10.13	4.48
V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20)	6.8	--

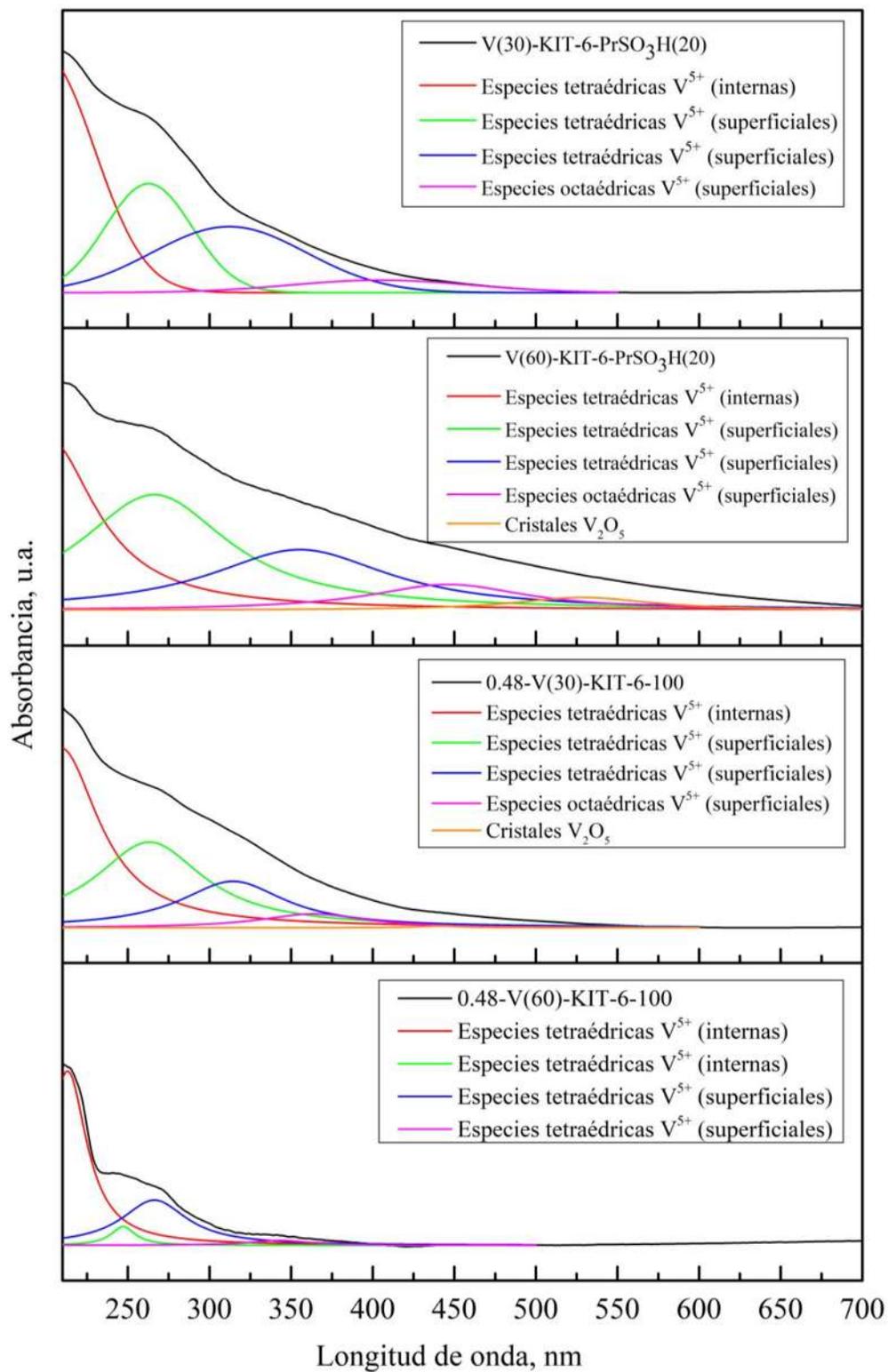


Figura 4.20: Espectros UV-Vis deconvolucionados de los materiales V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.

4.3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros FT-IR de los materiales KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) (Figura 4.21), exhiben bandas alrededor de 3425 cm⁻¹ y 1640 cm⁻¹, asociadas a las vibraciones de estiramiento y de flexión, respectivamente, del grupo O-H en las moléculas de agua adsorbida. Las bandas observadas en aproximadamente 1080 cm⁻¹ y 460 cm⁻¹ se asocian a las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas del grupo siloxano (Si-O-Si), y la banda cerca de los 960 cm⁻¹ es asociada con los grupos silanol (Si-OH) no condensados durante el proceso sol-gel (Cabrera Munguia et al., 2017).

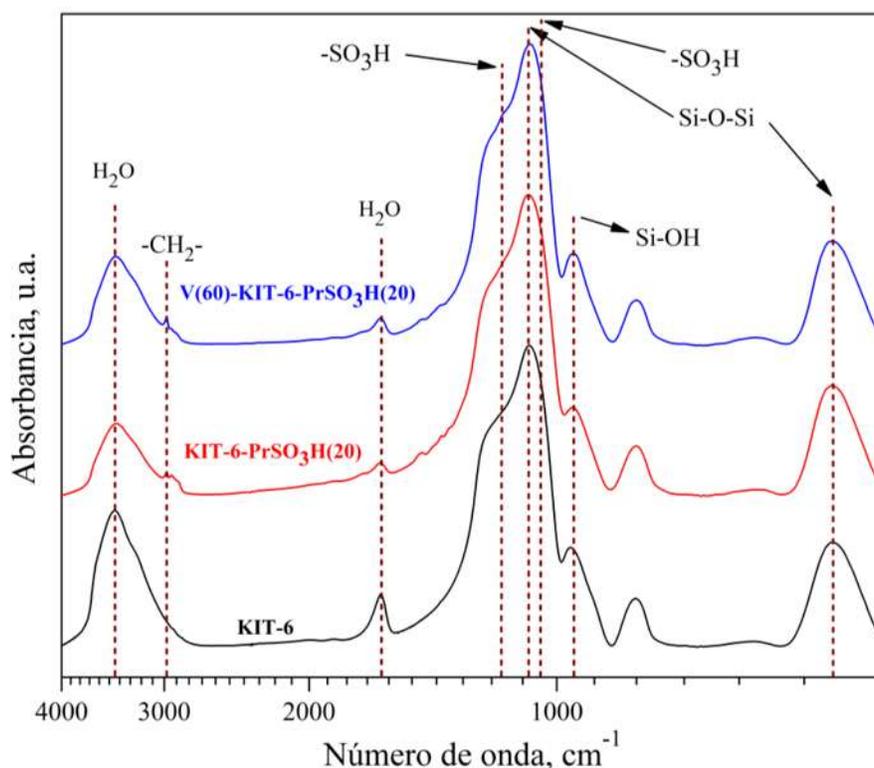


Figura 4.21: Espectrogramas FT-IR de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V-KIT-6-PrSO₃H.

Alrededor de los 2980 cm⁻¹ se observa la señal correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace carbono e hidrógeno (C-H) de los grupos propilo, resultantes de la incorporación de los grupos sulfónicos; ésta se observa con mayor intensidad en las muestras KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) en comparación con la KIT-6. Finalmente, las bandas a 1040 cm⁻¹ y 1165 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos -SO₃H (Figura 4.22).

Además, la ausencia de la banda a 2400 cm^{-1} asignada a los grupos -SH indica la oxidación completa de dichas especies hacia grupos $\text{-SO}_3\text{H}$ durante la síntesis de los catalizadores (Cabrera Munguia et al., 2017).

