



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

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



Incorporación de níquel a catalizadores Hf-SBA-15 y su efecto sobre las rutas de reacción en la conversión de furfural

Tesis que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias
en
Ingeniería Química**

presenta

Ing. Jafet Chávez Nambo

Línea de investigación:

Ingeniería de Procesos Sostenibles

Director: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-Director: Dr. Edgar Tututi Ríos

Morelia, Michoacán de Ocampo, Octubre de 2025.

A mis padres

Dedicatoria y Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad de continuar mi formación académica en el posgrado, así como a la Facultad de Ingeniería Química y a la División de Estudios de Posgrado, por facilitar los medios y el entorno necesarios para llevar a cabo esta etapa de mi formación profesional.

Agradezco sinceramente al Dr. Horacio González Rodríguez por su valiosa guía, compromiso y constante disposición para acompañarme en cada etapa de esta investigación. Al Dr. Edgar Tututi Ríos, por su apoyo como co-asesor, cuya experiencia y disposición enriquecieron notablemente este trabajo. Extiendo también mi reconocimiento a mis sinodales, incluido el Dr. Uriel Caudillo Flores, por sus observaciones, sugerencias y orientación que fortalecieron el desarrollo académico de este proyecto

A mis padres, por su amor incondicional y su constante apoyo. Gracias por enseñarme, con su ejemplo, el valor del esfuerzo y la perseverancia. Su apoyo incondicional, su guía y su amor son un regalo invaluable que me sostiene y me inspira a seguir adelante. Son, sin duda, un ejemplo de vida y una fuente permanente de motivación. A mis hermanos Emmanuel y Luis Ángel, por su compañía y ánimo en cada paso.

A mis abuelos Carmelo y Rita, por ser algo de lo más valioso que tengo en la vida. Sus consejos y su amor son un regalo invaluable.

Agradezco de manera especial a mi novia Wendolyne, por su comprensión, apoyo, paciencia y cariño durante este proceso. Su presencia fue una fuente constante de motivación. A Leía, Ammit y Ahsoka, compañeras de desveladas, por ese amor y felicidad que me brindan a diario.

Finalmente, agradezco a mis amigos, Kevin, Poncho, Lalo, Fercho, Alejandro, Jorge y Beto por su amistad sincera, por acompañarme en los momentos difíciles y por estar siempre presentes con palabras de aliento y buen humor

Resumen

En este trabajo se estudió la transformación de furfural (FUR), un derivado de la hemicelulosa, hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano mediante hidrogenación vía transferencia catalítica (CTH) empleando isopropanol como donador de hidrógeno. Para ello se sintetizaron catalizadores bifuncionales del tipo Ni(y)/Hf-SBA-15(x). En una primera etapa se prepararon materiales Hf-SBA-15(x) mediante el método sol-gel, utilizando relaciones molares Si/Hf de 20 y 40; posteriormente se incorporaron diferentes cantidades de Ni (0, 1.5 y 2.5 % peso) por impregnación húmeda incipiente. Los materiales fueron caracterizados por SAXRD, ICP-OES, fisisorción de nitrógeno, UV-Vis-DRS, SEM y TPD de NH₃. Los resultados demostraron que la incorporación de Hf al soporte SBA-15 promueve la formación de sitios ácidos de Lewis, esenciales para la activación del FUR, mientras que el Ni, en conjunto con dichos sitios ácidos, induce la formación de (propan-2-iloximetil)furano. Con los catalizadores ácidos Hf-SBA-15, se alcanzaron conversiones de FUR cercanas al 100 %, observándose que la relación Si/Hf=40, con acidez más moderada, favoreció la selectividad hacia FOH, mientras que Si/Hf=20 aceleró la conversión, pero con mayor contribución de rutas consecutivas hacia (propan-2-iloximetil)furano. En contraste, los catalizadores Ni/Hf-SBA-15 promovieron de manera marcada la formación de (propan-2-iloximetil)furano, siendo el material Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) el más selectivo a este producto. El análisis cinético mediante un modelo de pseudo-primer orden permitió ajustar satisfactoriamente la distribución experimental de reactivos y productos. Los parámetros estimados mostraron que los catalizadores ácidos Hf-SBA-15(x) presentan relaciones $k_1/k_2 > 4$, lo que indica que la formación de FOH es mucho más favorecida frente a la de (propan-2-iloximetil)furano, mientras que los catalizadores Ni/Hf-SBA-15 exhibieron valores k_1/k_2 cercanos a 0.15, reflejando la alta selectividad hacia (propan-2-iloximetil)furano. En conjunto, estos resultados evidencian que la incorporación controlada de Hf y Ni al soporte SBA-15 permite modular las rutas de reacción y dirigir la conversión de FUR hacia productos de valor agregado como FOH y (propan-2-iloximetil)furano.

Palabras Clave: Catálisis heterogénea, níquel, Hf-SBA-15, hidrogenación vía transferencia catalítica, furfural, alcohol furfurílico, (propan-2-iloximetil)furano.

Abstract

In this work, the transformation of furfural (FUR), a hemicellulose-derived compound, into furfuryl alcohol (FOH) and (propan-2-yloxymethyl)furan was studied through catalytic transfer hydrogenation (CTH) using isopropanol as a hydrogen donor. For this purpose, bifunctional catalysts of the type Ni(y)/Hf-SBA-15(x) were synthesized. In the first stage, Hf-SBA-15(x) materials were prepared by the sol-gel method, employing Si/Hf molar ratios of 20 and 40; subsequently, different amounts of Ni (0, 1.5, and 2.5 wt%) were incorporated by incipient wetness impregnation. The materials were characterized by SAXRD, ICP-OES, nitrogen physisorption, UV-Vis-DRS, SEM, and NH₃-TPD. The results demonstrated that the incorporation of Hf into the SBA-15 support promotes the generation of Lewis acid sites, essential for FUR activation, whereas Ni, in conjunction with these acid sites, induces the formation of (propan-2-yloxymethyl)furan. With the acidic Hf-SBA-15 catalysts, FUR conversions close to 100% were achieved, showing that the Si/Hf=40 ratio, with more moderate acidity, favored selectivity toward FOH, while Si/Hf=20 accelerated the conversion but with a higher contribution from consecutive routes toward (propan-2-yloxymethyl)furan. In contrast, Ni/Hf-SBA-15 catalysts markedly promoted the formation of (propan-2-yloxymethyl)furan, with Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) being the most selective toward this product. Kinetic analysis using a pseudo-first-order model satisfactorily fitted the experimental distribution of reactants and products. The estimated parameters showed that the acidic Hf-SBA-15(x) catalysts exhibited k_1/k_2 ratios greater than 4, indicating that FOH formation was strongly favored over (propan-2-yloxymethyl)furan, whereas Ni/Hf-SBA-15 catalysts displayed k_1/k_2 values close to 0.15, reflecting the high selectivity toward (propan-2-yloxymethyl)furan. Overall, these results demonstrate that the controlled incorporation of Hf and Ni into SBA-15 enables modulation of the reaction pathways and directs FUR conversion toward high-value products such as FOH and (propan-2-yloxymethyl)furan.

Keywords: Heterogeneous catalysis, nickel, Hf-SBA-15, catalytic transfer hydrogenation, furfural, furfuryl alcohol, isopropyl furfuryl ether.

Índice

Dedicatoria y Agradecimientos	4
Resumen.....	5
Abstract.....	6
<i>Índice de figuras</i>	v
<i>Índice de Tablas</i>	x
<i>Glosario</i>	i
1. Introducción	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Antecedentes.....	7
1.3. Justificación	9
1.4. Planteamiento del problema.....	¡Error! Marcador no definido.
1.5. Hipótesis	10
1.6. Objetivos.....	10
1.6.1. Objetivo general.....	10
1.6.2. Objetivos particulares	10
2. Marco Teórico	13
2.1. Biomasa	13
2.1.1. Composición química de la biomasa.....	14
2.1.2. Derivados de la Biomasa	17
2.2. Furfural	18
2.2.1. Propiedades fisicoquímicas del furfural.....	19
2.3. Alcohol furfurílico	23

2.3.1.	Naturaleza química del FOH.....	24
2.4.	Hidrogenación vía transferencia catalítica	26
2.5.	Aspectos cinéticos, termodinámicos y rutas de reacción en la conversión de furfural.	27
2.5.1.	Rutas de reacción del furfural sobre catalizadores ácidos y bifuncionales 27	
2.5.2.	Participación de sitios de Lewis y Brønsted en la modulación de rutas de reacción 29	
2.5.3.	Modelos cinéticos aplicados en la reacción de CTH.....	30
2.5.4.	Parámetros termodinámicos asociados a la conversión de furfural	32
2.6.	Material mesoporosos del tipo SBA-15	34
2.6.1.	Método sol-gel para la síntesis de materiales silíceos.....	34
2.6.2.	Catalizadores tipo SBA-15 modificados con metales de transición para la transformación de furfural y derivados de biomasa.	37
3.	Metodología	41
3.1.	Reactivos.....	41
3.1.1.	Síntesis de los catalizadores.....	41
3.1.2.	Estudio de la reacción principal	42
3.2.	Diagrama de flujo general de la metodología	42
3.3.	Síntesis de catalizadores	43
3.4.	Caracterización de los materiales.....	45
3.4.1.	Difracción de rayos X de ángulo bajo y ángulo normal	45
3.4.2.	Fisisorción de N ₂	45
3.4.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
3.4.4.	UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	45
3.4.5.	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD de NH ₃)	45

3.4.6.	Evaluación catalítica	46
3.5.	Digrama de flujo de la evaluacion catalítica	48
3.6.	Diagrama de flujo lógico	49
4.	Resultados y Discusión	51
4.1.	Materiales Hf-SBA-15	51
4.1.1.	Difracción de rayos X (DRX)	52
4.1.2	Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). 55	
4.1.3	Fisisorción de nitrógeno	55
4.1.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	59
4.1.5	Espectroscopia UV-Vis	60
4.1.6	Propuesta de números de coordinación del hafnio (Hf) en materiales Hf-SBA-15 63	
4.1.7	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD).....	65
4.1.8	Estudio de reacción.....	68
4.1.9	Discusión del modelo cinético aplicado a los materiales Hf-SBA-15	73
4.1.10	Justificación para el uso de Hf-SBA-15(40) como soporte en materiales bifuncionales	77
4.2	Materiales Ni/SBA-15	78
4.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	78
4.2.2	Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). 81	
4.2.3	Fisisorción de nitrógeno	82
4.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	85
4.2.5	Espectroscopia UV-Vis	87
4.2.6	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD)	89

4.2.7	Justificación de la selección de las cargas metálicas en los materiales bifuncionales	91
4.3	Materiales bifuncionales Ni/Hf-SBA-15.....	93
4.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	93
4.3.2	Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	96
4.3.3	Fisisorción de nitrógeno	97
4.3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	100
4.3.5	Espectroscopía UV-Vis	100
4.3.6	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD).....	104
4.3.7	Estudio de reacción.....	107
4.3.8	Análisis del modelo cinético para los catalizadores bifuncionales Ni/Hf-SBA-15	113
4.4	Discusión general de resultados	116
5.	Conclusiones	119
6.	Referencias Bibliográficas	121
7.	Apéndices	131
A.1.	Síntesis de materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40)	131
A.2.	Síntesis de materiales Ni(1.5%)/SBA-15 y Ni(2.5%)SBA-15.....	134

Índice de figuras

Figura 1.1. Posible mecanismo de Reacción para la Transferencia Catalítica de Hidrógeno (CTH) de Furfural (FUR) a Alcohol Furfurílico (FOH) para catalizadores a base de Ni, Al y Mg.....	6
Figura 1.2. Representación esquemática de la biomasa lignocelulósica compuesta por hemicelulosa, celulosa y lignina, y su transformación hacia productos de valor agregado.	7
Figura 2.1. Conformación de la Biomasa lignocelulósica.....	13
Figura 2.2. Estructura química de la celulosa	14
Figura 2.3. Estructura química de la Lignina	15
Figura 2.4. Estructura química del Xilano	16
Figura 2.5. Estructura química del arabinoxilano	16
Figura 2.6. Derivados de las pentosas y hexosas	17
Figura 2.7. Estructura química del furfural	19
Figura 2.8. Conversión del furfural en productos químicos de alto valor agregado	21
Figura 2.9. Estructura química del alcohol furfurílico	23
Figura 2.10. Aumento de la naturaleza dienofílica del furano en comparación con su serie homóloga bien conocida: pirrol y tiofeno	25
Figura 2.11. Estructuras de resonancia de los orbitales moleculares que contribuyen al furano heterocíclico.	25
Figura 2.12. Reacción de hidrogenación por transferencia catalítica.....	27
Figura 2.13. Esquema de las rutas de conversión del furfural (FUR) en presencia de isopropanol como donador de hidrógeno.	28
Figura 2.14. Mecanismo secuencial propuesto para la conversión de furfural (FUR) a (propan-2-iloximetil)furano (IPFE).	31
Figura 2.15. Esquema general de la reacción sol-gel.....	35
Figura 3.1. Diagrama de flujo general de la metodología.....	43

Figura 3.2 Sistema Parr modelo 5000 Multi Reactor Heater System utilizado para la realización de las pruebas catalíticas en modo batch.	47
Figura 3.3 Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la evaluación catalítica.	48
Figura 3.4. Diagrama de flujo general de la metodología empleada para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales SBA-15 modificados con Hf y Ni en la conversión de furfural.	49
Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	54
Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de ángulo normal para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	54
Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	56
Figura 4.4. Distribución de diámetro de poro de los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	58
Figura 4.5. Micrografías a 5000x obtenidas mediante análisis SEM para los materiales SBA-15 (a), Hf-SBA-15(20)(b) y Hf-SBA-15(40)(c).	59
Figura 4.6. Espectros UV-Vis de los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	60
Figura 4.7. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los materiales Hf-SBA-15 con deconvolución gaussiana.	62
Figura 4.8. Propuestas de Coordinación del Hf en Materiales Hf-SBA-15: Especies Tetraédricas y Octaédricas	65
Figura 4.9. Desorción de NH ₃ para los materiales Hf-SBA-15.	67
Figura 4.10. Conversión de furfural (%) en función del tiempo para los catalizadores Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40) a 140° C. Condiciones: Relación molar i-PrOH/FUR = 50, relación másica FUR/catalizador = 1.	69

Figura 4.11. Evolución de la selectividad (%) hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) en función del tiempo para los catalizadores Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	70
Figura 4.12. Rendimiento (%) a FOH e IPFE en función del tiempo para los catalizadores Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	71
Figura 4.13. Selectividad a FOH e IPFE como función de la conversión de furfural para los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).	72
Figura 4.14. Evolución de la concentración de especies durante la conversión de furfural catalizada por los materiales Hf-SBA-15(20)(a) y Hf-SBA-15(40)(b). Perfiles experimentales y simulados para furfural (FUR), alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) bajo condiciones de reacción en fase líquida. T= 140° C, i-PrOH/FUR = 50, FUR/catalizador = 1,700 rpm.....	75
Figura 4.15. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.	80
Figura 4.16. Patrones de difracción de rayos X de ángulo normal para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.	81
Figura 4.17. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.	83
Figura 4.18. Distribución de diámetro de poro de los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.....	85
Figura 4.19. Micrografías a 5000x obtenidas mediante análisis SEM para los materiales Ni(1.5)/SBA-15 (a) y Ni(2.5)/SBA-15 (b).	86
Figura 4.20. Espectro UV-Vis de los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15. ...	87
Figura 4.21. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa con deconvolución gaussiana para los materiales Ni(1.5)/SBA-15(a) y Ni(2.5)/SBA-15(b).	88
Figura 4.22. Perfiles de desorción de amoníaco (TPD-NH ₃) de los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.	91