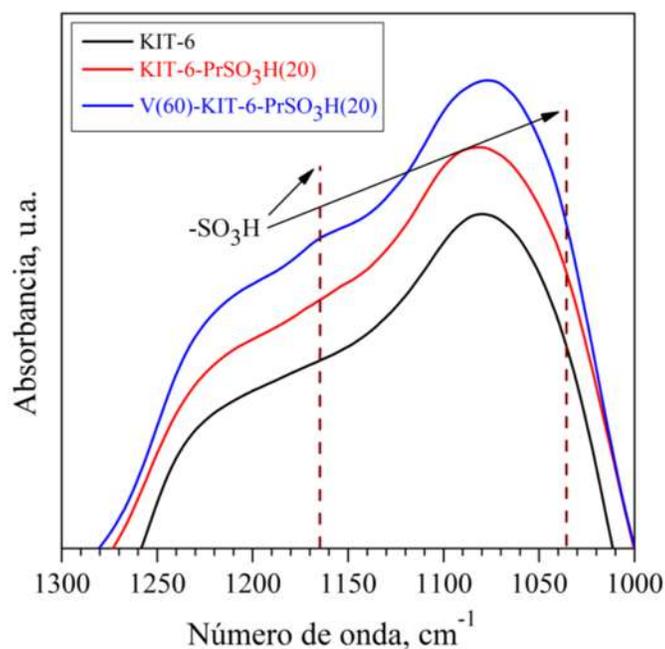


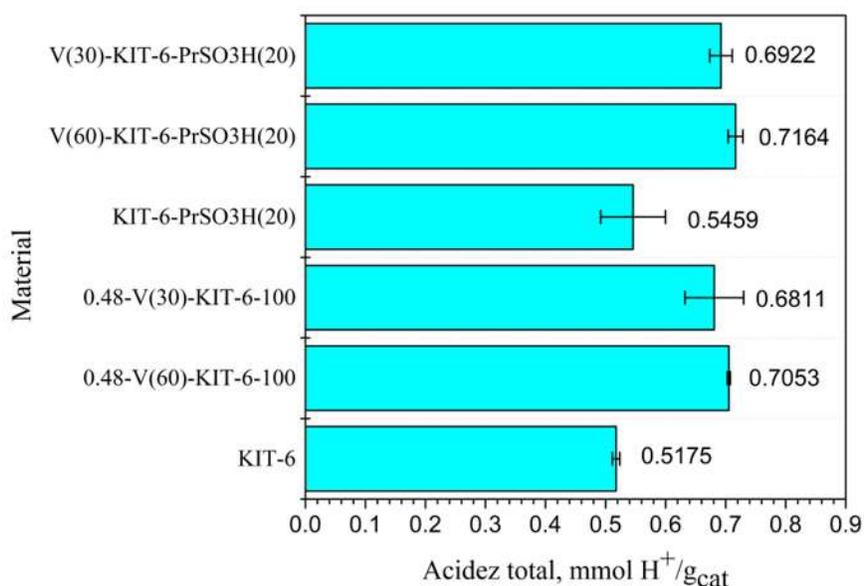
Figura 4.22: Bandas FT-IR asociadas a los grupos $\text{-SO}_3\text{H}$.

4.3.5 Análisis de acidez total.

Los resultados de acidez total medida en mmol de H^+ por gramo de catalizador determinada por titulación con NaOH se muestran en la Figura 4.23. Se realizó la prueba de Tukey sobre los datos obtenidos de acidez, considerando un nivel de confianza del 95% y $\alpha = 0.05$, para un ANOVA de 1 parámetro. En la Tabla 4.11 se observa que los materiales 0.48-V(60)-KIT-6-100, 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) estadísticamente comparten el mismo valor promedio de acidez. No obstante, al incorporar simultáneamente vanadio y azufre en los materiales, provoca que la acidez total de las muestras aumente con respecto al material base.

Tabla 4.11: Comparaciones grupales mediante prueba de Tukey con 95% de confianza.

Material	Nrepeticiones	Acidez promedio	Grupo
KIT-6	3	0.5175	B
0.48-V(60)-KIT-6-100	3	0.7053	A
0.48-V(30)-KIT-6-100	3	0.6811	A
KIT-6-PrSO₃H (20)	3	0.5459	B
V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20)	3	0.7164	A
V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20)	3	0.6922	A

Figura 4.23: Contenido de H^+ de los materiales KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y V-KIT-6-PrSO₃H.

4.3.6 Reacción de esterificación de ácido levulínico con catalizadores V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V-KIT-6-PrSO₃H.

Con el fin de evaluar las propiedades ácidas de los catalizadores discutidos previamente en la reacción de esterificación de ácido levulínico, se realizaron una serie de experimentos de reacción catalítica a 100° C y 1 hora de reacción, relación molar de n-butanol/ácido levulínico de 6:1 y 10% en peso del catalizador con respecto al ácido levulínico.

La conversión fraccional de ácido levulínico para cada material se muestra en la Figura 4.24, se observa que el material 0.48-V(30)-KIT-6-100 presentó una conversión de ácido levulínico de 16.25%, que es un 10% menor comparado con la que se alcanzó con el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100, con 26.43%, esto debido a la formación de cristales de V_2O_5 durante la síntesis del catalizador, lo que posiblemente pueda llegar a obstruir las cavidades del material disminuyendo así la conversión de ácido levulínico (Figura 4.20 y Tabla 4.10). Los catalizadores V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), alcanzaron una conversión de ácido levulínico de 57.76% y 45.44%, respectivamente, siendo estas conversiones más altas a comparación de sus catalizadores contrarios, 0.48-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(30)-KIT-6-100, esto debido, posiblemente, a la mezcla de propiedades estructurales y texturales entre KIT-6 y SBA-15, que podría favorecer la difusión de reactivos y productos de la reacción.

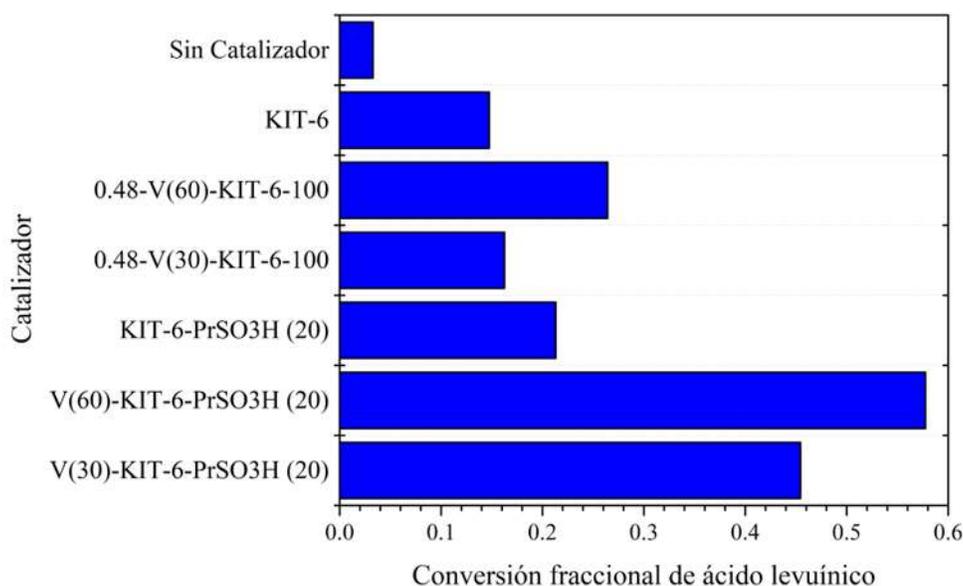


Figura 4.24: Efecto de la conversión de ácido levulínico en los catalizadores V-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H(20) y V-KIT-6-PrSO₃H.

4.4 Cinética de la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas favorables, en esta sección se analizará con detalle el comportamiento de los catalizadores 0.48-V(60)-KIT-6-100, 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) en la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol.

Para ello se realizaron experimentos de reacción catalítica a 15 min, 30 min, 60 min, 180 min y 360 min, relación molar n-butanol/ácido levulínico de 6:1, 10% en peso del catalizador con respecto al ácido levulínico a 100° C. Las conversiones de los catalizadores 0.48-V(60)-KIT-6-100, 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), alcanzadas en 15 min, fueron de: 10.91%, 8.19%, 16.01% y 13.35%, respectivamente; por otro lado las conversiones alcanzadas en 360 min fueron de 37.10%, 30.97%, 93.29% y 90.59%, para los catalizadores 0.48-V(60)-KIT-6-100, 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), respectivamente (Figura 4.25).

Se puede observar que, a grandes tiempos de reacción, la conversión fraccional de ácido levulínico con el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100 fue 3 veces mayor a la alcanzada en 15 min; para el caso del catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) la conversión fraccional de ácido levulínico alcanzada fue más de 5 veces mayor a la que se alcanzó a 15 min.

Para el caso del catalizador 0.48-V(30)-KIT-6-100 la conversión fraccional de ácido levulínico a grandes tiempos de reacción es cerca de 7% menor a la del catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100 por otra parte, el catalizador V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), a grandes tiempos de reacción, alcanzó una conversión fraccional de 90.59%, cerca de 3% menor a la del catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20). Es evidente el efecto de la incorporación simultánea de vanadio y azufre en el material KIT-6, sobre la conversión fraccional de ácido levulínico, la cual posiblemente esté facilitando la difusión de reactivos y productos, debido a la mezcla de propiedades estructurales y texturales que presentan estos catalizadores (Khaleel & Nawaz, 2016).

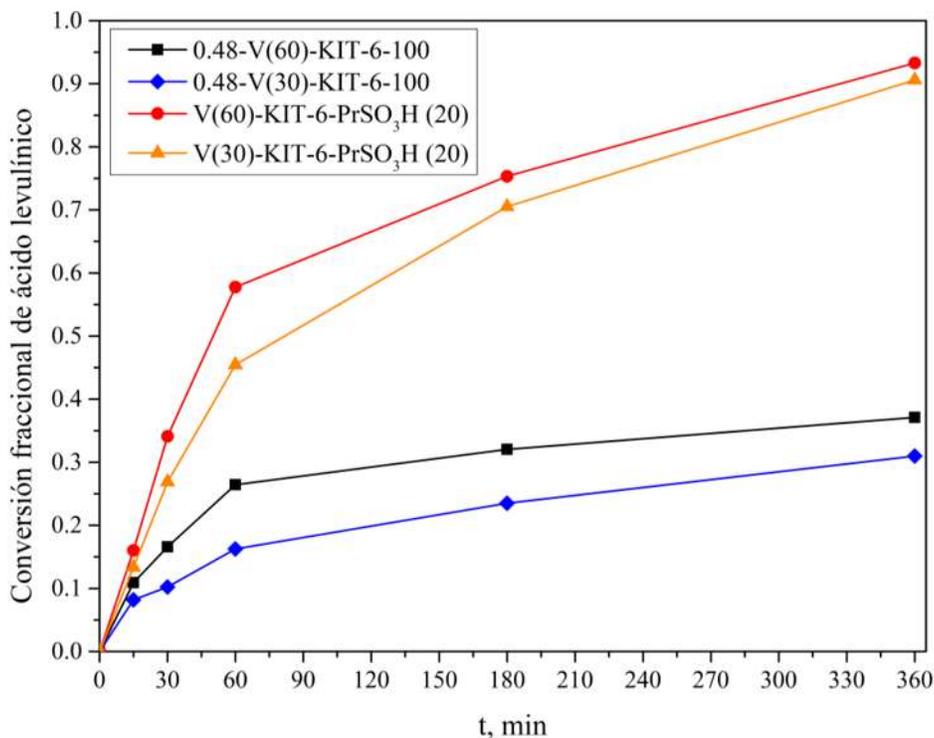
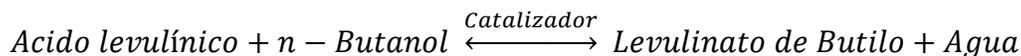


Figura 4.25: Conversión fraccional de ácido levulínico a diferentes tiempos de reacción.

4.4.1 Estimación de los parámetros cinéticos de la reacción.

La reacción de esterificación de ácido levulínico (A) con n-butanol (B) para producir levulinato de n-butilo (C) y agua (D) en presencia de un catalizador sólido heterogéneo se puede escribir como:



$$V \frac{dC_A}{dt} = r_A V = -k_1 m_{cat} C_A^\alpha C_B^\beta + k_2 m_{cat} C_C^\gamma C_D^\delta$$

Donde r_A es la velocidad de la reacción, V es el volumen de la mezcla de reacción, C_A , C_B , C_C y C_D son las concentraciones del ácido levulínico, n-butanol, levulinato de butilo y agua, α , β , γ y δ son los órdenes de reacción con respecto a cada componente, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de la reacción directa e indirecta. Se va a considerar que los

órdenes de reacción con respecto a cada componente son de 1, siendo una reacción de segundo orden global.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A); C_B = C_{A_0}(\Theta_B - X_A); C_L = C_W = C_{A_0}X_A$$

Por lo que, el balance de masa para el componente A resulta:

$$V \frac{dX_A}{dt} = k_1 m_{cat} C_{A_0} \left[(1 - X_A)(\Theta_B - X_A) - \frac{1}{K_{eq}} X_A^2 \right] \quad (4.2)$$

Donde:

m_{cat} = Masa del catalizador en g.

t = Tiempo de reacción en min.

C_{A_0} = Concentración inicial del ácido levulínico.

X_A = Conversión fraccional del ácido levulínico a cualquier tiempo de reacción.

Θ_B = relación molar butanol / ácido levulínico.

$$\Theta_B = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \quad (4.3)$$

K_{eq} = Constante de equilibrio de la reacción.

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.4)$$

En el equilibrio, se sabe que la velocidad de la reacción es igual a cero ($dX_A/dt = 0$), por lo tanto, la ecuación (4.2) resulta:

$$K_{eq} = \frac{X_{Aeq}^2}{(1 - X_{Aeq})(\Theta_B - X_{Aeq})} \quad (4.5)$$

Donde X_{Aeq} es la conversión de equilibrio de ácido levulínico.

La solución de la ecuación (4.2) conduce a la siguiente relación:

$$\frac{\ln Y}{a_2} = \frac{1}{a_2} \ln \left[\left(\frac{2a_1 X_A - 1 - m - a_2}{2a_1 X_A - 1 - m + a_2} \right) \left(\frac{-1 - m + a_2}{-1 - m - a_2} \right) \right] = a_3 k_1 t \quad (4.6)$$

Donde:

$$a_1 = \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \right) \quad (4.7)$$

$$a_2 = [(\Theta_M + 1)^2 - 4a_1 \Theta_M]^{1/2} \quad (4.8)$$

$$a_3 = \frac{C_{A_0} m_{cat}}{V} \quad (4.9)$$

Cuando se grafican los valores de $\ln Y/a_2$ vs t de la ecuación (4.6), se obtiene una línea recta que pasa por el origen, cuya pendiente permite determinar k_1 . Los parámetros involucrados en las ecuaciones (4.6 a 4.9) dependen de la constante de equilibrio de la reacción, para lo cual, se realizó una reacción con el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) a un tiempo de 10 horas y se encontró la conversión fraccional de ácido levulínico en el equilibrio fue de 99.36% (Figura 4.26). Con este valor fue posible calcular la constante de equilibrio de la reacción teniendo así un valor de 30.8118. Las constantes cinéticas de la reacción se reportan en la Tabla 4.12.

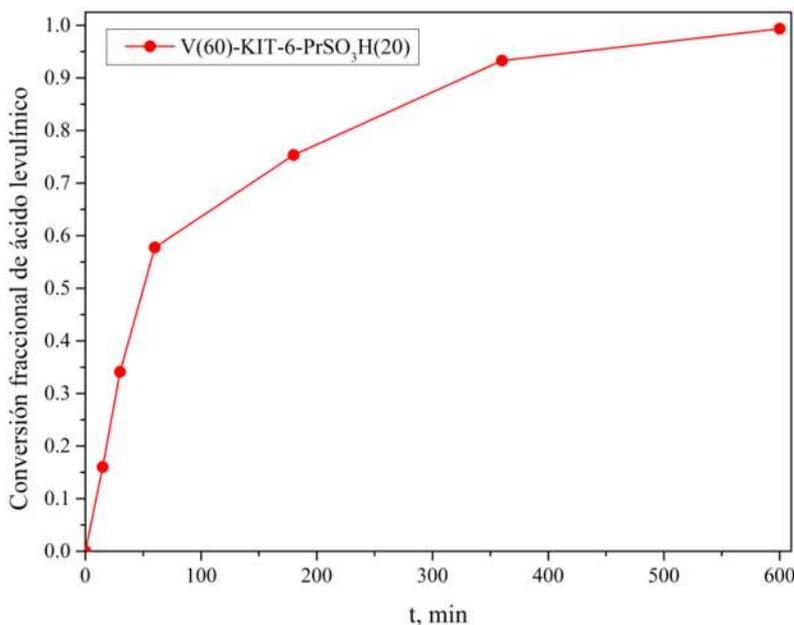


Figura 4.26: Conversión fraccional de ácido levulínico utilizando el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20).

Tabla 4.12: Parámetros cinéticos para la esterificación de ácido levulínico con butanol sobre los catalizadores V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.