Figura 4.23. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	95
Figura 4.24. Patrones de difracción de rayos X de ángulo normal para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	96
Figura 4.25. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SBA-15, Hf-SBA-1(40) y Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	97
Figura 4.26. Distribución de diámetro de poro de los materiales SBA-15, Hf SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	99
Figura 4.27. Micrografías a 5000x obtenidas mediante análisis SEM para los materiales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) (a) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40) (b).	100
Figura 4.28. Espectro UV-Vis de los materiales Hf-SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	101
Figura 4.29. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa con deconvolución gaussiana para el material Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40).	102
Figura 4.30. Perfiles de desorción de amoníaco (TPD-NH ₃) de los materiales Hf-SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	106
Figura 4.31. Conversión de furfural (%) en función del tiempo para los catalizadores bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40) a 140° C. Condiciones de reacción: relación molar i-PrOH/FUR = 50, relación másica FUR/catalizador = 1.	108
Figura 4.32. Evolución de la selectividad (%) hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) en función del tiempo de reacción para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	109
Figura 4.33. Evolución del rendimiento (%) hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) en función del tiempo para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	111
Figura 4.34. Evolución de la selectividad hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) como función de la conversión de furfural para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).	112

Figura 4.35. Ajuste del modelo cinético para la conversión de furfural utilizando los materiales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40)(a) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40)(b). T= 140° C, i-PrOH/FUR = 50, FUR/catalizador = 1, 700 rpm.	114
Figura 7.1. Surfactante pluronic 123 disuelto en HCl 1.6 M	132
Figura 7.2. Solución una vez agregados los precursores de Si y de Hf.	133
Figura 7.3. Material Hf-SBA-15(20)	133
Figura 7.4. Material Hf-SBA-15(40)	134
Figura 7.5. Impregnación de SBA-15 con Ni.....	136

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Propiedades físicas del furfural	20
Tabla 2.2. Principales derivados del furfural	22
Tabla 2.3. Propiedades físicas del alcohol furfurílico	24
Tabla 2.4. Catalizadores SBA-15 modificados con metales utilizados en la transformación de compuestos derivados de biomasa.....	38
Tabla 3.1. Relaciones molares Si/Hf y % en peso de Ni	44
Tabla 4.1. Distancia interplanar d_{100} y parámetro de red a_0 calculados por DRX de bajo ángulo para materiales SBA-15 y Hf-SBA-15.	52
Tabla 4.2. Parámetros texturales y estructurales de los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).....	57
Tabla 4.3. Porcentaje relativo de especies de Hf determinadas por deconvolución de espectros UV-Vis en materiales Hf-SBA-15, y su contribución estimada a los tipos de acidez.	63
Tabla 4.4. Cuantificación de la acidez total mediante el volumen de NH_3 desorbido en el análisis TPD para materiales SBA-15 y Hf-SBA-15.....	66
Tabla 4.5. Constantes cinéticas obtenidas para los materiales Hf-SBA-15 en la conversión de furfural mediante CTH, incluyendo la relación k_1/k_2 como indicador del predominio relativo de las rutas de reacción.	77
Tabla 4.6. Distancia interplanar d_{100} y parámetro de red a_0 calculados por DRX de bajo ángulo para materiales SBA-15 y Ni/SBA-15.....	79
Tabla 4.7. Parámetros texturales, estructurales para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.....	84
Tabla 4.8. Porcentaje relativo de especies de Ni determinadas por deconvolución de espectros UV-Vis en materiales Ni(y)/SBA-15, y su contribución estimada a los tipos de acidez.	89

Tabla 4.9. Cuantificación de la acidez total mediante el volumen de NH_3 desorbido en el análisis TPD para materiales SBA-15 y Ni/SBA-15	90
Tabla 4.10. Distancia interplanar d_{100} y parámetro de red a_0 calculados por DRX de bajo ángulo para materiales SBA-15 y Ni/Hf-SBA-15.	94
Tabla 4.11. Parámetros texturales, de los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20), Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.	98
Tabla 4.12. Porcentaje relativo de especies metálicas (Hf y Ni) determinadas por deconvolución de espectros UV-Vis en materiales bifuncionales Ni(y)/Hf-SBA-15(40), y su contribución estimada a la acidez y naturaleza estructural del sólido.	104
Tabla 4.13. Cuantificación de la acidez total mediante el volumen de NH_3 desorbido en el análisis TPD para materiales Hf-SBA-15(40) y Ni/Hf-SBA-15.	105
Tabla 4.14. Constantes cinéticas obtenidas para los materiales Hf-SBA-15 en la conversión de furfural mediante CTH, incluyendo la relación k_1/k_2 como indicador del predominio relativo de las rutas de reacción.	115

Glosario

SIMBOLO

°C

 ΔG° ΔH° ΔS° μ

A

Al

 Al_2O_3

BET

BJH

CHO

 $C_5H_4O_2$

Cm

 CO_2

CTH

EDOs

FID

FUR

FOH

g

GVL

h

 H_2

HCl

HSO

Hf

 HfO_2

DESCRIPCIÓN

Grados celsius

Energía libre de Gibbs

Entalpía de reacción

Entropía

Micras

Amperes

Aluminio

Oxido de Aluminio

Fisisorción de nitrógeno

Modelo Barrett-Joyner-Halenda

Aldehído

Furfural

Centímetros

Dióxido de carbono

Transferencia catalítica

Ecuaciones diferenciales ordinarias

Detector de ionización de flama

Furfural

Alcohol furfurílico

Gramos

 γ -valerolactona

Horas

Hidrógeno

Ácido clorhídrico

Hidrodesoxigenación

Hafnio

Óxido de hafnio

HfCl ₄	Tetracloruro de hafnio
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente
IPFE	(propan-2-iloximetil)furano
i-PrOH	Isopropanol
K _{eq}	Constante de equilibrio
Kcal	Kilo calorías
KJ	Kilo Joules
L	Litros
LMCT	Transiciones electrónicas de transferencia de carga ligando-metal
m	Metros
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
2-MF	2-metilfurano
Mg	Magnesio
Min	Minutos
mm	Milímetros
mN	Mili newtons
MPa	Mega pascales
MPV	Meerwin-Ponndorf-Verley
NaOH	Hidróxido de sodio
Nb ₂ O ₂	Óxido de niobio
NH ₃	Amoníaco
Ni	Níquel
NiO	Oxido de níquel
Nm	Nanómetros
NMA	Catalizadores bifuncionales compuestos por níquel, magnesio y aluminio
O	Oxígeno
Od	Octaédricas

OH	Grupo hidroxilo
Pa	Pascales
PEO _x PPO _y PEO _x	Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)
pH	Potencial de hidrógeno
s	Segundos
SAXRD	Difracción de rayos X de ángulo bajo
SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Si	Silicio
SiO ₂	Dióxido de silicio
SiOH	Grupos silanol
Si-O-Si	Enlaces siloxano
Sn	Estaño
Td	Tetraédricas
TEOS	Tetraetilortosilicato
TiO ₂	Dióxido de titanio
TMOS	Tetrametil ortosilicato
TCD	Detector de conductividad térmica
TPD	Desorción programada de temperatura
UV-Vis-DRS	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
XRD	Difracción de rayos X de ángulo normal
Zr	Zirconio
ZrO ₂	Dióxido de zirconio

1. Introducción

1.1. Generalidades

La crisis energética global y el cambio climático se han convertido en las prioridades del siglo XXI. Abordar estos desafíos es fundamental para garantizar un futuro para las generaciones actuales y futuras. En este contexto, se destaca la importancia de proteger el medio ambiente y combatir el cambio climático, así como reducir las emisiones de carbono y encontrar alternativas sostenibles para satisfacer las demandas energéticas (Wilson & Lee, 2016).

La biomasa y sus derivados se perfilan como una de estas alternativas prometedoras. Estos materiales se producen mediante la fotosíntesis biológica a partir del CO₂ disponible en la atmósfera, agua y luz solar. En todo el mundo se generan enormes cantidades de desechos de biomasa biodegradables, que son infrautilizados, los cuales mediante una amplia gama de procesos termoquímicos pueden ser transformados en productos de gran interés (Isikgor & Becer, 2015; Muh et al., 2021)

Por ejemplo, los materiales lignocelulósicos tienen ventajas en comparación con otras fuentes de materiales orgánicos porque son partes no comestibles de las plantas y, por lo tanto, no afectan el suministro de alimentos. Por esta razón, la biomasa lignocelulósica se considera un recurso valioso que además es sostenible para la producción de biocombustibles y una variedad de sustancias químicas de alto valor agregado. Estos productos se presentan como alternativas a los químicos derivados de fuentes fósiles (Tomishige et al., 2017; Wilson & Lee, 2016). Además, dadas las crecientes preocupaciones sobre el impacto de los gases de efecto invernadero y la fluctuación de los precios del petróleo, así como los problemas ambientales indeseables asociados con los hidrocarburos fósiles, la comunidad científica toma en consideración las oportunidades existentes y coinciden en que el asunto es urgente y es apropiado considerar las vastas

oportunidades ofrecidas por la materia orgánica agrícola no comestible (Iroegbu & Hlangothi, 2019).

En este contexto, una de las alternativas más relevantes dentro de la biomasa lignocelulósica es el aprovechamiento de la fracción hemicelulósica, constituida por polisacáridos heterogéneos que se clasifican principalmente en: (i) xilanos, (ii) mananos, (iii) xiloglucanos y (iv) β -glucanos. A partir de esta fracción puede obtenerse furfural (FUR), un compuesto de gran interés industrial debido a la presencia de un grupo aldehído conjugado con un anillo aromático, lo que le confiere una amplia versatilidad en aplicaciones químicas (Delbecq et al., 2018; Mariscal et al., 2016). Estas características son responsables de su reactividad, lo que ha impulsado el establecimiento de diversas rutas químicas para la conversión del FUR en otros productos de alto valor agregado como alcohol furfurílico, éteres alquil furfurílicos, metilfurano, metiltetrahydrofurano, furano, tetrahydrofurano, ciclo-pentanona u olefinas (López-Asensio et al., 2018).

El alcohol furfurílico (FOH) se destaca como el derivado más importante del FUR. Este compuesto es un miembro predominante de la familia de los furanos heterocíclicos debido a su alta reactividad que se atribuye a la naturaleza dienofílica del sistema furánico, lo que permite reacciones de sustitución regioselectivas en ciertas posiciones del compuesto (Iroegbu & Hlangothi, 2019). Actualmente, más del 60% de la producción anual de FUR se convierte en FOH, el cual encuentra una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias como la farmacéutica y manufacturera, así como en la industria del petróleo, combustible de cohetes, fibras sintéticas, adhesivos, caucho, pesticidas y especialmente para la síntesis de resinas fenólicas y de furano. (Casoni et al., 2018; Mao et al., 2021). Además, el furfural puede transformarse en (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) (R. Wang et al., 2024). Esta transformación puede ocurrir mediante una secuencia de reacciones que implica la reducción del grupo carbonilo y posterior reacción de eterificación, lo que convierte al IPFE en un producto alternativo de interés debido a sus posibles aplicaciones como aditivo de combustible o intermedio en síntesis orgánica proveniente de la transformación de FUR. Tanto el FOH como el IPFE representan productos valiosos derivados de la transformación de FUR mediante procesos catalíticos.

En general existen dos estrategias para la conversión de FUR mediante un proceso de

hidrogenación. La primera utiliza hidrógeno gaseoso (H_2) como hidrogenante, proceso en el cual se emplean metales nobles como catalizadores, lo que proporciona una alta actividad catalítica, pero requiere de equipo especializado y plantea riesgos de seguridad considerables (Musci et al., 2017). La segunda estrategia, conocida como hidrogenación por transferencia catalítica (CTH), utiliza alcoholes o ácidos como donantes de hidrógeno, y típicamente sigue un mecanismo de reacción tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), en el cual el alcohol actúa como fuente de hidrógeno a través de una transferencia simultánea. En este tipo de reacciones, el papel del catalizador es clave para facilitar tanto la activación del alcohol como del compuesto carbonílico, por lo que el diseño del sistema catalítico adquiere gran relevancia (J. Zhang et al., 2012). Se ha reportado un creciente interés en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la reacción de MPV, ofreciendo facilidad de uso, manejo, separación, y reciclaje, a diferencia de los catalizadores homogéneos. Estos catalizadores pueden ser de naturaleza ácida o básica de Lewis (Y. Liu et al., 2021). La elección del catalizador y de los sitios catalíticos dependerá de la naturaleza específica del sustrato y las condiciones de reacción deseadas. Como una opción atractiva para llevar a cabo la CTH tenemos a los catalizadores bifuncionales, que integran en un mismo sistema catalítico, tanto sitios ácidos como metálicos (Mao et al., 2021).

Una opción interesante para este proceso es el uso de materiales basados en sílice, como el SBA-15, que tiene una estructura mesoporosa hexagonal bien ordenada, gran diámetro de poro, área específica amplia y una alta estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, su acidez superficial es débil, la cual puede modificarse mediante la incorporación controlada de metales de transición. Esta modificación puede realizarse mediante el método sol-gel, siendo conveniente para reducir la lixiviación de la fase activa. Investigaciones previas han demostrado que la incorporación de metales de transición como Hf, Zr y Sn promueven la generación de sitios ácidos de Lewis en la superficie del material SBA-15 (Mao et al., 2021; Tututi-Ríos et al., 2022; Ungureanu et al., 2012).

Recientemente, se ha informado que las zeolitas Al-beta y Ti-beta son excelentes catalizadores para reacciones MPV, lo que demuestra la participación activa de los sitios ácidos de Lewis en dicho proceso. A partir de estos hallazgos, se ha propuesto que la

actividad y selectividad de los catalizadores se puede incrementar mediante la incorporación de sitios ácidos de Lewis, capaces de inducir la polarización del grupo carbonilo mientras coordina simultáneamente el alcohol y la cetona (Corma, 2003). La modificación de la SBA-15 con Hf ha revelado propiedades fisicoquímicas y morfológicas favorables, incluyendo un aumento en el área específica y el volumen de mesoporos (Osuga et al., 2022). Esta mejora estructural se atribuye a la incorporación efectiva del hafnio en la matriz de la SBA-15. Además, los sitios ácidos de Lewis generados por el Hf desempeñan un papel crucial en la activación de sustratos, favoreciendo la transferencia de hidrógeno en reacciones tipo MPV. Por ello, el Hf en la SBA-15 se ha propuesto como un candidato prometedor para catalizar dicha transformación (Y. Liu et al., 2021; Osuga et al., 2022a).