Catalizador	$k_1, L^2/mol \text{ g}_{cat} \text{ min}$	$k_2, mol \text{ g}_{cat} \text{ min}/L^2$
0.48-V(60)-KIT-6-100	9.92×10^{-6}	3.22×10^{-7}
0.48-V(30)-KIT-6-100	7.38×10^{-6}	2.39×10^{-7}
V(60)-KIT-6-PrSO ₃ H(20)	5.37×10^{-5}	1.74×10^{-6}
V(30)-KIT-6-PrSO ₃ H(20)	5.98×10^{-5}	1.48×10^{-6}

Los datos experimentales ajustados a la ecuación (4.6), junto con los parámetros resultantes del ajuste lineal (Figura 4.27), permitieron calcular la constante de velocidad de la reacción directa e indirecta para cada catalizador usado en reacción (Tabla 4.12). Se puede observar que, que las constantes de velocidad de la reacción para los catalizadores que poseen una relación molar Si/V = 60, son mayores a comparación de los que poseen una relación molar de Si/V = 30. También se observa que los catalizadores que contienen azufre, en forma de grupos sulfónicos, sus constantes cinéticas resultan mayores que aquellos que solo contienen vanadio, obteniendo un aumento en la velocidad de la reacción cuando se usan los catalizadores V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20).

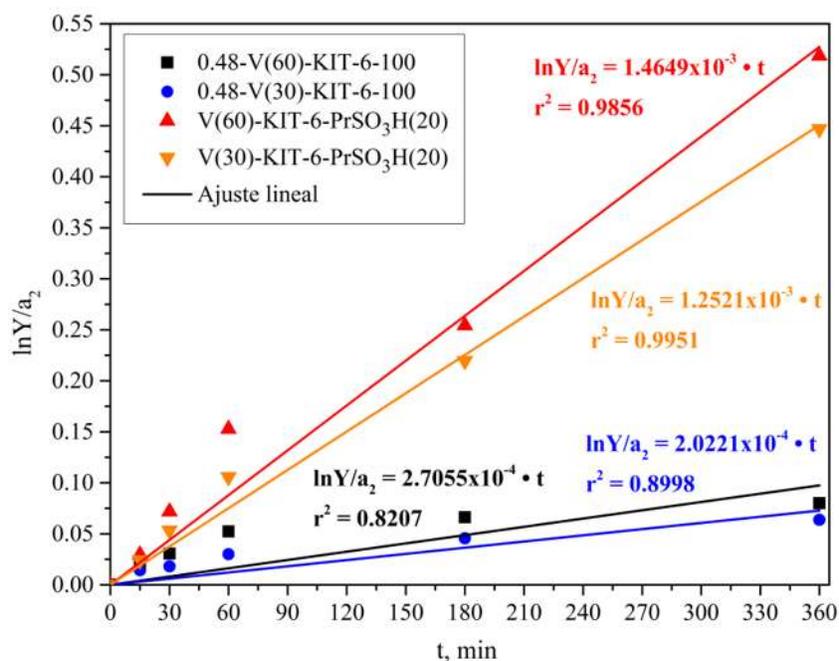


Figura 4.27: Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo cinético reversible de 2º orden.

4.4.2 Reproducción del modelo cinético

Con los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste a partir de la ecuación (4.7) se reproducirá el modelo de la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol sobre los catalizadores 0.48-V(60)-KIT-6-100, 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), siguiendo la cinética heterogénea reversible de segundo orden. Por lo que se partió de la ecuación (4.6) con la finalidad de obtener una expresión en función de los parámetros de la reacción para cada catalizador usado en reacción (Ec. 4.10), permitiendo el cálculo de la conversión fraccional de ácido levulínico a cualquier tiempo.

$$X_A = \left(\frac{1 + m + a_2}{2a_1} \right) \left(\frac{1 - e^{a_5 k_1 t}}{1 - a_4 e^{a_5 k_1 t}} \right) \quad (4.10)$$

Donde:

$$a_1 = \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \right) \quad (4.11)$$

$$a_2 = [(\Theta_M + 1)^2 - 4a_1\Theta_M]^{1/2} \quad (4.12); \quad a_3 = \frac{C_{A_0} m_{cat}}{V} \quad (4.13)$$

$$a_4 = \left(\frac{-1-m-a_2}{-1-m+a_2} \right) \quad (4.14); \quad a_5 = a_2 a_3 \quad (4.15)$$

Para la reproducción del modelo cinético de la reacción, se utilizó una relación molar n-Butanol/Ácido levulínico 6:1 y 10% en peso del catalizador con respecto al ácido levulínico; las constantes de velocidad de la reacción obtenidas del ajuste y la constante de equilibrio correspondiente a 100° C.

En los perfiles de conversión del modelo, reproducido a tiempos de reacción largos con los catalizadores V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) (Figura 4.28), se puede observar que el modelo cinético reproduce de forma adecuada los datos experimentales. Además, los valores de la conversión al máximo tiempo de reacción ($t = 6000 \text{ min}$), calculados con (4.10) para estos catalizadores, coinciden con el valor de la conversión en equilibrio (99.36 %). Por lo tanto, los parámetros cinéticos calculados para la reacción de esterificación del ácido levulínico con butanol sobre los catalizadores V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), pueden reproducir de manera

adecuada los resultados experimentales, y así determinar la conversión de ácido levulínico a cualquier tiempo.

Como se pudo observar en el ajuste lineal al modelo cinético (Ec. 4.6) de los materiales 0.48-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(30)-KIT-6-100 (Figura 4.27), el modelo cinético no reproduce de forma adecuada los datos experimentales, esto puede verse en su coeficiente r^2 , ya que el comportamiento de los datos experimentales no se asemeja al modelo reproducido y parecen seguir otro tipo de cinética diferente a la esterificación de ácido levulínico.

También, se graficaron los porcentajes de área obtenidos de los cromatogramas para cada experimento de reacción, con la intención de observar el consumo de ácido levulínico y la distribución de los productos generados en la reacción con respecto al tiempo.

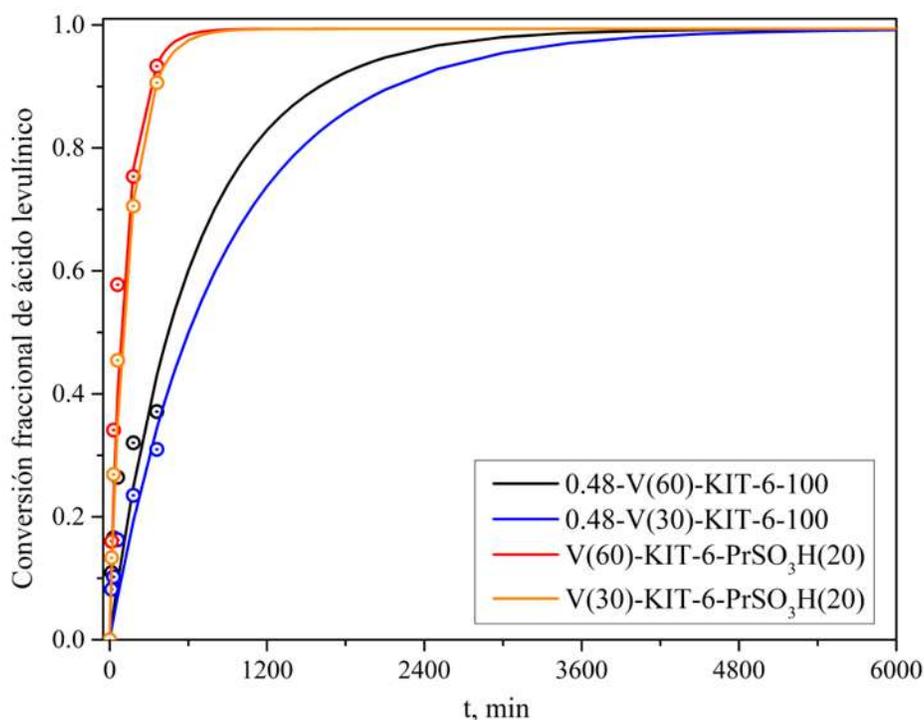


Figura 4.28: Perfiles de conversión del modelo cinético a tiempos de reacción largos sobre los catalizadores V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.

Si bien la reacción de esterificación tiene como único producto el levulinato de butilo, al momento de inyectar la muestra de reacción en el cromatógrafo de gases pudo detectarse

la presencia de otro producto de reacción, el cual no pudo identificarse. Sin embargo se puede observar que conforme la reacción ocurre el área porcentual de este producto aumenta, en las figuras 4.30 y 4.31, correspondientes a los catalizadores, 0.48-V(60)-KIT-6-100 y 0.48-V(30)-KIT-6-100, respectivamente, el área de este producto no tiene variación significativa a tiempos de reacción mayores de 60 min. También se puede apreciar que el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100 obtiene más cantidad de productos de reacción a comparación del catalizador 0.48-V(30)-KIT-6-100.