De manera complementaria, resulta pertinente explorar la incorporación de un segundo metal, como el Ni, en el material Hf-SBA-15, ya que ello permite introducir funcionalidades metálicas que influyen en la activación de los reactivos y en la direccionalidad de las rutas de reacción (Yoganandhan et al., 2023). Los sitios metálicos de Ni pueden actuar como centros activos capaces de facilitar la transferencia de hidrógeno en mecanismos tipo MPV. Esta funcionalidad metálica no solo promueve la conversión del sustrato, sino que también puede modificar la trayectoria de reacción, afectando la distribución de productos entre alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE). Por lo tanto, la incorporación de Ni en catalizadores Hf-SBA-15 se plantea como una estrategia para estudiar y modular la selectividad hacia productos específicos, aspecto que resulta de particular interés en el diseño de sistemas catalíticos con control de rutas (Besson et al., 2014; R. Wang et al., 2024).

En este sentido, diversos estudios han abordado la funcionalización de materiales SBA-15, destacando el uso de Hf por su capacidad para generar sitios ácidos de Lewis, útiles en reacciones como la acetalización y la transformación de compuestos derivados de biomasa (Udayakumar & Pandurangan, 2017; Y. Zhang et al., 2017). Asimismo, se ha reportado que catalizadores Ni/SBA-15 preparados por el método de impregnación exhiben una alta dispersión metálica y comportamiento estable en reacciones como la metanación, lo que resalta la interacción favorable entre el Ni y la estructura mesoporosa

de la SBA-15 (H. Li et al., 2015). Por otra parte, se analizó cómo el entorno estructural de metales como Zr o Hf influye directamente en el rendimiento de la reacción MPV, especialmente cuando se utilizan alcoholes como donantes de hidrógeno (Chuah et al., 2006). De forma complementaria, se propusieron materiales bifuncionales con Hf o Zr capaces de integrar funciones ácido-base sobre soportes mesoporosos, demostrando su reciclabilidad y rendimiento sostenido en transformaciones de aldehídos (Y. Liu et al., 2021). De manera general, se han reportado sistemas bifuncionales ácido-metal para reacciones tipo MPV en los que se han empleado metales como Hf, Zr, o Sn en combinación con centros metálicos activos, con el fin de inducir efectos sinérgicos sobre la conversión de reactivos y selectividad de productos. No obstante, la combinación específica de Ni soportado sobre materiales Hf-SBA-15 no ha sido reportada en el contexto de la hidrogenación por transferencia catalítica del furfural.

Por lo anteriormente expuesto, los materiales bifuncionales que combinan funciones metálicas y ácidas, como los del tipo Ni/Hf-SBA-15, presentan características estructurales que los hacen potencialmente activos en la reacción tipo MPV. En estos sistemas, los sitios ácidos de Lewis generados por el Hf pueden facilitar la polarización del enlace C=O del furfural y estabilizar intermedios de reacción, mientras que los sitios metálicos de Ni podrían permitir la activación del alcohol isopropílico y favorecen la transferencia de hidrógeno (Mao et al., 2021). Además, la presencia de Ni podría influir en las rutas de reacción predominantes y, por tanto, modificar la selectividad del proceso, permitiendo no solo la formación de FOH, sino también de productos alternativos como el IPFE. Este comportamiento depende de la naturaleza de los sitios activos del catalizador (ácidos y metálicos) y de su interacción con las moléculas de furfural e isopropanol durante la reacción. La Figura 1.1 muestra un posible mecanismo de reacción propuesto por Mao et al., 2021, para catalizadores NMA (materiales a base de Ni, Al y Mg), este mecanismo se presenta como ejemplo debido a las similitudes que este presenta con los materiales Ni/Hf-SBA-15, dada la presencia de sitios metálicos y sitios ácidos dentro del material. Es importante destacar que el mecanismo de reacción puede tener diferencias, dado que el Ni podría estar presente, no en la estructura del material, sino en la superficie de este. En el ciclo catalítico, primero, los sitios ácidos del catalizador NMA activan el 2-propanol (paso A), y luego el grupo carbonilo del FUR es adsorbido por los sitios

metálicos (M) en la superficie del catalizador (paso B). Posteriormente, la transferencia de hidrógeno ocurre a través del estado de transición de anillo de seis miembros, que se deriva del 2-propanol, el grupo carbonilo activado del FUR y los sitios metálicos en el NMA (pasos C y D). Finalmente, se forma el producto FOH con acetona (paso E).

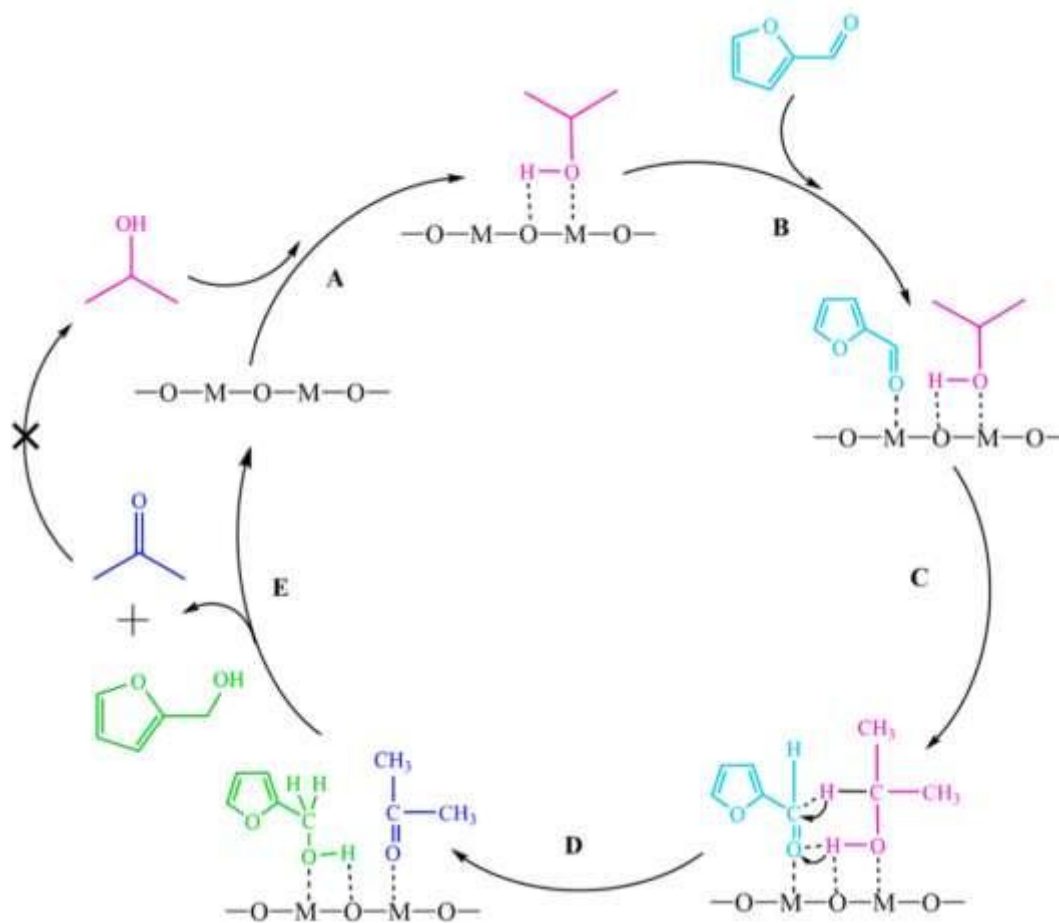


Figura 1.1. Posible mecanismo de Reacción para la Transferencia Catalítica de Hidrógeno (CTH) de Furfural (FUR) a Alcohol Furfurílico (FOH) para catalizadores a base de Ni, Al y Mg¹

¹ Imagen tomada de (Mao et al., 2021)

Por lo tanto, en este trabajo se propone estudiar la incorporación de Hf y Ni secuencialmente al material mesoporoso SBA-15, empleando el método sol-gel para la incorporación de Hf e impregnación húmeda para el Ni, con el objetivo de analizar su efecto conjunto sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de los materiales, en la conversión de FUR mediante CTH, empleando isopropanol (i-PrOH) como donante de hidrógeno. Particularmente, se busca evaluar cómo la combinación de funciones ácidas (asociadas al Hf) y metálicas (proporcionadas por el Ni) influye en la direccionalidad de las rutas de reacción y en la selectividad hacia productos de valor agregado como el FOH e IPFE.

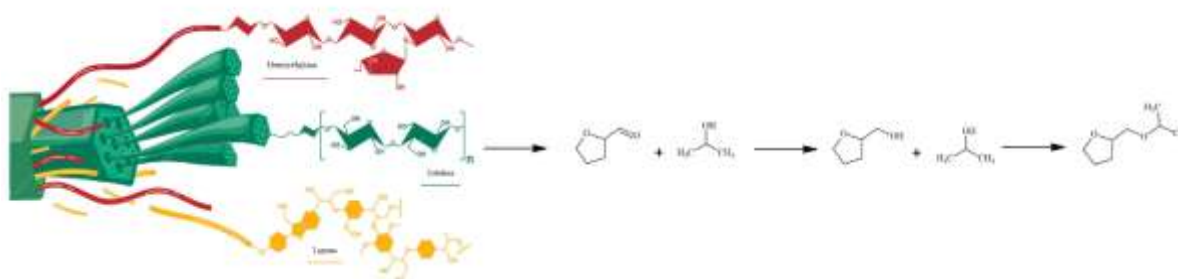


Figura 1.2. Representación esquemática de la biomasa lignocelulósica compuesta por hemicelulosa, celulosa y lignina, y su transformación hacia productos de valor agregado.

1.2. Antecedentes

Una serie de estudios han explorado la síntesis y aplicación de varios catalizadores, incluido el Hf-SBA-15. Y. Zhang et al., 2017 presentaron una nueva técnica para desarrollar catalizadores SBA-15 que poseen una doble funcionalización ácido-base. En primer lugar, se aplicaron capas de circonio en forma de monocapas sobre SBA-15, seguido por la sulfatación para crear un catalizador que contiene sitios activos con propiedades ácido-base de tipo Bronsted/Lewis. Estos materiales resultaron eficaces en la conversión de celulosa en 5-hidroximetilfurfural. Por otra parte, en estudios realizados por (Udayakumar & Pandurangan, 2017) se centraron en la síntesis del catalizador ácido de Lewis Hf/SBA-15 para la conversión de glicerol en productos químicos de valor añadido, demostrando su potencial en reacciones de acetalización. Por último Li y et al., 2019 exhibieron que el material Hf-FDCA presentó un excelente desempeño catalítico en la

conversión de FUR y HMF debido al papel cooperativo de los sitios ácidos de Lewis de Hf (Erythropel et al., 2018). Los sitios metálicos activos y los sitios ácidos de Lewis pueden colaborar de varias formas en una reacción catalítica.

La síntesis de Ni-SBA-15 se ha explorado mediante varios métodos, cada uno con sus propias ventajas. Tao et al., 2016 sintetizó con éxito Ni-SBA-15 utilizando un método de ajuste de pH, lo que dio como resultado un catalizador con alta actividad en la metanación de gas de síntesis. Entre las principales novedades de este estudio se encuentra la síntesis exitosa de materiales Ni-SBA-15 mediante el ajuste de pH con NaOH y TEOS utilizando el método sol-gel. El catalizador Ni-SBA-15 ajustado a un pH de 8 manifestó una actividad catalítica superior, estabilidad y resistencia a altas temperaturas para la producción de gas natural sintético. Además, las partículas de níquel obtenidas fueron más finas y uniformemente dispersas en comparación con los catalizadores Ni-SBA-15 preparados mediante el método de impregnación tradicional. Gómez-Reynoso (2005) utilizó un método de depositación-precipitación (D-P) para sintetizar Ni/SBA-15, dando como resultado un catalizador con alta dispersión y carga metálica. Este catalizador expuso mayor actividad en la hidrogenación de naftaleno en comparación con uno preparado usando MCM-41 como soporte. Estos estudios orientan colectivamente el potencial del Ni-SBA-15 como catalizador.

Se ha reportado que los catalizadores basados en Hf o Ni participan activamente en la síntesis de levulinato de etilo, favoreciendo tanto la conversión de los reactivos como la selectividad hacia el producto deseado. La incorporación de estos elementos introduce sitios catalíticos que facilitan las transformaciones químicas, lo que los sitúa como materiales de interés para la valorización de biomasa (Hao et al., 2022).

Por otra parte, estudios realizados por (Iroegbu & Hlangothi, 2019) destacan el uso de productos químicos derivados de biomasa agrícola renovable, en particular el FOH, en una amplia gama de aplicaciones y procesos que promueven la eco-sostenibilidad. Estas aplicaciones abarcan diversos sectores, como el energético, químico y farmacéutico; y en la industria textil, de recubrimientos y plásticos. El FOH y sus derivados poseen propiedades interesantes y se utilizan en la fabricación de combustibles para cohetes, compuestos ignífugos, recubrimientos resistentes al fuego, morteros y selladores.

1.3. Justificación

A pesar de la generación anual de más de 200 mil millones de toneladas de biomasa vegetal, su aprovechamiento sigue siendo inferior al 3 %, lo que representa una oportunidad desaprovechada para avanzar hacia procesos menos dependientes de recursos fósiles (Iroegbu & Hlangothi, 2019). La biomasa lignocelulósica, especialmente la no destinada al consumo humano, constituye una alternativa viable para obtener productos químicos de alto valor como el FOH o éteres alquil furfurílicos, ampliamente utilizados en industrias como la farmacéutica, de adhesivos, resinas y como intermediario en síntesis orgánica. Su obtención a partir de biomasa ofrece una vía más sostenible frente a los derivados del petróleo.

La conversión de FUR en FOH mediante hidrogenación catalítica requiere catalizadores sólidos que combinen actividad, selectividad y accesibilidad económica. En este contexto, el SBA-15 se posiciona como un soporte versátil gracias a su estructura mesoporosa ordenada y acidez modulable mediante la incorporación de metales de transición. La incorporación de Hf genera sitios ácidos de Lewis, mientras que el Ni introduce centros metálicos activos, conformando un sistema bifuncional con potencial en la CTH utilizando i-Pr-OH como donante de hidrógeno.

En estos sistemas, los sitios ácidos favorecen la activación del grupo carbonilo del furfural, y los metálicos del Ni promueven la transferencia de hidruro, modulando así las rutas de reacción y la selectividad hacia productos como FOH o IPFE. La combinación simultánea de Hf y Ni en SBA-15 mediante métodos complementarios representa un enfoque no reportado previamente, con implicaciones importantes para el desarrollo de catalizadores bifuncionales aplicables a reacciones acopladas como CTH y eterificación. Evaluar estos sistemas podría aportar información valiosa sobre el control de la selectividad y contribuir al diseño de procesos catalíticos más sostenibles, alineados con los principios de la química verde.

Evaluar cómo la incorporación de diferentes contenidos de Ni (% peso) en catalizadores Hf-SBA-15, preparados con relaciones molares Si/Hf de 20 y 40, influye en sus propiedades fisicoquímicas y en su desempeño catalítico, en términos de actividad, selectividad, durante la conversión de furfural mediante CTH, empleando isopropanol como donante de hidrógeno, con el fin de generar productos de valor agregado como el FOH e IPFE.