Ahora bien, para el caso de los materiales V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) se observa la presencia de este producto (Figuras 4.32 y 4.33). Sin embargo, conforme la reacción ocurre, el área porcentual del producto va disminuyendo. El comportamiento que sigue este producto sin identificar parece indicar que se trata de un intermediario de la reacción que se produce a tiempos de reacción cortos y, en el transcurso del tiempo, se consume para producir el producto principal de la reacción. En ambos casos, usando estos catalizadores, se puede observar el aumento significativo del área porcentual del producto principal en comparación de los catalizadores que solo contienen vanadio.

En la literatura, se reporta que en la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol, se ha podido identificar un intermediario el cual es un compuesto derivado del ácido levulínico que inicialmente se produce en la reacción y a mayor tiempo de reacción este compuesto sufre de una transesterificación para dar lugar a la producción de levulinato de butilo (Figura 4.29). Este comportamiento se muestra en las figuras 4.30 a 4.33 y coincide con lo reportado en la literatura (Iborra et al., 2019; Zhou et al., 2022).

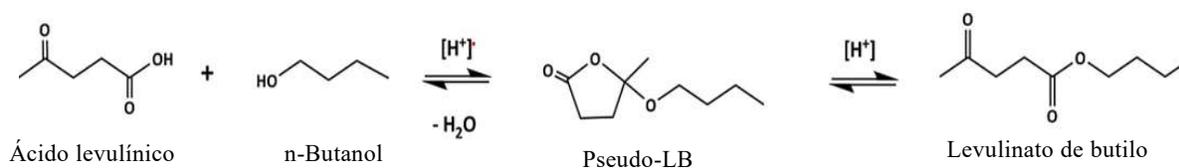


Figura 4.29: Reacción de esterificación de ácido levulínico

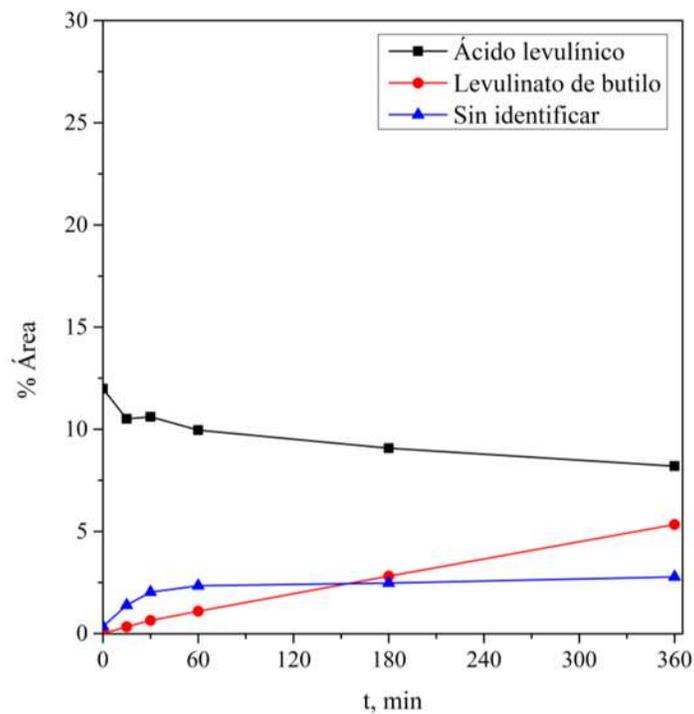


Figura 4.30: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100.

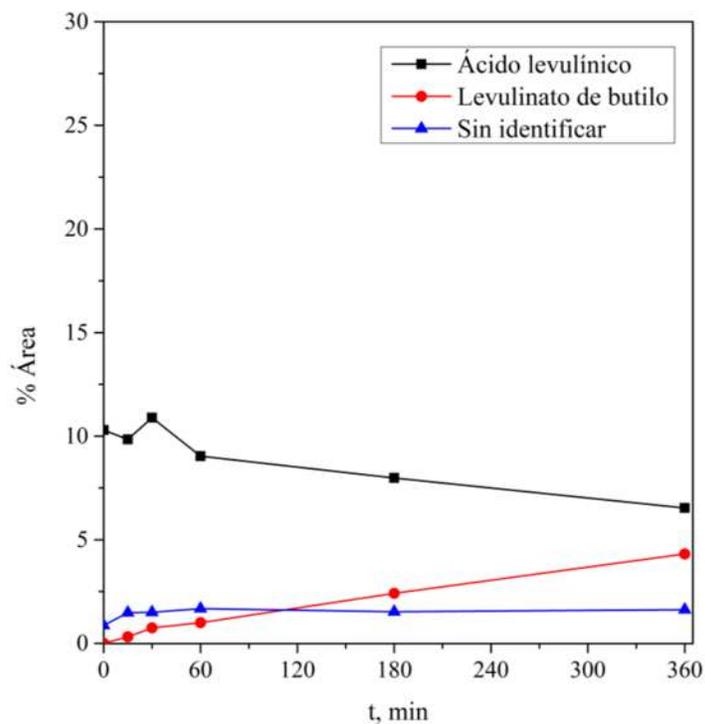


Figura 4.31: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador 0.48-V(30)-KIT-6-100.

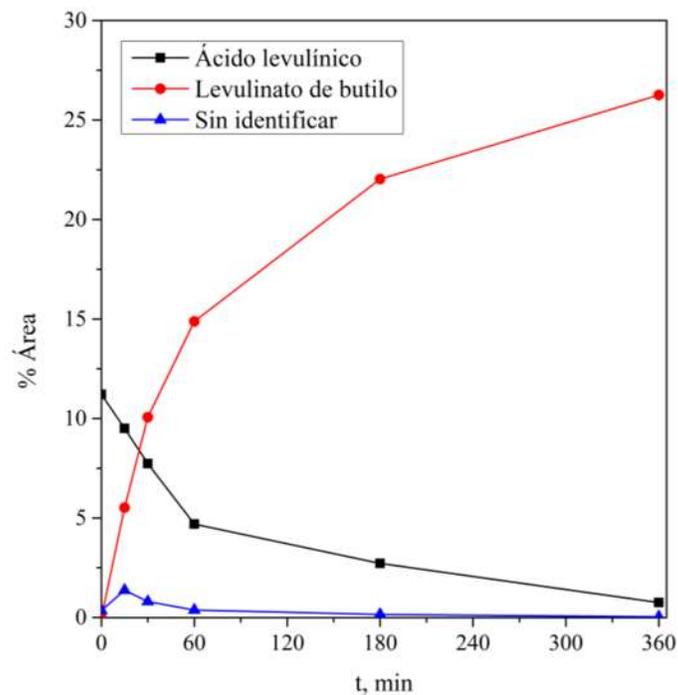


Figura 4.32: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20).

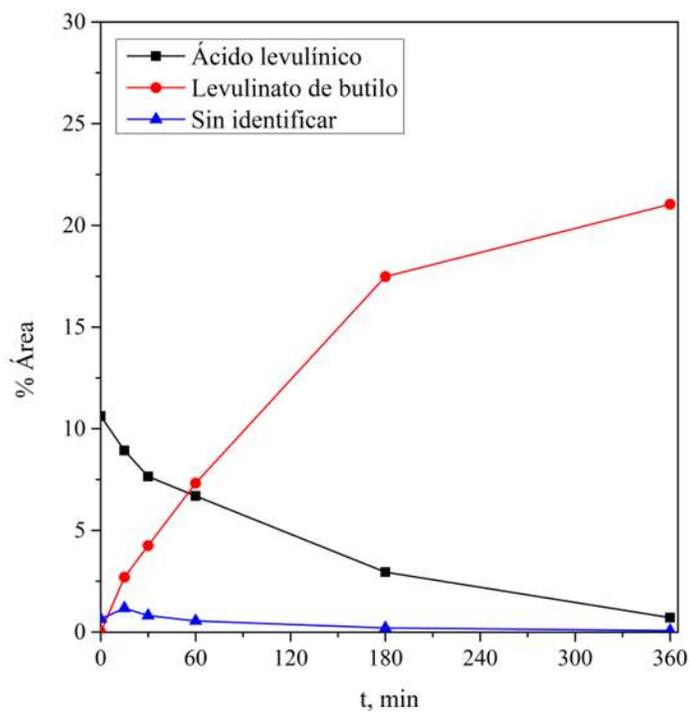


Figura 4.33: Distribución de productos y consumo de ácido levulínico con respecto al tiempo, usando el catalizador V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20).