1.4. Hipótesis

La incorporación secuencial de níquel en materiales Hf-SBA-15 generará sitios metálicos adicionales que, en conjunto con los sitios ácidos proporcionados por el Hf, influirán en la conversión de furfural mediante CTH, modulando las rutas de reacción y favoreciendo selectivamente la formación de productos de alto valor como el FOH e IPFE.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Desarrollar materiales catalíticos bifuncionales mediante la incorporación secuencial de níquel en materiales Hf-SBA-15, con el objetivo de generar sitios activos ácidos (Hf) y metálicos (Ni) que promuevan la conversión de furfural mediante CTH, y evaluar su capacidad para modular las rutas de reacción, favoreciendo selectivamente la formación de productos de alto valor como FOH y el IPFE.

1.6.2. Objetivos particulares

1. Establecer rutas de síntesis para obtener materiales SBA-15 modificados con Hf mediante el método sol-gel in situ, con relaciones molares Si/Hf de 20 y 40, y la posterior incorporación de Ni por impregnación húmeda incipiente, considerando las condiciones experimentales necesarias para la obtención de los sistemas monofuncionales (Hf-SBA-15, Ni/SBA-15) y bifuncionales (Ni(x%)/Hf-SBA-15).
2. Evaluar el efecto de las relaciones molares Si/Hf=20 y Si/Hf=40 así como la incorporación de Ni de los materiales Ni/Hf-SBA-15 (donde el Ni se encuentra presente en 0, 1.5 y 2.5 % peso) sobre sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas en

la conversión de FUR hacia alcohol furfurílico a través de CTH empleando i-Pr-OH como donante de hidrógeno.

3. Caracterizar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados mediante distintas técnicas instrumentales, con el propósito de evaluar:
 - La estructura mesoporosa ordenada, mediante difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXRD) y ángulo normal (XRD).
 - El contenido de hafnio y níquel mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
 - Las propiedades texturales, como área específica, volumen de poro y distribución de tamaños, mediante fisisorción de nitrógeno (BET).
 - La morfología superficial de los materiales, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
 - La acidez superficial, mediante desorción programada de temperatura con amoníaco (TPD-NH₃).
 - El tipo de coordinación electrónica de especies metálicas (Hf y Ni), mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).
4. Establecer un modelo cinético simplificado que represente la distribución de reactivos y productos que participan en la conversión de furfural, con el fin de describir cuantitativamente el comportamiento de los catalizadores y analizar la influencia de su composición en la modulación de las rutas de reacción hacia FOH e IPFE.

2. Marco Teórico

2.1. Biomasa

La biomasa es una fuente de energía renovable que puede ser naturalmente regenerada, lo que significa que es inagotable. Se trata de los compuestos orgánicos presentes en la biosfera, incluyendo los océanos y mares, así como la materia vegetal y animal, capaz de almacenar energía solar en forma de energía química. La lignocelulosa es un biopolímero que se compone de celulosa (30-50% de la masa seca lignocelulósica total) y hemicelulosa (20-40% de la masa seca total), que a su vez están formados por azúcares C6 y C5 como glucosa, xilosa y amilosa, unidos por lignina polifenólica, que constituye el 15-25% restante de la biomasa seca y proporciona rigidez a las plantas y árboles (Wilson & Lee, 2016). En la Figura 2.1 se muestra un diagrama simplificado de la composición de la biomasa lignocelulósica.

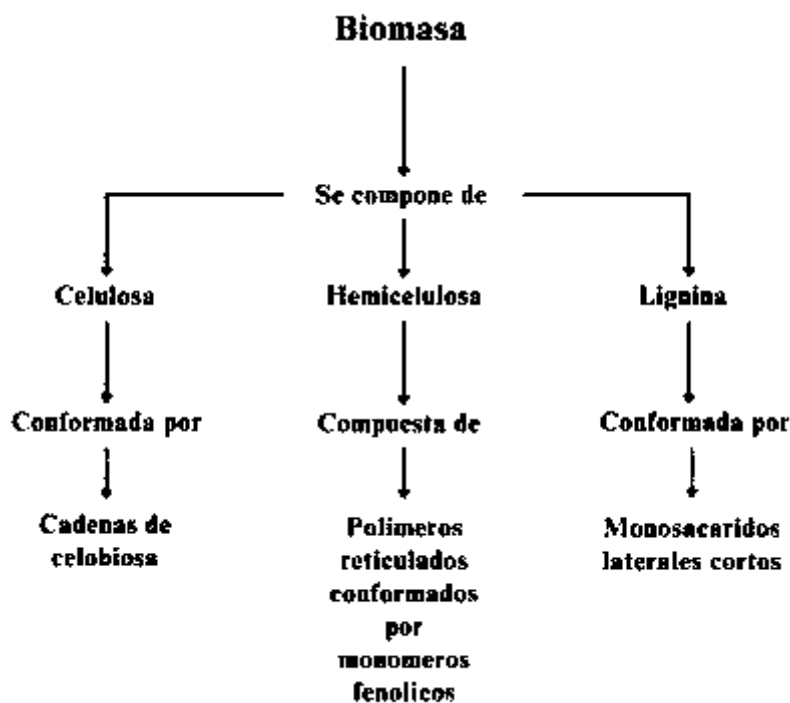


Figura 2.1. Conformación de la Biomasa lignocelulósica

2.1.1. Composición química de la biomasa

La celulosa es un polímero lineal compuesto por unidades de β -D-glucopiranosas unidas entre sí mediante enlaces 1-4 glicosídicos de manera covalente (Lester et al., 2018). La Figura 2.2 muestra la estructura de la celulosa.

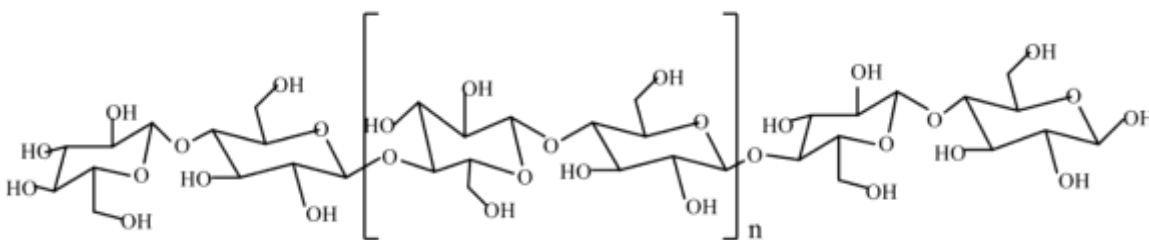


Figura 2.2. Estructura química de la celulosa

La lignina, es el tercer polímero más prevalente en la naturaleza, exhibe una estructura molecular compleja y extensa que alberga polímeros fenólicos entrelazados, como se ilustra en la Figura 2.3. Su distribución se localiza en las paredes celulares de las plantas, otorgándoles una resistencia rígida e impermeable frente a las amenazas microbianas y el estrés oxidativo. Presente en la pared celular primaria, la lignina desempeña un papel crucial al proporcionar soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra los ataques microbianos (Bajpai, 2016). Los monómeros constituyentes de la lignina incluyen tres alcoholes fenilpropiónicos distintos:

- Alcohol coniferílico (propanol guaiacílico)
- Alcohol cumarílico (propanol p-hidroxifenílico)
- Alcohol sinapílico (alcohol siríngico).

Es un componente principal en menor proporción dentro de la biomasa, además de ser un compuesto complejo de alto peso molecular. Su estructura (Figura 2.3) está

compuesta por polímeros entrelazados de monómeros fenólicos (Lester et al., 2018). En la biomasa derivada de especies de madera coníferas, representa entre el 25% y el 33% de su peso, mientras que en especies de madera frondosas varía entre el 18% y el 34% (Romanelli et al., 2016). A diferencia de la celulosa o las proteínas, la lignina no tiene una estructura definida predecible debido a la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales.

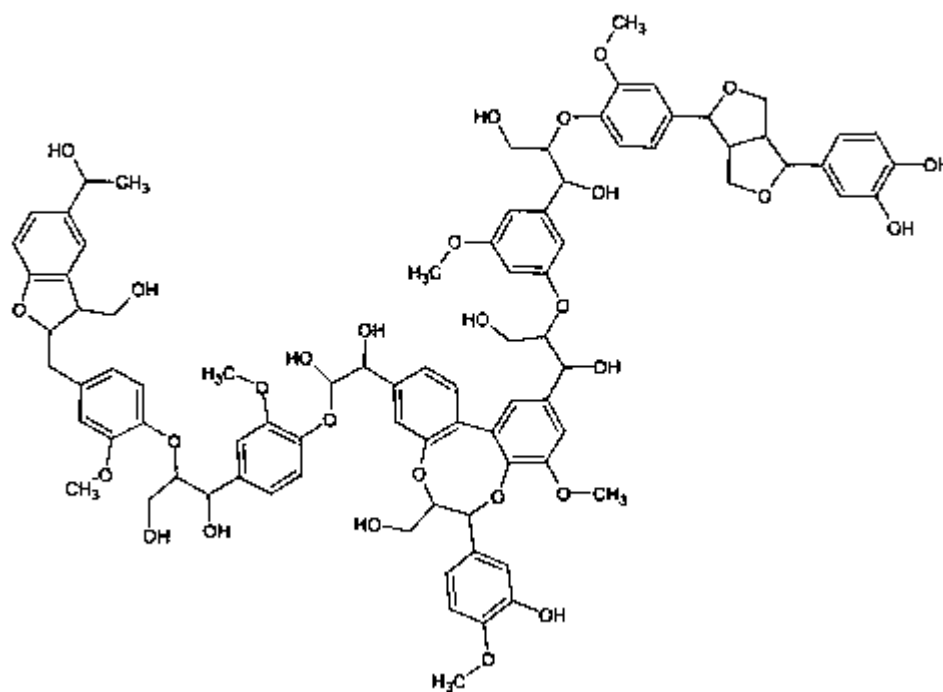


Figura 2.3. Estructura química de la Lignina ²

Por otra parte, la hemicelulosa se caracteriza como un heteropolímero con una estructura amorfa y aleatoria, que es menos fuerte en comparación con la celulosa. A diferencia de la glucosa presente en el almidón y la celulosa, la hemicelulosa contiene múltiples unidades de azúcar. Los diversos polímeros de hemicelulosa incluyen xilano, glucoronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano (Delbecq et al., 2018;

² Imagen tomada y modificada de (Bajpai, 2016)

Vermeris, 2008). En la biomasa de pajas de cereales como el arroz y el trigo, la hemicelulosa representa entre el 30% y el 40% de su peso (Romanelli, Ruiz y Pasquale, 2015). A continuación, se presentan algunas de las estructuras que conforman la hemicelulosa en las Figuras 2.4 y 2.5.

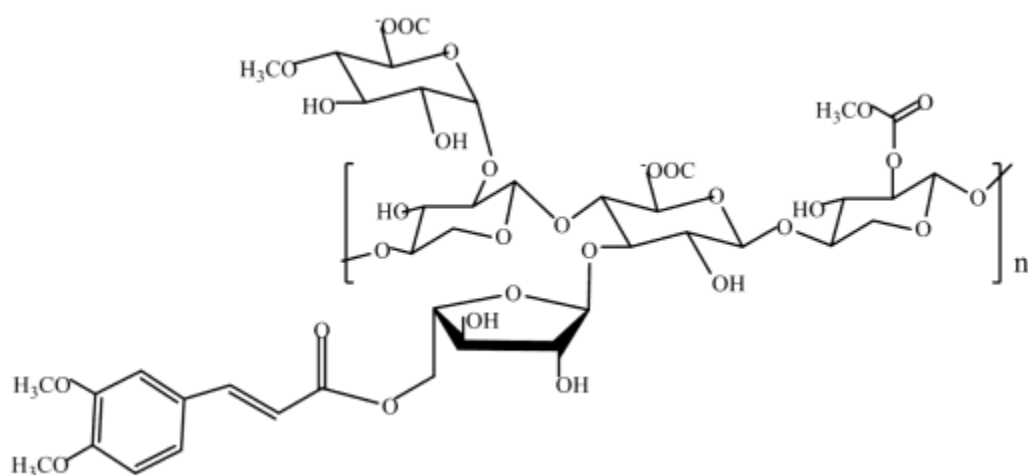


Figura 2.4. Estructura química del Xilano

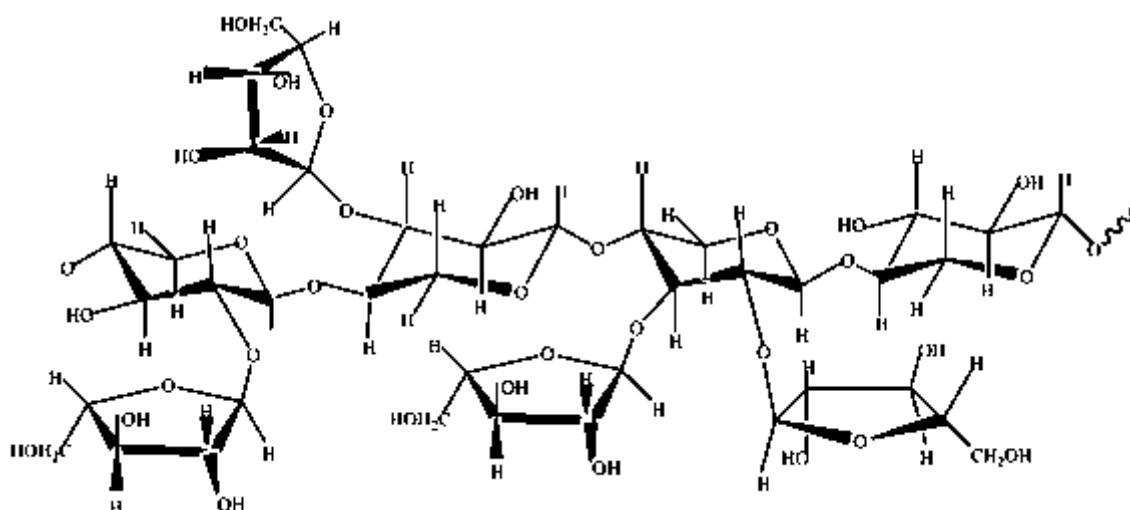


Figura 2.5. Estructura química del arabinoxilano

2.1.2. Derivados de la Biomasa

De los componentes derivados de la biomasa, los hidratos de carbono destacan debido a su abundancia, representando aproximadamente el 80% de toda la materia orgánica presente. Estos carbohidratos se encuentran en los tres principales grupos de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina (Romanelli et al., 2016). Un compuesto importante obtenido de fuentes naturales es la glucosa, la cual se obtiene a través de una ruta enzimática a partir de la celulosa, almidón, sacarosa o lactosa. Además, a partir de la biomasa se pueden sintetizar compuestos químicos conocidos como puentes de construcción, que posteriormente pueden transformarse en componentes intermedios y otros productos de alto valor agregado. Entre estos compuestos se encuentran el ácido láctico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido 2-5-furandicarboxílico, ácido levulínico, 3-hidroxibutirolactona, glicerol, γ -valerolactona, sorbitol y xilitol (Romanelli et al., 2016). La deshidratación térmica de las pentosas y hexosas en medio ácido resulta en la obtención de FFR, 5-HMF y ALV, como se muestra en la Figura 2.6.

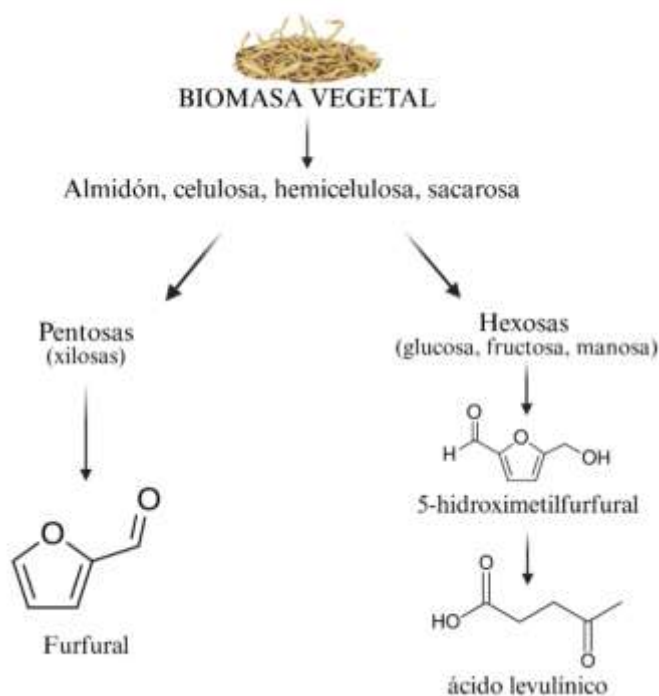


Figura 2.6. Derivados de las pentosas y hexosas³

³ Imagen tomada y modificada de: (Romanelli et al., 2016)

En los procesos de valorización de la biomasa, se están explorando nuevas vías para obtener sus derivados utilizando diferentes metodologías que involucran catálisis homogénea o heterogénea. Se emplean diversos compuestos como catalizadores, ácidos orgánicos, sales, metales, nanopartículas y otros, con el objetivo de mejorar y optimizar estas transformaciones.

2.2. Furfural

El FUR es uno de los compuestos químicos básicos que se puede utilizar como reactivo inicial para producir otros productos de alto valor agregado, y se puede obtener a partir de diversos residuos lignocelulósicos, como los provenientes de actividades agrícolas. Es un aceite brillante e incoloro que, al estar expuesto al oxígeno del aire, sufre una oxidación que cambia su color. La producción de algunos derivados importantes del FUR, como el FOH y el alcohol tetrahidrofurfurílico, es de gran interés, ya que pueden utilizarse en varias aplicaciones. Por lo tanto, la producción de FUR ha recibido mucha atención en los últimos años (Machado et al., 2016).

Una de las principales ventajas de la biomasa lignocelulósica como materia prima en la generación de furfural es el hecho de que estas fuentes son renovables. Estas biomásas, como la mazorca de maíz, el bagazo de caña de azúcar, la cáscara de arroz y el salvado de trigo, son las principales fuentes utilizadas para obtener FUR, considerando que son ricas en hemicelulosas y están disponibles en grandes cantidades de forma regular. El bagazo de caña de azúcar y la mazorca de maíz son los dos materiales más utilizados para la producción de FUR, siendo responsables de más del 98% de todo el FUR producido. Estas materias primas forman parte de un proceso productivo sostenible, tienen una gran disponibilidad en la naturaleza y su uso no perjudica el medio ambiente, lo cual es de considerable importancia en el mundo contemporáneo.

2.2.1. *Propiedades fisicoquímicas del furfural*

El FUR, cuya estructura molecular se muestra en la Figura 2.7, es un compuesto químico similar al 5-hidroximetilfurfural, derivado del furano. Se trata de un aldehído heterocíclico y aromático con la fórmula molecular $C_5H_4O_2$, también conocido como 2-furancarboxialdehído, furaldehído, 2-furanaldehído, fural y furfuraldehído (Yan et al., 2014). En la Tabla 1 se presentan algunas de las características físicas del FUR. Debido a estas propiedades, el FUR se utiliza como un excelente extractante selectivo, que puede remover compuestos aromáticos de los aceites lubricantes para mejorar la relación entre viscosidad y temperatura, así como en la eliminación de aromáticos del diésel para mejorar sus propiedades de ignición. Además, se utiliza en la reticulación de polímeros y como fungicida.

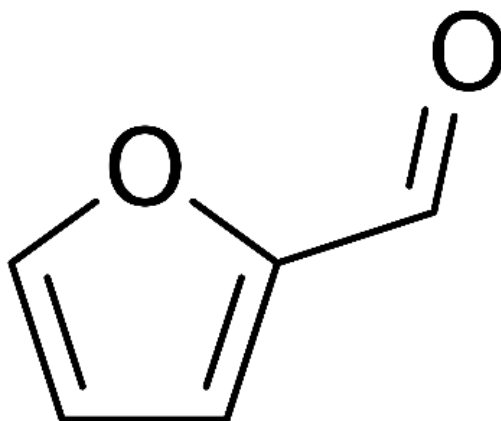


Figura 2.7. Estructura química del furfural

Tabla 2.1. Propiedades físicas del furfural⁴.

Propiedades físicas del Furfural	
Peso molecular	96.8
Punto de ebullición (°C)	161.7
Punto de fusión (°C)	36.5
Densidad a 25 °C	1.16
Presión crítica (MPa)	5.502
Temperatura crítica (°C)	397
Solubilidad en agua a 25 °C (% peso)	8.3
Viscosidad a 25 °C (mPa/s)	1.49
Entalpía de vaporización (kJ/mol)	42.8
Constante dieléctrica 20 °C	41.9
Entalpía de combustión a 25 °C (kJ/mol)	234.4
Entalpía de formación (kJ/mol)	151
Tensión superficial 29.9 °C (mN/m)	40.7
Temperatura de autoignición (°C)	315

El FUR tiene dos grupos funcionales importantes, un aldehído (CHO) y un sistema conjugado (C=C-C=C), lo que lo convierte en un compuesto versátil para muchas aplicaciones (Figura 2.8). El grupo aldehído del FUR puede someterse a diferentes tipos de reacciones como acetilación, acilación, condensación aldólica, reducción a alcoholes, aminación reductiva a aminas, descarboxilación, oxidación a ácidos carboxílicos y reacciones de Grignard. Por su parte, el sistema de anillo furano (C=C-C=C) puede someterse a alquilación, hidrogenación, oxidación, halogenación, reacciones de apertura del anillo y nitración. Los principales derivados del FUR y sus aplicaciones se muestran en la Tabla 2.2.

⁴ (Yan et al., 2014)

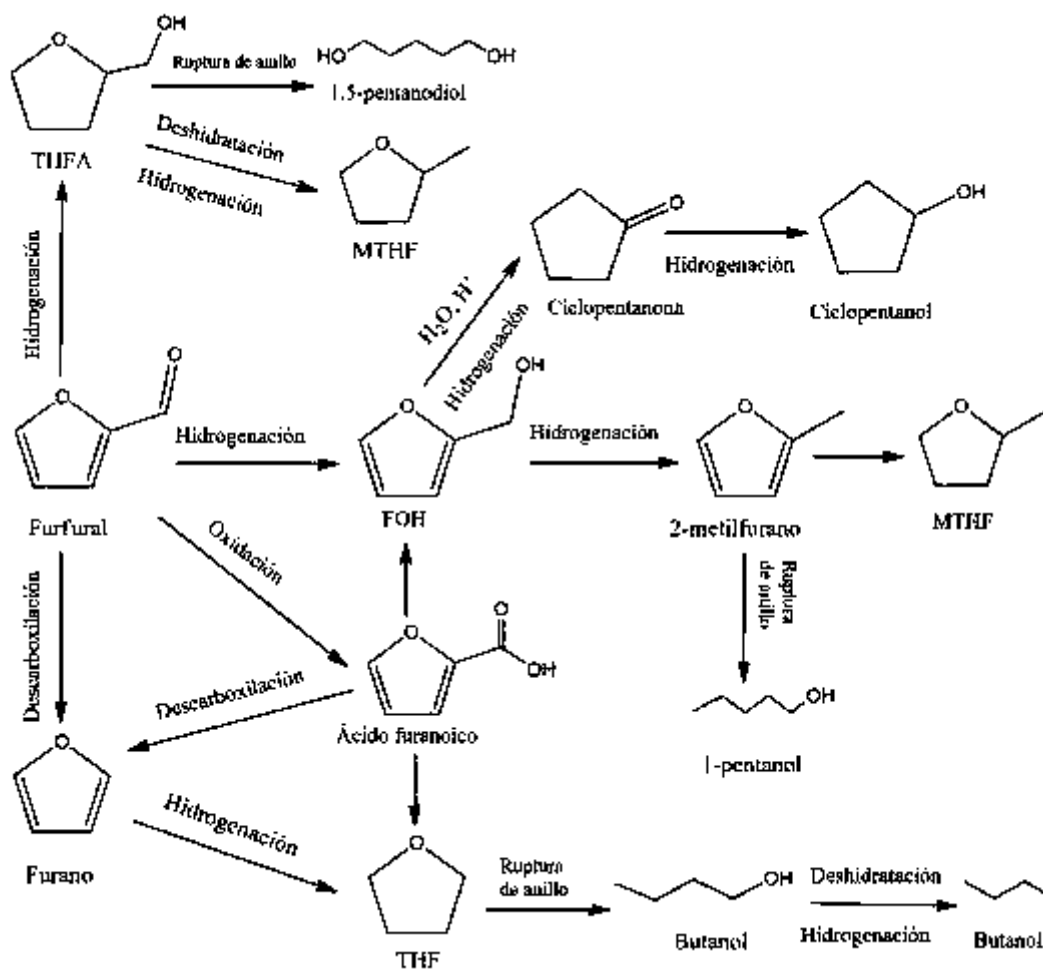


Figura 2.8. Conversión del furfural en productos químicos de alto valor agregado ⁵

⁵ Imagen tomada y modificada de (Yan et al., 2014)

Tabla 2.2. Principales derivados del furfural

Derivados	Producción	Uso
Alcohol furfurílico	Hidrogenación catalítica del furfural	Producción de resinas, intermediario de fragancias y vitamina C
Furano	Descarbonilación catalítica del furfural	Producción de tetrahydrofurano
2-metilfurano	Descarbonilación de furfural y 5-metilfurfural	Solvente y monómero
Tetrahydrofurano	Hidrogenación de furfural	Solvente industrial, fabricación de polímeros, adhesivos y productos farmacéuticos
Furfurilamina	Aminación reductiva de furfural	Producción de sustancias con aplicaciones farmacológicas y pesticidas
Acido 2-furoico	Oxidación de furfural	Síntesis de medicamentos y perfumes
Ácido levulinico	Hidrólisis ácida del alcohol furfurílico, hidrólisis del éster succinato de acetilo	Producción de ácido succínico y ácido aminolevulínico
Ácido succínico	Fermentación alcohólica	Aplicaciones alimenticias y síntesis de productos farmacéuticos

2.3. Alcohol furfurílico

El FOH es el producto más común obtenido a través de la hidrogenación del FUR. Se estima que alrededor del 60% del FUR producido a nivel global se convierte en FOH. Su principal aplicación se encuentra en la fabricación de resinas para fundición, que se componen de polímeros reticulados de FOH junto con otros productos como FUR, formaldehído, compuestos fenólicos y urea. Estas resinas presentan propiedades químicas, térmicas y mecánicas excelentes, y son resistentes a la corrosión y a la acción de los disolventes. El FOH también es utilizado en la fabricación de plástico reforzados con fibra de furano, especialmente en aplicaciones de tuberías, debido a sus propiedades anticorrosivas. Además, se recomienda su uso en procesos químicos de alto rendimiento que involucren compuestos aromáticos clorados y disolventes orgánicos oxigenados (Yan et al., 2014).

El FOH es un líquido incoloro o amarillo pálido, sin embargo, al estar expuesto a la luz solar y al aire durante mucho tiempo, se vuelve marrón a rojo oscuro. Tiene un ligero olor característico y forma fácilmente un azeótropo con agua a presión atmosférica (80% en peso de agua, punto de ebullición 98.5° C). Presenta una buena solubilidad en muchos disolventes orgánicos como tetrahidrofurano, cloroformo, éter, acetona y dimetilformamida, y se congela a -14.63° C a una presión de 1 atm, y hierve a 170° C, sus propiedades físicas se enlistan en la Tabla 2.3. La estructura química del FOH se muestra en la Figura 2.9.

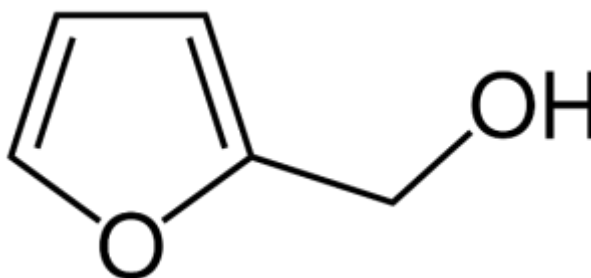


Figura 2.9. Estructura química del alcohol furfurílico

Tabla 2.3. Propiedades físicas del alcohol furfurílico

Propiedades físicas del alcohol furfurílico	
Peso molecular	98.1
Punto de ebullición (°C)	170
Punto de fusión (°C)	-31
Densidad a 25 °C	1.13
Temperatura de inflamación (°C)	75
Presión de vapor a 20 °C (Pa)	55
Solubilidad en agua	Fácilmente soluble
Viscosidad a 25 °C (mm ² /s)	4.09
Temperatura de autoignición (°C)	390

2.3.1. Naturaleza química del FOH

FOH es un miembro predominante de la familia heterocíclica del furano. Se clasifica como un alcohol primario (1°) debido a las características típicas de tener un átomo de carbono unido a un átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo. Aunque el FOH muestra el comportamiento químico de los alcoholes primarios, exhibe características químicas atípicas al reaccionar fácilmente con ácidos fuertes para formar un material resinoso complejo (Choura et al., 1996; Iroegbu & Hlangothi, 2019).

El FOH es un compuesto químico altamente reactivo; esta característica se atribuye a la discriminación regiospecífica contra el carbono C2 y/o C5 debido a la naturaleza altamente dienofílica del sistema furánico en comparación con sus series homólogas bien conocidas, como el tiofeno y el pirrol, como se muestra en la Figura 2.10. Esta naturaleza diénica predominante del anillo furánico es responsable de la peculiar reactividad química atípica del FOH, un compuesto que contiene furano y que está fuertemente influenciado por su resonancia de orbitales moleculares. Esto hace posible que ocurran reacciones de sustitución regioselectivas en las posiciones de carbono C2 y/o C5 cuando no están sustituidas, lo que sugiere que la estructura I en la Figura 2.11 es la estructura de resonancia dominante (Iroegbu & Hlangothi, 2019).