4.5 Reusabilidad de los catalizadores V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.

El estudio de reusabilidad de los catalizadores 0.48-V(60)-KIT-6-100, 0.48-V(30)-KIT-6-100, V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20) se llevó a cabo en 3 ciclos de reacción consecutivos a 100° C y 1 h (Figura 4.34) haciendo entre cada ciclo de reacción su correspondiente lavado con etanol.

Para el catalizador 0.48-V(60)-KIT-6-100, se obtienen conversiones similares entre cada ciclo de reacción, siendo del primero de 26.24, para el segundo de 25.26 y el tercero de 26.07%. Ahora, para el catalizador 0.48-V(30)-KIT-6-100 la conversión alcanzada para el primer ciclo es de 16.25%, el segundo de 17.62% y tercero de 16.73%. Se puede observar que para el caso de estos catalizadores no existe variación significativa entre cada ciclo de reacción, lo cual demuestra que son capaces de ser reusables y activos entre cada ciclo para la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol.

Para el caso del catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20), se obtienen conversiones similares en los ciclos 1 y 2, siendo para el primero de 58.09 % y 56.34% para el segundo, para el caso del tercer ciclo de reacción la conversión fraccional que se alcanzó fue de 47.87%. Por último, el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20), alcanzó una conversión fraccional en el primer ciclo de 45.44%, para el segundo de 31.63% y para el tercero de 20.6%. Se puede observar que la caída en la conversión fraccional es menos pronunciada para el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) en comparación con el catalizador V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20), esto debido al posible efecto del agua (producida como subproducto de la reacción de esterificación) que desactiva los sitios ácidos de Brønsted generados por las especies de vanadio en la síntesis, siendo estos fácilmente hidrolizables (Figura 4.15) (Wachs, 2013). El catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) presentó un comportamiento más hidrofóbico por poseer un menor contenido de vanadio en su estructura.

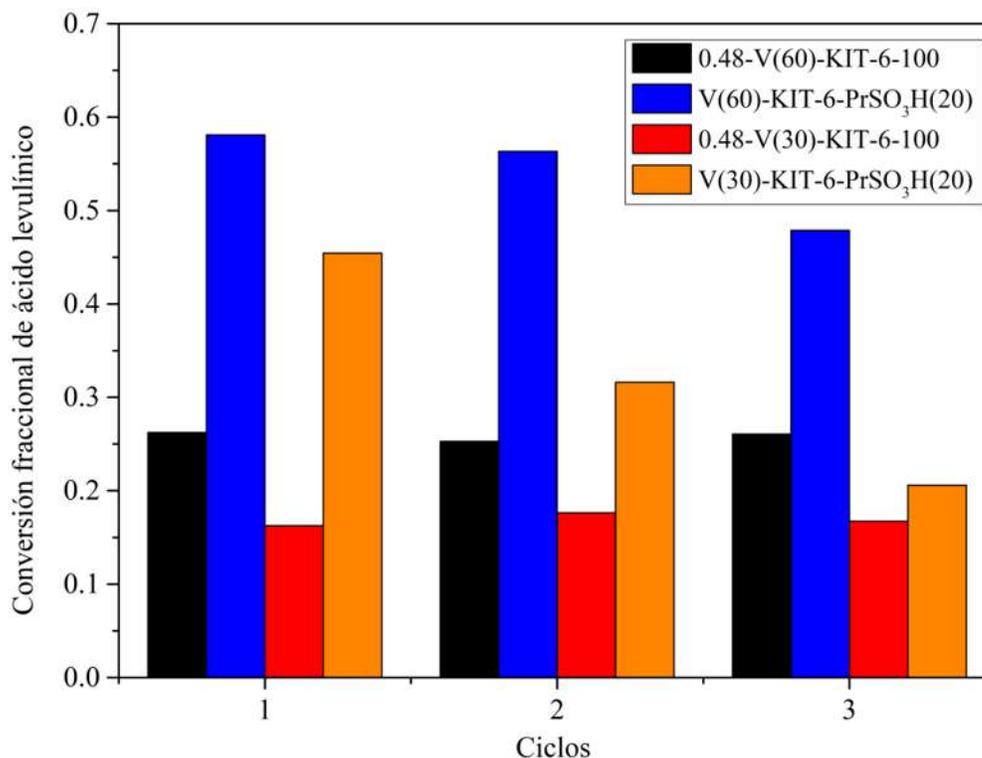


Figura 4.34: Ciclos de reacción de los catalizadores V-KIT-6 y V-KIT-6-PrSO₃H.

4.6 Discusión general de resultados

Se logró la incorporación de vanadio y grupos sulfónicos en los materiales KIT-6, sin embargo para mejorar sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y ácidas fue necesario modificar la temperatura de maduración y la concentración de HCl utilizada en síntesis. La concentración de butanol en la solución sol-gel, también desempeña un rol importante en la formación del arreglo estructural del material KIT-6. Durante la formación de la estructura del material mesoporoso, toman importancia 2 efectos: el efecto termodinámico y el cinético. El efecto termodinámico está controlado por la relación hidrofobicidad/hidrofilicidad que existe en la solución sol-gel, la cual puede modificarse por la presencia de un solvente polar, como en este caso el butanol, que modifica el tamaño y curvatura de las micelas formadas por el surfactante. Por lo tanto, si se aumenta la concentración de butanol, la relación hidrofobicidad/hidrofilicidad aumenta provocando una transición de la mesoestructura de gran curvatura hexagonal (SBA-15) hacia una baja

curvatura cubica bicontinua (KIT-6). El efecto cinético está relacionado con la rapidez de las reacciones de condensación e hidrólisis de los silicatos, y se relaciona principalmente con las variables de HCl y temperatura de madurado. Por lo que aumentando cualquiera de estas variables, las reacciones de hidrólisis y condensación se dan con mayor rapidez, provocando que el espesor de los silicatos se incremente, aumentando la curvatura del material y dando lugar a la mesoestructura hexagonal (Kim et al., 2005; X. Liu et al., 2002). Es por ello que se obtuvieron materiales con una mezcla de propiedades estructurales y morfológicas entre el material KIT-6 y SBA-15.

Debido a la solubilidad que presenta el precursor de vanadio en el medio ácido, la incorporación de vanadio en el material KIT-6 se ve limitada, no obstante, las especies incorporadas de V^{5+} proveen de acidez a los materiales, los cuales son capaces de llevar a cabo la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol.

Las especies de vanadio que dieron origen a la formación de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, son principalmente especies tetraédricas coordinadas en forma de V^{5+} , confirmado por los resultados de UV-Vis y adsorción de piridina analizada con FT-IR (Gao et al., 2008; Kondratenko & Baerns, 2001; Piumetti et al., 2011).

Se confirma que para la síntesis de materiales KIT-6 modificados con vanadio, con una distribución homogénea de especies de vanadio sobre su estructura, existe un límite de incorporación de vanadio en la estructura del material KIT-6. Si se supera este límite, se favorece la formación de V_2O_5 que puede llegar a obstruir las cavidades del material, ocasionando una disminución en la conversión de ácido levulínico (Piumetti et al., 2011).

Los catalizadores empleados en reacción fueron capaces de aumentar aún más la conversión de ácido levulínico a tiempos cortos de reacción. En la literatura se reporta el uso de catalizadores KIT-6- SO_3H en la reacción de esterificación de ácido levulínico con butanol, donde se trabajó con una relación molar n-Butanol/Ácido levulínico = 6:1, a $100^\circ C$, 6 h de reacción y 10 % del catalizador en peso con respecto a la cantidad de ácido levulínico, donde alcanzó una conversión de ~18% (Najafi Chermahini & Assar, 2019b). En comparación de los catalizadores usados (Figura 4.24), donde incluso, bajo las mismas

condiciones de reacción pero a 1 h de reacción y empleando el catalizador V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20), se obtuvo una conversión de 57.76%.

El estudio cinético permitió detectar la formación de un intermediario de reacción, cuya formación se favoreció a tiempos de reacción cortos, lo cual fue más evidente cuando se utilizaron catalizadores modificados con vanadio, posiblemente debido a la presencia de sitios ácidos de Lewis, generados por las especies tetraédricas de V⁵⁺. Es probable que estas especies de vanadio pudiesen estar participando en la producción de este intermediario, mientras que a tiempos de reacción más grandes este producto reacciona consecutivamente sobre los sitios ácidos de Brønsted para producir levulinato de butilo.