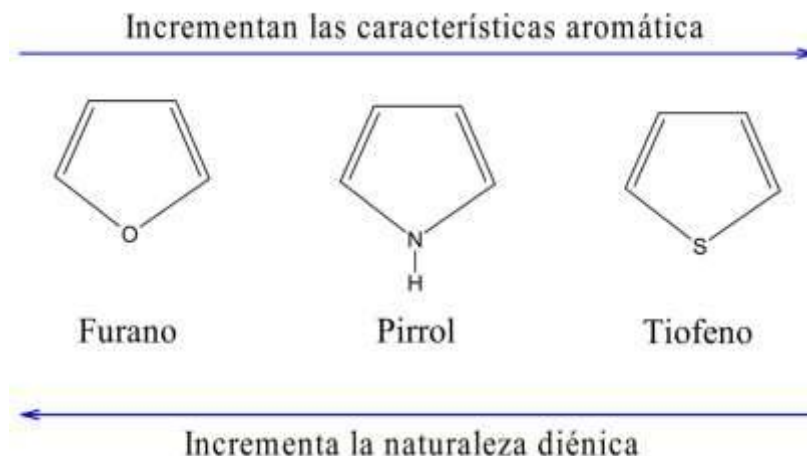


Figura 2.10. Aumento de la naturaleza dienofílica del furano en comparación con su serie homóloga bien conocida: pirrol y tiofeno

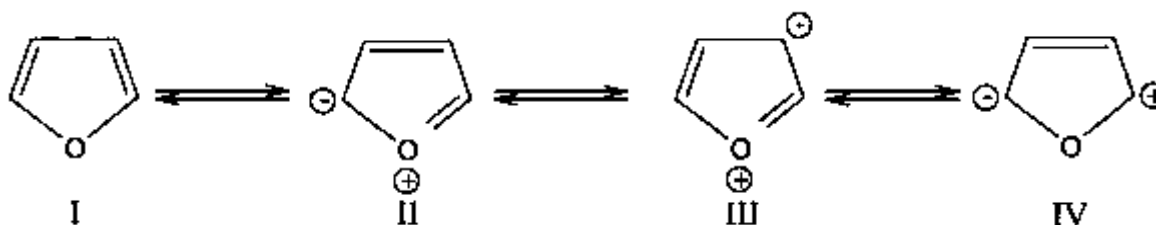


Figura 2.11. Estructuras de resonancia de los orbitales moleculares que contribuyen al furano heterocíclico.

Debido a la creciente demanda de productos químicos y materiales ecológicamente sostenibles, FOH derivado de biomasa lignocelulósica no comestible ha demostrado un potencial cada vez mayor como una alternativa favorable a los productos químicos y materiales derivados de combustibles fósiles en diversas aplicaciones industriales y de materiales. El FOH juega un papel importante al presentar amplias oportunidades que los productos químicos derivados de residuos agrícolas lignocelulósicos no comestibles pueden ofrecer a la humanidad. Su química intrigante y su capacidad de reaccionar con otros compuestos permiten a los científicos y tecnólogos modificar, adaptar y transformar el FOH en materiales y productos químicos con propiedades interesantes.

2.4. Hidrogenación vía transferencia catalítica

La hidrogenación es una transformación fundamental en la síntesis orgánica con amplias aplicaciones industriales, desde la generación de productos químicos finos hasta la síntesis de fármacos. En este contexto, existen dos estrategias principales utilizadas: la hidrogenación directa con gas de hidrógeno (H_2) a presión y la hidrogenación por transferencia catalítica (CTH). La hidrogenación por transferencia se refiere a la adición de hidrógeno a una molécula utilizando una fuente de hidrógeno que no es el gas H_2 , como se muestra en la Figura 2.12, lo que la convierte en un método conveniente y poderoso para obtener una variedad de compuestos hidrogenados (Brieger & Nestrick, 1974).

Recientemente, la CTH ha captado la atención de la investigación científica en el campo de la hidrogenación. Esto se debe a varias razones destacadas. En primer lugar, el método de CTH no requiere el uso de gas H_2 a presión, lo cual puede ser peligroso, ni configuraciones experimentales complicadas. En cambio, se utilizan donantes de hidrógeno alternativos que son fácilmente disponibles, económicos y fáciles de manejar. Esto hace que la CTH sea más segura y práctica en comparación con la hidrogenación directa (Brieger & Nestrick, 1974).

Otra ventaja importante de la CTH es la posibilidad de reciclar el principal subproducto generado durante la reacción. Esto significa que se pueden recuperar y reutilizar los compuestos no utilizados, lo que contribuye a una mayor eficiencia en el proceso de hidrogenación y a una reducción de residuos. Además, los catalizadores utilizados en la CTH suelen ser fácilmente accesibles y no sensibles. Esto significa que se dispone de una amplia gama de opciones para los catalizadores, lo que facilita su aplicación en diferentes condiciones y su adaptación a diversas reacciones químicas. La disponibilidad y la robustez de los catalizadores son aspectos clave que contribuyen al atractivo de la CTH como método versátil en la síntesis orgánica (D. Wang & Astruc, 2015).

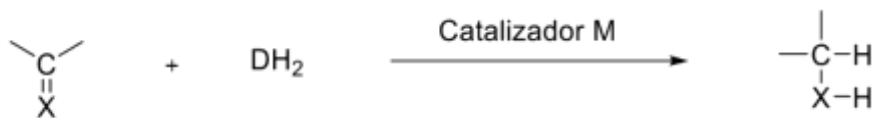


Figura 2.12. Reacción de hidrogenación por transferencia catalítica

2.5. Aspectos cinéticos, termodinámicos y rutas de reacción en la conversión de furfural.

2.5.1. Rutas de reacción del furfural sobre catalizadores ácidos y bifuncionales

La conversión catalítica de FUR a productos de valor agregado como FOH, IPFE, 2-metilfurano (2-MF) o levulinatos, puede seguir múltiples rutas dependiendo del tipo y la naturaleza ácido-base y/o metálica del catalizador. Diversos estudios han mostrado que la presencia de centros ácidos, ya sean de Lewis o Brønsted, así como de funciones metálicas, influye significativamente en las transformaciones predominantes de esta molécula plataforma. En sistemas mesoporosos como Zr-SBA-15 o Hf-SBA-15, se ha reportado que los centros ácidos de Lewis presentes en las especies Zr^{4+} y Hf^{4+} son activos en la reducción de FUR a FOH vía CTH, comúnmente mediante un mecanismo tipo Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV). Este mecanismo involucra un ciclo de seis miembros donde el donador de hidrógeno (generalmente un alcohol secundario como el isopropanol) transfiere un hidruro al grupo carbonilo del FUR en presencia de un centro metálico coordinado a ambos reactivos (Iglesias et al., 2015; Y. Liu et al., 2021). Sin embargo, la presencia de sitios Brønsted en el sistema puede favorecer rutas de transformación alternas. En particular, el FOH, una vez formado, puede sufrir una reacción de eterificación con el alcohol presente, generando compuestos como el IPFE. Este comportamiento ha sido documentado en sistemas con alta acidez de Brønsted, como es el caso de montmorillonita K10, que mostró elevada conversión de FOH a éteres alquílicos con buenos rendimientos a temperaturas relativamente bajas (Yamanaka et al., 2024). Aunque estos resultados fueron obtenidos sobre arcillas y no sobre materiales mesoporosos tipo SBA-15, refuerzan la relevancia del tipo de acidez superficial en la orientación de la ruta de reacción.

Por otro lado, en catalizadores que integran tanto sitios metálicos como centros ácidos, por ejemplo, sistemas bifuncionales tipo Ni-Zr/SBA-15 se ha observado que pueden coexistir reacciones de hidrogenación, eterificación e incluso de desoxigenación parcial, dependiendo de las condiciones de reacción y de la proporción relativa de sitios activos (Y. Liu et al., 2021; R. Wang et al., 2024). En estos materiales, el papel del Ni puede estar asociado a la activación de i-Pr-OH, al facilitar la deshidrogenación a acetona, mientras que los centros Zr^{4+} estructurales coordinan al FUR para favorecer la transferencia de hidruro. A partir de los estudios revisados, se puede representar un esquema general de rutas en la conversión de FUR

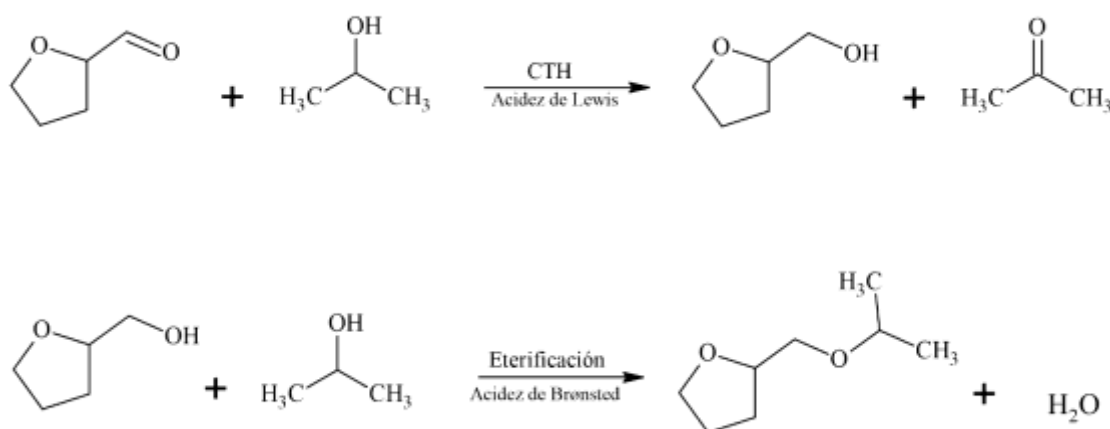


Figura 2.13. Esquema de las rutas de conversión del furfural (FUR) en presencia de isopropanol como donador de hidrógeno.

Formación de compuestos poliméricos (e.g., huminas): en presencia de acidez fuerte y temperaturas elevadas.

En resumen, la ruta predominante de conversión de FUR está estrechamente vinculada con la funcionalidad catalítica presente en el material. Los sistemas con acidez predominantemente de Lewis, como Zr/Hf-SBA-15, han demostrado ser selectivos hacia FOH bajo condiciones suaves (Y. Liu et al., 2021; Mao et al., 2021), mientras que aquellos con mayor proporción de sitios Brønsted o funcionalidad bifuncional presentan mayor

propensión a generar derivados como IPFE (Yamanaka et al., 2024; Yamanaka & Shimazu, 2022). Aunque las comparaciones deben hacerse con cautela, estos resultados ofrecen una base sólida para entender las diferencias observadas en sistemas catalíticos estructuralmente similares.

2.5.2. Participación de sitios de Lewis y Brønsted en la modulación de rutas de reacción

En la conversión catalítica del FUR, el tipo de acidez presente en la superficie del catalizador tiene un impacto directo sobre la ruta de reacción preferida, y, por tanto, sobre la selectividad hacia productos como FOH, IPFE o derivados oxigenados más profundos como γ -valerolactona (GVL). En particular, los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted desempeñan roles diferenciados que pueden ser aprovechados estratégicamente mediante el diseño de materiales con funcionalidad específica.

Diversos estudios han demostrado que la acidez de Lewis, provista típicamente por centros metálicos como Zr^{4+} o Hf^{4+} coordinados en estructuras mesoporosas, es determinante para la activación del grupo carbonilo del FUR y facilita su conversión a FOH a través de un mecanismo CTH tipo MPV (Iglesias et al., 2015; Y. Liu et al., 2021). En este mecanismo, el centro de Lewis coordina tanto al FUR como al alcohol secundario (ej., $i\text{-Pr-OH}$), estabilizando el estado de transición y promoviendo la transferencia del hidruro desde el alcohol hacia el carbono carbonílico. La eficiencia de esta ruta se ha asociado con una adecuada accesibilidad a los sitios de Lewis y con su integración estructural en soportes mesoporosos, como en materiales tipo Hf-SBA-15.

En contraste, la acidez de Brønsted favorece reacciones que requieren protonación de especies oxigenadas, como es el caso de la eterificación del FOH con alcoholes para formar éteres como el IPFE. En este contexto, estudios demostraron que la montmorillonita K10, una arcilla rica en sitios Brønsted, permitió obtener altos rendimientos de éteres alquílicos bajo condiciones moderadas de temperatura y presión (Yamanaka et al., 2024). Aunque estos resultados fueron obtenidos sobre arcillas y no sobre materiales mesoporosos tipo SBA-15, refuerzan la relevancia del tipo de acidez superficial en la modulación en las rutas de reacción.

La coexistencia de ambos tipos de acidez en sistemas bifuncionales puede resultar en un comportamiento competitivo o complementario. Liu et al. (2021) reportaron que materiales bifuncionales basados en Zr y Hf exhibieron reactividad hacia diferentes productos dependiendo de la naturaleza del sitio activo. En particular, se ha señalado que los centros de Lewis contribuyen a la reacción tipo MPV para la obtención de FOH, mientras que otros estudios han asociado la presencia de acidez Brønsted con reacciones de eterificación como la formación de IPFE (Yamanaka et al., 2024). Aunque no se establece una correlación directa en dichos estudios sobre la proporción de sitios Brønsted y Lewis y la selectividad global, la evidencia conjunta sugiere que el ajuste de la acidez superficial podría modular las rutas predominantes en sistemas catalíticos bifuncionales.

Por otra parte, aunque en los sistemas aquí discutidos no se reportó formación significativa de GVL, se ha documentado que, en catalizadores ácidos más fuertes, especialmente en presencia de hidrógeno o tiempos de residencia largos, es posible la conversión de FUR o FOH hacia este tipo de compuestos oxigenados más estables (Liu et al., 2021).

En conjunto, la evidencia sugiere que:

- Los **sitios de Lewis** promueven rutas de hidrogenación ($\text{FUR} \rightarrow \text{FOH}$),
- Los **sitios de Brønsted** facilitan rutas de eterificación ($\text{FOH} \rightarrow \text{IPFE}$),
- La **combinación controlada** de ambos puede modular la distribución de productos deseados.

Por lo tanto, la selectividad en la conversión de FUR puede entenderse como el resultado de la competencia entre rutas dependientes de acidez de Lewis y Brønsted, siendo el balance de estos sitios una variable crítica en el diseño de catalizadores con desempeño selectivo.

2.5.3. Modelos cinéticos aplicados en la reacción de CTH

El estudio cinético de la conversión de FUR mediante CTH permite identificar rutas dominantes, estimar parámetros relevantes y comprender cómo influye la funcionalidad catalítica en el comportamiento global del sistema. Aunque en la literatura relacionada con catalizadores mesoporosos tipo SBA-15 modificados con Hf o Ni los estudios cinéticos

son escasos, existen antecedentes útiles en sistemas catalíticos análogos que ofrecen bases comparativas valiosas.

Uno de los estudios más representativos en este contexto es el de Mao et al. (2021), quienes emplearon catalizadores bifuncionales compuestos por Ni, Mg y Al (NiMgAl o NMA) para llevar a cabo la reacción de CTH del FUR con i-Pr-OH como donador de hidrógeno. A pesar de que este sistema no contiene Hf ni soportes mesoporosos ordenados como SBA-15, los autores realizaron un análisis cinético detallado, midiendo la conversión de FUR a diferentes temperaturas y determinando las constantes de velocidad aparentes para la formación de FOH. A partir de estos datos construyeron una gráfica de Arrhenius que permitió calcular una energía de activación. Este estudio permitió cuantificar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción y representa un parámetro cinético relevante para la evaluación comparativa entre diferentes sistemas catalíticos.

Por otra parte, en sistemas mesoporosos funcionalizados con Zr, Iglesias et al. (2015) reportaron la formación de éteres de furfurilo, incluyendo el IPFE, como productos secundarios en la conversión de FUR con i-pr-OH. En su estudio con catalizadores Zr-SBA-15, observaron que el FOH, producto primario de la reacción tipo MPV, puede sufrir una reacción de eterificación con el i-Pr-OH en presencia de sitios ácidos de Lewis. Aunque el trabajo no proporciona parámetros cinéticos formales, estos hallazgos refuerzan la existencia de rutas consecutivas del tipo:

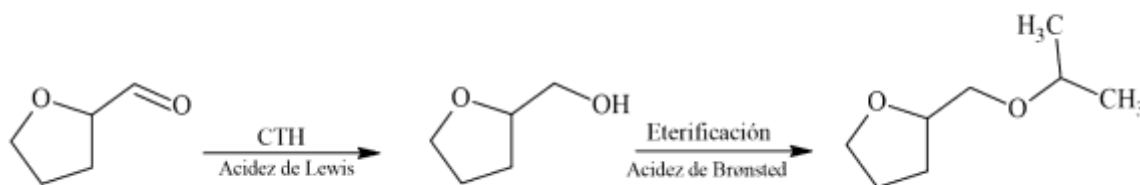


Figura 2.14. Mecanismo secuencial propuesto para la conversión de furfural (FUR) a (propan-2-iloximetil)furano (IPFE).

Estos antecedentes permiten establecer la plausibilidad de modelos de reacción por rutas consecutivas, donde la formación o consumo de FOH depende del tipo y densidad de sitios

activos, así como de condiciones operativas. Además, las observaciones coinciden en que una mayor temperatura puede favorecer la formación de IPFE, indicando una mayor sensibilidad térmica en las etapas de eterificación.

En contraste, otros trabajos con catalizadores tipo SBA-15 modificados con Hf o Ni han reportado tendencias de conversión y selectividad, pero sin desarrollar esquemas cinéticos detallados ni estimar energías de activación. En ese sentido, los estudios de Mao et al. (2021) e Iglesias et al. (2015) representan bases valiosas para comprender la dinámica de formación de productos en sistemas funcionalizados con acidez de Lewis, aun cuando los sistemas catalíticos no sean idénticos.

En conjunto, estos antecedentes documentados proporcionan lineamientos clave para el análisis cinético de la reacción de CTH en catalizadores bifuncionales como los estudiados en el presente trabajo, y justifican la necesidad de evaluar cuantitativamente la evolución de especies intermedias como FOH e IPFE para entender el efecto de la acidez y la temperatura sobre las rutas de reacción predominantes.

2.5.4. Parámetros termodinámicos asociados a la conversión de furfural

El análisis termodinámico de la conversión de FUR permite comprender la factibilidad energética de las distintas rutas reactivas involucradas y su sensibilidad frente a las condiciones operativas. En particular, la formación de FOH mediante CTH, así como su transformación a productos secundarios como el IPFE, puede ser evaluada mediante parámetros como la energía libre de Gibbs (ΔG°), la entalpía de reacción (ΔH°), la entropía (ΔS°) y la constante de equilibrio (K_{eq}).

Si bien estos parámetros no han sido reportados específicamente para catalizadores del tipo Hf-SBA-15 o Ni/Hf-SBA-15, existen datos de formación estándar que permiten establecer una estimación preliminar. Por ejemplo, de acuerdo con la base NIST, las entalpías estándar de formación en fase líquida son del orden de $-193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el furfural y $-276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el FOH, lo cual sugiere un cambio de entalpía negativo asociado a esta transformación. No obstante, estos valores representan condiciones ideales y no consideran los efectos del medio de reacción ni las interacciones específicas en sistemas heterogéneos.

Por otro lado, Simić et al. (2021) proporcionaron datos experimentales sobre mezclas FUR/FOH en solución, incluyendo densidad, capacidad calorífica y presión interna a distintas temperaturas. Estos datos son útiles para analizar el comportamiento del sistema en fase líquida y pueden servir como punto de partida para modelar el equilibrio y estimar contribuciones energéticas globales.

Adicionalmente, estudios cinéticos experimentales como el de Mao et al. (2021) aportan información útil para entender la sensibilidad térmica de la reacción. En su trabajo, evaluaron catalizadores bifuncionales compuestos por níquel, magnesio y aluminio (NiMgAl o NMA), y calcularon una energía de activación aparente de $57.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la conversión de FUR a FOH mediante CTH con isopropanol. Este valor fue determinado a partir de un ajuste tipo Arrhenius sobre los datos de conversión obtenidos a distintas temperaturas. Si bien el sistema catalítico no contiene hafnio ni soportes tipo SBA-15, el valor obtenido ofrece una referencia útil sobre el comportamiento térmico del proceso bajo condiciones experimentales comparables.

Complementariamente, (Sittiwong et al., 2021) realizaron un estudio teórico sobre el mecanismo tipo MPV aplicado a esta misma transformación. Utilizando cálculos DFT sobre zeolitas Li-Zr-BEA, estimaron una energía libre de activación (ΔG) de $20.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\approx 87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para la etapa limitante del mecanismo, correspondiente a la transferencia concertada de hidrógeno desde el isopropóxido adsorbido al FUR coordinado. Aunque esta estimación proviene de un entorno zeolítico específico, su interpretación puede extenderse como referencia comparativa, dado el comportamiento análogo que suelen presentar centros ácidos de Lewis como Zr^{4+} y Hf^{4+} .

En conjunto, los datos disponibles —tanto experimentales como teóricos— ofrecen una perspectiva complementaria sobre la viabilidad energética del proceso. No obstante, la confirmación del comportamiento termodinámico global de las rutas de reacción, incluyendo su espontaneidad o reversibilidad bajo condiciones específicas, requiere contar con valores completos de ΔG° y estudios específicos sobre el equilibrio químico en sistemas reales. Por tanto, los valores aquí citados deben interpretarse como aproximaciones comparativas útiles dentro del contexto del diseño catalítico y la interpretación de los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo.

2.6. Material mesoporosos del tipo SBA-15

La SBA-15 es un material compuesto principalmente por dióxido de silicio (SiO_2) que se caracteriza por tener una estructura mesoporosa hexagonal bidimensional y ordenada (Tututi-Ríos et al., 2022). A diferencia de otros materiales similares como el MCM-41, la SBA-15 presenta una gran área específica y un tamaño de poro que le confiere una mayor estabilidad hidrotérmica. En los últimos tiempos, estos materiales han despertado interés debido a su capacidad para incorporar grupos funcionales en su superficie, lo que mejora sus propiedades catalíticas en comparación con los catalizadores convencionales homogéneos y heterogéneos (Zholobenko et al., 2008).

Sin embargo, la SBA-15 en sí mismo presenta una acidez superficial deficiente, por lo que es necesario mejorar esta propiedad mediante la adición de metales de transición o grupos funcionales. Esta mejora puede lograrse mediante técnicas como el grafting o la sol-gel, que permiten la incorporación controlada de estos componentes en la estructura del material (Tututi-Ríos et al., 2022).

2.6.1. Método sol-gel para la síntesis de materiales silíceos

El proceso sol-gel implica la conversión de un coloide disperso en un líquido, llamado sol, en una masa rígida no fluida, conocida como gel. En el sol-gel, las partículas dispersas en el líquido se hidrolizan y condensan para formar una red tridimensional. Aunque la densidad de un gel es similar a la de un líquido, su estructura se asemeja a la de un sólido (ALothman, 2012).

El método sol-gel se basa en reacciones de hidrólisis y condensación de monómeros de alcóxidos inorgánicos para producir partículas coloidales que se unen para formar una red tridimensional. En el caso de la síntesis de geles de sílice, los alcóxidos de silicio, como el Tetrametil Ortosilicato (TMOS) y el Tetraetil Ortosilicato (TEOS), se utilizan ampliamente. La Figura 2.13 muestra las reacciones de hidrólisis y condensación cuando se utiliza TEOS como fuente de silicio. La etapa de hidrólisis implica agregar agua a la solución de TEOS bajo condiciones neutras, ácidas o básicas (ALothman, 2012).

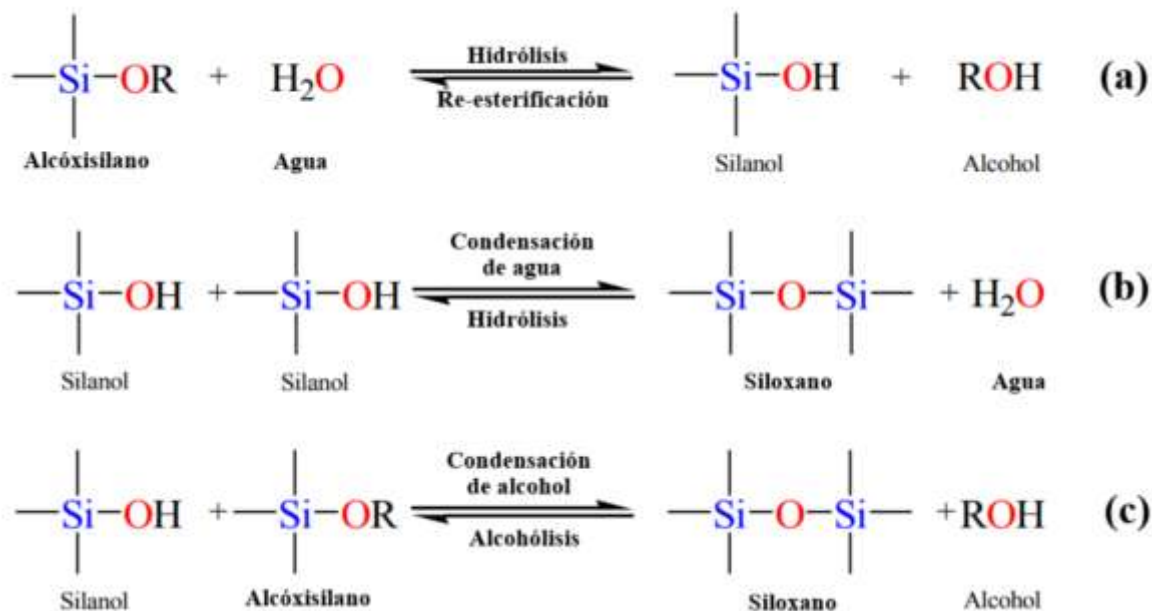


Figura 2.15. Esquema general de la reacción sol-gel ⁶

La etapa de hidrólisis (a) conduce a la formación de grupos silanol (Si-OH). La velocidad y el mecanismo de hidrólisis dependen del catalizador utilizado, del pH de la solución, de la relación agua-alcóxido y así como del disolvente empleado. Debido a que los alcóxisilanos no son solubles en agua, se requiere la presencia de un cosolvente orgánico para facilitar la hidrólisis al mezclar el alcóxisilano con agua en la reacción. En la segunda etapa, los grupos silanol reaccionan con alcóxisilanos o con otros grupos silanol (b y c) para formar enlaces siloxano (Si-O-Si) a través de la pérdida de un alcohol (ROH) o una molécula de agua. Aunque las reacciones (b) y (c) están en equilibrio, la velocidad de la reacción directa es mayor que la inversa, lo que permite la formación de una red tridimensional en el gel de síntesis (ALOTHMAN, 2012).

Conforme aumenta el número de enlaces Si-O-Si, las partículas de siloxano pueden agregarse en forma de pequeños grupos de silicatos dispersos en la solución (sol). La condensación de estos grupos de silicatos conduce a la formación de una red tridimensional (gel), atrapando agua y subproductos de alcohol (ALOTHMAN, 2012).

⁶ (ALOTHMAN, 2012)

El proceso de gelación ocurre durante la mezcla sol-gel, donde las partículas de dióxido de silicio se organizan alrededor de un agente orgánico presente en la mezcla, que actúa como un agente estructurador. Estos silicatos comienzan a crecer gradualmente sobre la superficie del agente estructurador y adoptan una topología geométrica específica, que depende del tipo de agente estructurador o soporte utilizado (ALothman, 2012).

Existe distintos tipos de especies orgánicas que pueden desempeñar diferentes roles en la síntesis de materiales:

Especies de llenado de espacio:

En este caso, la especie orgánica simplemente ocupa los espacios vacíos en los que se cristaliza el óxido. Esto significa que una misma molécula orgánica puede ser utilizada para sintetizar diversas estructuras, ya que su función es ocupar los huecos disponibles.

Agentes estructuradores:

Los agentes estructuradores son compuestos orgánicos que dirigen la formación de una estructura específica, pero esto no implica que la estructura resultante del óxido sea idéntica a la forma de la molécula orgánica. En otras palabras, el compuesto orgánico guía la organización del material en un marco determinado, pero no se replica exactamente en la estructura final.

Soportes:

En este caso, las partículas de óxido se incorporan sobre un soporte debido a la afinidad que existe entre ellas. El material resultante adopta la forma y las características geométricas y electrónicas de la especie orgánica que actúa como soporte. Específicamente, en la síntesis de materiales tipo SBA-15 se utilizan surfactantes de copolímero no iónicos, como los Pluronic PEOxPPOyPEOx (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), en particular el Pluronic P123. Este componente actúa como agente director de estructura mesoporosa en solución acuosa a baja concentración ácida en presencia de un precursor de sílice, como el TEOS (Zholobenko et al., 2008).

La metodología para la síntesis de los materiales SBA-15 se compone de tres etapas. Como primero paso, se lleva a cabo la hidrólisis y condensación de las especies de silicato (TEOS) alrededor de las micelas del surfactante Pluronic 123. Posteriormente, se realiza la consolidación de la matriz sólida mediante condiciones hidrotermales, lo que permite el madurado de la solución. Finalmente, se lleva a cabo la calcinación del material para eliminar los residuos de los tensoactivos. Los materiales obtenidos mediante este método son sólidos mesoporosos con una alta estabilidad térmica y mecánica, lo que les permite ofrecer un fácil acceso a diferentes tipos de moléculas a través de sus poros. En su superficie, presentan grupos silanol (Si-OH), cuya cantidad depende de la temperatura a la que se realiza la calcinación (AlOthman, 2012; Zholobenko et al., 2008).

2.6.2. Catalizadores tipo SBA-15 modificados con metales de transición para la transformación de furfural y derivados de biomasa.

Los materiales tipo SBA-15 han sido ampliamente utilizados como soportes catalíticos debido a su elevada área específica, estructura mesoporosa ordenada y estabilidad térmica. Estas propiedades permiten su funcionalización con especies metálicas o ácidas, dando lugar a sistemas bifuncionales con aplicación potencial en la transformación de compuestos derivados de biomasa. Entre los metales comúnmente incorporados se encuentran Zr, Sn, Hf y Ni, los cuales proporcionan sitios ácidos de Lewis o funciones redox que pueden modular rutas de reacción complejas.

En el contexto de la conversión de FUR mediante CTH o procesos de hidrodesoxigenación (HDO), se han reportado catalizadores derivados de SBA-15 funcionalizados con Zr o Hf como centros ácidos de Lewis, promoviendo la formación de productos como (FOH o IPFE (Calzada et al., 2023). En particular, Iglesias et al. (2015) demostraron que el uso de Zr-SBA-15 permite activar eficientemente el furfural en medio alcohólico, facilitando la conversión tanto a FOH como a productos de eterificación, dependiendo de las condiciones de reacción. Estos hallazgos han sido extendidos a sistemas análogos con Hf, dada la similitud electrónica y ácido-base entre ambos metales.