La formación de este compuesto intermediario disminuye cuando se utilizan los catalizadores modificados con vanadio y grupos -PrSO₃H (que ofrecen acidez de Brønsted), ya que, posiblemente, al tener una mayor cantidad de sitios Brønsted, el ácido levulínico participa menos sobre los sitios Lewis, favoreciendo así la producción de levulinato de butilo (Iborra et al., 2019; Zhou et al., 2022).

5. CONCLUSIONES

- La temperatura de madurado (120 y 100° C) y la concentración molar de HCl (0.85 y 0.48 M) utilizadas en la síntesis de los materiales V-KIT-6-PrSO₃H, influyeron de forma importante sobre el arreglo estructural, morfología, propiedades texturales y ácidas de estos materiales. Con una temperatura de madurado de 100° C y una concentración molar de HCl de 0.48 M, se favoreció la formación de materiales con las propiedades fisicoquímicas típicas del KIT-6, ya que las reacciones de hidrolisis y condensación de silicatos ocurren de forma lenta, favoreciendo la formación de una mesoestructura del tipo KIT-6.
- La incorporación de vanadio al material KIT-6 se produce principalmente vía especies de V⁵⁺, las cuales se coordinan tanto de forma tetraédrica como octaédrica, y se pueden localizar en el interior de la estructura del material o en la superficie de este (UV-vis-DRS). La incorporación de especies de V⁵⁺ coordinadas de forma tetraédrica que se encuentran en la superficie del material KIT-6, mejora sus propiedades ácidas, debido a la formación de sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted (FT-IR de piridina adsorbida).
- Al incrementar la cantidad de vanadio en los materiales, se afectan sus propiedades ácidas, estructurales, morfológicas y texturales, además de promoverse la formación de especies de vanadio poliméricas y cristales de V₂O₅.
- La incorporación simultánea de vanadio y grupos -PrSO₃H al material KIT-6 origina cambios en sus propiedades estructurales y morfológicas y al mismo tiempo da lugar a catalizadores con acidez predominante de tipo Brønsted, mejorando su hidrofobicidad y favoreciendo así la conversión de ácido levulínico hacia levulinato de butilo.
- Se desarrolló un modelo cinético heterogéneo de segundo orden reversible, que representa apropiadamente el comportamiento de la reacción de esterificación de ácido levulínico con los catalizadores V(60)-KIT-6-PrSO₃H(20) y V(30)-KIT-6-PrSO₃H(20).

6. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS A FUTURO

- Principalmente se recomienda realizar el estudio de ICP-MS para determinar la cantidad de vanadio presente en todos los materiales sintetizados.
- Completar los resultados de Fisisorción de Nitrógeno para los materiales modificados con vanadio y grupos sulfónicos.
- Realizar Espectroscopía Raman para verificar las especies de óxido de vanadio formadas durante la síntesis de los catalizadores.
- Se recomienda realizar caracterizaciones adicionales a los catalizadores luego de ser reusados sobre los ciclos de reacción empleados en el trabajo, esto mediante Difracción de Rayos X, Fisisorción de Nitrógeno y Análisis Termogravimétrico, para observar cambios en sus propiedades estructurales, texturales y estabilidad térmica y concluir adecuadamente sobre los resultados obtenidos.
- Realizar un análisis de Espectroscopía de Masas a la mezcla de productos de la reacción de esterificación de ácido levulínico con n-butanol, para conocer mejor el compuesto intermediario formado y elucidar un posible mecanismo de reacción con los sitios ácidos que presentan los catalizadores.

7. REFERENCIAS

1. Alcauter Arreola, J. A. (2022). *Síntesis hidrotérmica, caracterización y actividad catalítica de materiales KIT-6 funcionalizados con grupos sulfónicos*. [Tesis de licenciatura, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo]. Repositorio digital institucional.
2. AlOthman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
3. Badgujar, K. C., Badgujar, V. C., & Bhanage, B. M. (2020). A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology*, 197, 106213. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106213>
4. Badia, J. H., Ramírez, E., Soto, R., Bringué, R., Tejero, J., & Cunill, F. (2021). Optimization and green metrics analysis of the liquid-phase synthesis of sec-butyl levulinate by esterification of levulinic acid with 1-butene over ion-exchange resins. *Fuel Processing Technology*, 220, 106893. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106893>
5. Cabrera Munguia, D. A., Tututi-Ríos, E., Gutiérrez-Alejandre, A., Luis Rico, J., & González, H. (2017). Reaction study for the esterification of oleic acid over M-SBA-15-SO₃H (M=Al, Ti) catalysts. *Energy Procedia*, 142, 590-596. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.098>
6. Cabrera-Munguia, D. A., González, H., Tututi-Ríos, E., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2018). Acid properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO₃H (M = Al, Ti) materials and their role on esterification of oleic acid. *Journal of Materials Research*, 33(21), 3634-3645. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.374>
7. Čapek, L., Bulánek, R., Adam, J., Smoláková, L., Sheng-Yang, H., & Čičmanec, P. (2009). Oxidative dehydrogenation of ethane over vanadium-based hexagonal mesoporous silica catalysts. *Catalysis Today*, 141(3-4), 282-287. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.022>
8. Dharne, S., & Bokade, V. V. (2011). Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(1), 18-24. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60147-8](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60147-8)
9. Drzewiecka-Matuszek, A., Tokarz-Sobieraj, R., Witko, M., & Rutkowska-Zbik, D. (2020). Comparison of Catalytic Properties of Vanadium Centers Introduced into BEA Zeolite and Present on (010) V2O5 Surface–DFT Studies. *Catalysts*, 10(9), 1080. <https://doi.org/10.3390/catal10091080>

10. Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2), 347-354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
11. Gao, F., Zhang, Y., Wan, H., Kong, Y., Wu, X., Dong, L., Li, B., & Chen, Y. (2008). The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(2-3), 508-516. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.041>
12. George, J., Shylesh, S., & Singh, A. P. (2005). Vanadium-containing ordered mesoporous silicas: Synthesis, characterization and catalytic activity in the hydroxylation of biphenyl. *Applied Catalysis A: General*, 290(1-2), 148-158. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.012>
13. Gontier, S., & Tuel, A. (1995). Characterization of vanadium-containing mesoporous silicas. *Microporous Materials*, 5(3), 161-171. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00057-G](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00057-G)
14. Góra-Marek, K., Datka, J., Dzwigaj, S., & Che, M. (2006). Influence of V Content on the Nature and Strength of Acidic Sites in VSi β Zeolite Evidenced by IR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(13), 6763-6767. <https://doi.org/10.1021/jp0582890>
15. Iborra, M., Tejero, J., Fité, C., Ramírez, E., & Cunill, F. (2019). Liquid-phase synthesis of butyl levulinate with simultaneous water removal catalyzed by acid ion exchange resins. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78, 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.011>
16. Jermy, B. R., Cho, D.-R., Bineesh, K. V., Kim, S.-Y., & Park, D.-W. (2008a). Direct synthesis of vanadium incorporated three-dimensional KIT-6: A systematic study in the oxidation of cyclohexane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 281-292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.040>
17. Jermy, B. R., Cho, D.-R., Bineesh, K. V., Kim, S.-Y., & Park, D.-W. (2008b). Direct synthesis of vanadium incorporated three-dimensional KIT-6: A systematic study in the oxidation of cyclohexane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 281-292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.040>
18. Khaleel, A., & Nawaz, M. (2016). The effect of composition and gel treatment conditions on the textural properties, reducibility, and catalytic activity of sol-gel-prepared Fe(III)-Cr(III) bulk mixed oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 488, 52-57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.019>
19. Khan, Z., Javed, F., Shamair, Z., Hafeez, A., Fazal, T., Aslam, A., Zimmerman, W. B., & Rehman, F. (2021). Current developments in esterification reaction: A review on

- process and parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103, 80-101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.018>
20. Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B., & Ryoo, R. (2005). MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20), 7601-7610. <https://doi.org/10.1021/ja042601m>
21. Kleitz, F., Bérubé, F., Guillet-Nicolas, R., Yang, C.-M., & Thommes, M. (2010). Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-Dimensional Cubic Mesoporous KIT-6 Silica. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20), 9344-9355. <https://doi.org/10.1021/jp909836v>
22. Kondratenko, E. V., & Baerns, M. (2001). Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O—the role of vanadia distribution and oxidant activation. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2), 133-143. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00836-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00836-5)
23. Kumaresan, L., Prabhu, A., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2010). Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(6), 670-675. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.02.004>
24. Liu, X., Tian, B., Yu, C., Gao, F., Xie, S., Tu, B., Che, R., Peng, L.-M., & Zhao, D. (2002). Room-Temperature Synthesis in Acidic Media of Large-Pore Three-Dimensional Bicontinuous Mesoporous Silica with Ia3d Symmetry. *Angewandte Chemie*, 114(20), 4032-4034. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20021018\)114:20<4032::AID-ANGE4032>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20021018)114:20<4032::AID-ANGE4032>3.0.CO;2-6)
25. Liu, Y.-M., Cao, Y., Yi, N., Feng, W.-L., Dai, W.-L., Yan, S.-R., He, H.-Y., & Fan, K.-N. (2004). Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. *Journal of Catalysis*, 224(2), 417-428. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.010>
26. Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., & Romero, A. A. (2008). Biofuels: A technological perspective. *Energy & Environmental Science*, 1(5), 542. <https://doi.org/10.1039/b807094f>
27. McMurry, J., Mondragón, C. H., & Pozo, V. G. (2001). *Química orgánica* (Número 547 M2 2000). International Thomson.
28. Najafi Chermahini, A., & Assar, M. (2019a). Production of n-butyl levulinate over modified KIT-6 catalysts: Comparison of the activity of KIT-SO₃H and Al-KIT-6 catalysts. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(9), 2045-2053. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01677-4>

29. Najafi Chermahini, A., & Assar, M. (2019b). Production of n-butyl levulinate over modified KIT-6 catalysts: Comparison of the activity of KIT-SO₃H and Al-KIT-6 catalysts. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(9), 2045-2053. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01677-4>
30. Nandiwale, K. Y., & Bokade, V. V. (2015). Esterification of Renewable Levulinic Acid to n-Butyl Levulinate over Modified H-ZSM-5. *Chemical Engineering & Technology*, 38(2), 246-252. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400326>
31. Ojeda-López, R., Pérez-Hermosillo, I. J., Marcos Esparza-Schulz, J., Cervantes-Uribe, A., & Domínguez-Ortiz, A. (2015). SBA-15 materials: Calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. *Adsorption*, 21(8), 659-669. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9716-2>
32. Pirez, C., Caderon, J.-M., Dacquin, J.-P., Lee, A. F., & Wilson, K. (2012). Tunable KIT-6 Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts for Fatty Acid Esterification. *ACS Catalysis*, 2(8), 1607-1614. <https://doi.org/10.1021/cs300161a>
33. Piumetti, M., Bonelli, B., Massiani, P., Dzwigaj, S., Rossetti, I., Casale, S., Gaberova, L., Armandi, M., & Garrone, E. (2011). Effect of vanadium dispersion and support properties on the catalytic activity of V-SBA-15 and V-MCF mesoporous materials prepared by direct synthesis. *Catalysis Today*, 176(1), 458-464. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.066>
34. Prabhu, A., Kumaresan, L., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2009). Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, 360(1), 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.004>
35. Qian, L., Ren, Y., Liu, T., Pan, D., Wang, H., & Chen, G. (2012). Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. *Chemical Engineering Journal*, 213, 186-194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.110>
36. Rackemann, D. W., & Doherty, W. O. S. (2011). *The conversion of lignocellulosics to levulinic acid*. 17.
37. Ramli, N. A. S., Hisham, N. I., & Saidina Amin, N. A. (2018). Esterification of Levulinic Acid to Levulinate Esters in the Presence of Sulfated Silica Catalyst. *Sains Malaysiana*, 47(6), 1131-1138. <https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4706-08>
38. Rezaei, M., Najafi Chermahini, A., & Dabbagh, H. A. (2017). Green and selective oxidation of cyclohexane over vanadium pyrophosphate supported on mesoporous KIT-6. *Chemical Engineering Journal*, 314, 515-525. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.009>

39. Rodemerck, U., Stoyanova, M., Kondratenko, E. V., & Linke, D. (2017). Influence of the kind of VO_x structures in VO_x/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane. *Journal of Catalysis*, *352*, 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.022>
40. Ruthstein, S., Schmidt, J., Kesselman, E., Popovitz-Biro, R., Omer, L., Frydman, V., Talmon, Y., & Goldfarb, D. (2008). Molecular Level Processes and Nanostructure Evolution During the Formation of the Cubic Mesoporous Material KIT-6. *Chemistry of Materials*, *20*(8), 2779-2792. <https://doi.org/10.1021/cm7025619>
41. Sahu, P., & Sakthivel, A. (2021). Zeolite-β based molecular sieves: A potential catalyst for esterification of biomass derived model compound levulinic acid. *Materials Science for Energy Technologies*, *4*, 307-316. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.08.007>
42. Sakthivel, R., Ramesh, K., Purnachandran, R., & Mohamed Shameer, P. (2018). A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *82*, 2970-2992. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.037>
43. Shestakova, P., Popova, M., Szegedi, Á., Lazarova, H., Nga Luong, T. K., Trendafilova, I., Mihály, J., & Parac-Vogt, T. N. (2021). Hybrid catalyst with combined Lewis and Brønsted acidity based on ZrIV substituted polyoxometalate grafted on mesoporous MCM-41 silica for esterification of renewable levulinic acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, *323*, 111203. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111203>
44. Siril, P. F., Shiju, N. R., Brown, D. R., & Wilson, K. (2009). Optimising catalytic properties of supported sulfonic acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *364*(1-2), 95-100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.032>
45. Smoliło-Utrata, M., Tarach, K. A., Samson, K., Gackowski, M., Madej, E., Korecki, J., Mordarski, G., Śliwa, M., Jarczewski, S., Podobiński, J., Kuśtrowski, P., Datka, J., Rutkowska-Zbik, D., & Góra-Marek, K. (2022). Modulation of ODH Propane Selectivity by Zeolite Support Desilication: Vanadium Species Anchored to Al-Rich Shell as Crucial Active Sites. *International Journal of Molecular Sciences*, *23*(10), 5584. <https://doi.org/10.3390/ijms23105584>
46. Soni, K., Rana, B. S., Sinha, A. K., Bhaumik, A., Nandi, M., Kumar, M., & Dhar, G. M. (2009). 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *90*(1-2), 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.010>
47. Tranca, D. C., Keil, F. J., Tranca, I., Calatayud, M., Dzwigaj, S., Trejda, M., & Tielens, F. (2015). Methanol Oxidation to Formaldehyde on VSiBEA Zeolite: A Combined

- DFT/vdW/Transition Path Sampling and Experimental Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(24), 13619-13631. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01911>
48. Tututi-Ríos, E., González, H., Cabrera-Munguia, D. A., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2022). Acid properties of Sn-SBA-15 and Sn-SBA-15-PrSO₃H materials and their role on the esterification of oleic acid. *Catalysis Today*, 394-396, 235-246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.008>
49. Wachs, I. E. (2013). Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. *Dalton Transactions*, 42(33), 11762. <https://doi.org/10.1039/c3dt50692d>
50. Wade, L. (2011). *Química orgánica. Vol. 2*. México: Pearson Educación.
51. Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., Zhang, C., & Ru, H. (2014a). Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.028>
52. Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., Zhang, C., & Ru, H. (2014b). Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.028>
53. Wawrzyńczak, A., Jarmolińska, S., & Nowak, I. (2021). Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. *Catalysis Today*, S0920586121002868. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.019>
54. Werpy, T., & Petersen, G. (2004). *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas* (DOE/GO-102004-1992, 15008859; p. DOE/GO-102004-1992, 15008859). <https://doi.org/10.2172/15008859>
55. Yan, K., Jarvis, C., Gu, J., & Yan, Y. (2015). Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 986-997. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.021>
56. Zhang, J., Wu, S., Li, B., & Zhang, H. (2012). Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives. *ChemCatChem*, 4(9), 1230-1237. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200113>
57. Zhao, W., Ding, H., Zhu, J., Liu, X., Xu, Q., & Yin, D. (2020). Esterification of levulinic acid into n-butyl levulinate catalyzed by sulfonic acid-functionalized lignin-

montmorillonite complex. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5(4), 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.10.008>

58. Zhou, S., Wu, L., Bai, J., Lei, M., Long, M., & Huang, K. (2022). Catalytic Esterification of Levulinic Acid into the Biofuel n-Butyl Levulinate over Nanosized TiO₂ Particles. *Nanomaterials*, 12(21), 3870. <https://doi.org/10.3390/nano12213870>