Por otro lado, catalizadores tipo Ni/SBA-15 han mostrado actividad significativa en reacciones de hidrogenación e HDO de compuestos modelo, como anisole o FUR, especialmente cuando se modifican con óxidos metálicos como ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 o Al_2O_3 (Calzada et al., 2023). La incorporación de estos óxidos no solo mejora la dispersión del Ni, sino que incrementa la acidez del soporte y promueve una mayor interacción metal-soporte, factores clave para la ruptura del enlace C–O en moléculas oxigenadas. Este tipo de sistemas bifuncionales ha mostrado una sinergia positiva entre los sitios metálicos, responsables de la activación del hidrógeno, y los sitios ácidos, que favorecen la activación de los grupos funcionales oxigenados.

Asimismo, se ha documentado que la proximidad espacial entre Ni y centros ácidos como Al^{3+} o Zr^{4+} en la red mesoporosa del SBA-15 mejora la selectividad hacia productos completamente desoxigenados. Esto refuerza la relevancia del diseño racional de catalizadores bifuncionales Ni/M-SBA-15 para la valorización de compuestos derivados de lignocelulosa en condiciones suaves, lo cual es consistente con los objetivos de este trabajo de tesis, en particular con los sistemas Ni/Hf-SBA-15 evaluados para la conversión de furfural.

Tabla 2.4. Catalizadores SBA-15 modificados con metales utilizados en la transformación de compuestos derivados de biomasa

Catalizador	Metal incorporado	Función catalítica	Reacción evaluada	Sustrato	Referencia
Zr-SBA-15	Zr^{4+}	Ácido de Lewis	MPV / CTH / Eterificación	Furfural	Iglesias et al., 2015
Hf-SBA-15	Hf^{4+}	Ácido de Lewis	MPV/CTH	Furfural	Calzada et al., 2023
Ni/SBA-15	Ni^0 / Ni^{2+}	Función metálica	HDO / Hidrogenación	Anisole, Furfural	Calzada et al., 2023
Ni-Zr/SBA-15	Ni^0 + Zr^{4+}	Metálica + ácida de Lewis (bifuncional)	HDO	Furfural	Zhang et al., 2017
Sn-SBA-15	Sn^{4+}	Ácido de Lewis resistente al agua	MPV / CTH	HMF	Corma et al., 2003
Zr/SBA-15	Zr^{4+}	Ácido de Lewis	CTH	Glucosa	García et al., 2021

3. Metodología

En el presente capítulo se describen de forma detallada los procedimientos experimentales utilizados en esta investigación. Se incluyen los materiales y reactivos empleados para la síntesis, así como el proceso seguido para la obtención de los materiales tipo SBA-15 y su posterior modificación con especies metálicas de hafnio (Hf) y níquel (Ni). Asimismo, se presenta la metodología utilizada para la caracterización estructural y fisicoquímica de los catalizadores obtenidos, y el procedimiento experimental para la evaluación de su actividad catalítica en la conversión de furfural mediante CTH. Finalmente, se describen las condiciones de reacción, el diseño del sistema experimental y los métodos analíticos empleados para el análisis de los productos formados.

3.1. Reactivos

3.1.1. Síntesis de los catalizadores

- **Surfactantes:**

Poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poly(etilenglicol)

Pluronic 123 (P123), (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), Marca: Sigma Aldrich

- **Precursor de Silicio:**

Tetraetil Ortosilicato (TEOS)

Marca: Sigma Aldrich, Grado reactivo, Pureza: 98 %

- **Precursor de Hafnio:**

Tetracloruro de hafnio (HfCl₄)

Marca: Sigma-Aldrich 98%)

- **Precursor de Níquel:**

Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂*6H₂O)

Marca: Sigma Aldrich, Pureza: 99.0 % A.C.S. reagent

- **Soluciones**

- **Ácido clorhídrico 1.6 M (HCl)**

Marca: MEYER, Pureza: 36.5-38.0 % A.C.S.

3.1.2. Estudio de la reacción principal

- **Materia prima:**

Furfural (FUR, $C_5H_4O_2$)

Marca: Sigma Aldrich, Pureza: 99 %

- **Donante de hidrogeno:**

Alcohol isopropílico (i-P-OH, C_3H_8O)

Marca: Sigma Aldrich, Pureza: 99 % A.C.S

3.2. Diagrama de flujo general de la metodología

La Figura 3.1 muestra de manera esquemática las principales etapas consideradas en esta investigación. El procedimiento inicia con la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15, el cual se utilizó como material base de comparación sin modificación metálica. En este caso, no se incorporó ningún precursor adicional durante la etapa de gelación.

Para la obtención de los materiales tipo Hf-SBA-15, se siguió un procedimiento análogo al del SBA-15, con la diferencia de que se adicionó el precursor de Hf durante la etapa de pre-hidrólisis para su incorporación directa en la red mesoporosa. Una vez sintetizados, los materiales fueron secados y posteriormente calcinados para eliminar el surfactante.

En el caso de los catalizadores Ni/SBA-15, primero se preparó el soporte SBA-15 puro, y posteriormente se incorporó níquel mediante impregnación húmeda incipiente. Finalmente, los materiales bifuncionales Ni/Hf-SBA-15 fueron obtenidos combinando ambos procedimientos: la incorporación de hafnio durante la síntesis del soporte y la posterior impregnación de níquel.

Todos los materiales fueron caracterizados mediante técnicas fisicoquímicas adecuadas para evaluar sus propiedades estructurales, morfológicas y superficiales. Finalmente, los catalizadores obtenidos fueron probados en la conversión catalítica de furfural mediante hidrogenación vía transferencia catalítica (CTH), utilizando isopropanol como agente donador de hidrógeno.



Figura 3.1. Diagrama de flujo general de la metodología

3.3. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores SBA-15 y $\text{Ni}_x/\text{Hf}_y\text{-SBA-15}$ (donde los subíndices x, y indican la carga del metal dentro de la estructura de la SBA-15) los materiales fueron sintetizados mediante los métodos de sol-gel e impregnación húmeda incipiente.

En un procedimiento típico para la síntesis de los materiales Hf-SAB-15 (apéndice A.1.), se disuelven 2 g de pluronic 123 (P123, Sigma-Aldrich) en 75 mL de una solución 1.6 mol/L de HCl y se calienta a 40° C con agitación constante durante 3 h. Posteriormente se añade gota a gota 4.5 g de Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich 98%) como precursor de silicio, mezclado con la cantidad adecuada de tetracloruro de hafnio (HfCl_4 , Sigma-Aldrich 98%) como precursor de Hafnio. Agregados los precursores, la solución se deja prehidrolizar durante 24 h. Después, se coloca en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable con recubrimiento de teflón para su maduración a 100 °C durante 24 h. El

precipitado obtenido se filtra y lava con agua destilada hasta neutralizar para posteriormente colocarlo en el horno de secado a 100° C. Finalmente, el sólido se calcina a 550° C durante y 6 h (Daoura et al., 2021; Huang et al., 2019).

Para el procedimiento de impregnación húmeda incipiente (apéndice A.2.), primero, se realizan pruebas para calcular el volumen máximo de solución que aceptan los poros del material. Esto se realiza pesando una cantidad del material SBA-15 y se agrega gota a gota agua destilada hasta que el material deja de absorberla, en este momento se llega al volumen máximo. Una vez realizado lo anterior, se diluye el precursor de níquel, nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en la cantidad de agua previamente calculada, se calienta a 40 °C mediante un baño maría y se coloca en agitación. La solución se agrega a gota a gota y se deja secar a temperatura ambiente por 24 h. Una vez transcurridas las 24 h, el material se coloca en el horno a 100 °C y durante 24 h y por último, el material se calcina a 550 °C durante 6 h (Albarazi et al., 2013; Balaga et al., 2023).

Los materiales SBA-15 modificados con Hf y Ni fueron sintetizados usando el método sol-gel y el método de impregnación de acuerdo a las relaciones molares Si/Hf y porcentaje en peso de Ni propuestos en la siguiente tabla.

Tabla 3.1. Relaciones molares Si/Hf y % en peso de Ni

Ni/Hf-SBA-15		Wt%Ni	
		1.5	2.5
Si/Hf	20	20/1.5	20/2.5
	40	40/1.5	40/2.5

Para la síntesis del catalizador SBA-15 se siguió el mismo procedimiento omitiendo el paso donde se agregan los precursores de Hf y Ni. Los materiales sintetizados fueron secados a 100° C antes de ser sometidos a reacción (Gao et al., 2008).

3.4. Caracterización de los materiales

3.4.1. Difracción de rayos X de ángulo bajo y ángulo normal

Para analizar el arreglo típico del material SBA-15 con estructura porosa hexagonal $P6mm$, se realizaron estudios de difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXRD) y ángulo normal (XRD) en un equipo Anton Paar SAXSess-mc2. Los patrones de difracción fueron adquiridos en el intervalo de $0.5^\circ < 2\theta < 5^\circ$ para ángulo bajo y $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$.

3.4.2. Fisisorción de N_2

Para determinar el área específica y la distribución del tamaño de poro se realizaron experimentos por adsorción y desorción de nitrógeno (N_2) en un equipo TriStar II 3020, Micromeritics, ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanomateriales de la UNAM, en la ciudad de Ensenada, Baja California. El área específica y el diámetro de poro fueron calculados 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) fue desgasificada a vacío durante 4 h a 300°C .

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales fue estudiada en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL[®] JSM-6400 en la modalidad de alto vacío y bajo voltaje (5 kV), ubicado en la universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en la ciudad de Morelia, Michoacán.

3.4.4. UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

El estado de oxidación del Hf incorporado en los materiales se estudió en un espectrofotómetro UV-Vis-DRS Cary 5000, ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanomateriales de la UNAM, en la ciudad de Ensenada, Baja California.

3.4.5. Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD de NH_3)

Se utilizó un analizador Quantachrome ChemBET Pulsar TPR/TPD, ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanomateriales de la UNAM, en la ciudad de Ensenada, Baja California. Este equipo se empleó para medir la acidez de los materiales desorbiendo NH_3 a medida que aumenta la temperatura. La muestra fue inicialmente desgasificada con un flujo de helio (He) a 300°C durante 1 h para eliminar impurezas superficiales. Posteriormente, se llevó a cabo la adsorción de amoníaco (NH_3) manteniendo la muestra

a 100° C durante 15 min. Una vez completada la adsorción, se purgó el exceso de NH₃ con un flujo continuo de He durante 30 min. Finalmente, se realizó el análisis de desorción programada de temperatura (TPD) elevando la temperatura desde 100 hasta 600° C bajo flujo constante de helio, registrando la señal de desorción mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

3.4.6. Evaluación catalítica

La reacción de hidrogenación por transferencia catalítica para los catalizadores Hf-SBA-15, Ni/SBA-15 y Ni/Hf-SBA-15 se llevó a cabo en un reactor por lotes modelo 5000 de la marca Parr (Figura 3.2). Se emplearon isopropanol (Sigma-Aldrich 99.9%) y furfural (Sigma-Aldrich 99%) en una relación molar i-Pr-OH/FUR de 50 y una relación másica FUR/catalizador de 1, a una temperatura constante de 140° C. Se realizaron ensayos a distintos tiempos de reacción. Al finalizar cada experimento, el catalizador fue recuperado mediante centrifugación y las muestras líquidas se analizaron mediante cromatografía de gases. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard HP 4890-D equipado con una columna capilar de alta polaridad J&W HP-FFAP (25 m × 0.320 mm × 0.5 µm) y un detector de ionización de flama (FID). Los productos fueron identificados mediante comparación de tiempos de retención con estándares comerciales. En el caso del (propan-2-iloximetil)furano (IPFE), se empleó un factor de respuesta estimado con base en el modelo propuesto por Kretzschmar et al. (2022), el cual permite predecir la respuesta relativa de compuestos oxigenados en GC-FID a partir de propiedades moleculares, siendo adecuado para compuestos derivados de biomasa.

La Figura 3.3 ilustra de manera esquemática el flujo general del procedimiento experimental para la evaluación catalítica. El proceso inicia con la reacción entre furfural e isopropanol dentro del reactor Parr a temperatura controlada. Luego de completada la reacción, el catalizador se separa por centrifugación y la fase líquida se analiza por cromatografía de gases. Los productos principales, incluyendo furfuril alcohol (FOH), (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) y subproductos menores, se cuantifican a partir de los cromatogramas obtenidos. Finalmente, los resultados se integran en un análisis comparativo del desempeño catalítico de los distintos materiales evaluados.



Figura 3.2 Sistema Parr modelo 5000 Multi Reactor Heater System utilizado para la realización de las pruebas catalíticas en modo batch.

3.5. Diagrama de flujo de la evaluación catalítica

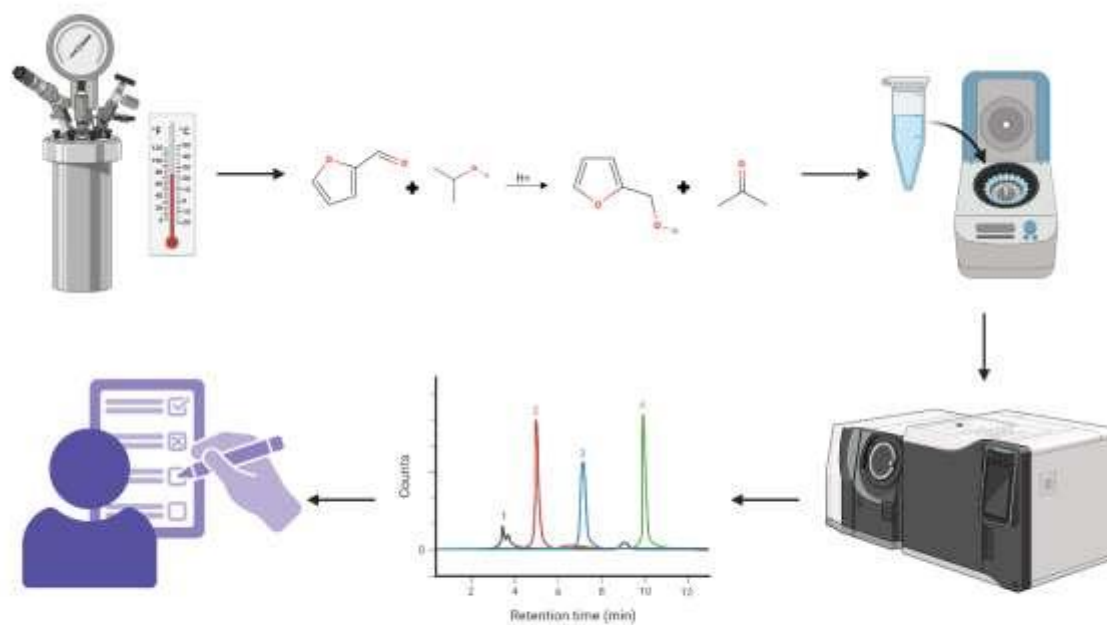


Figura 3.3 Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la evaluación catalítica.

3.6. Diagrama de flujo lógico

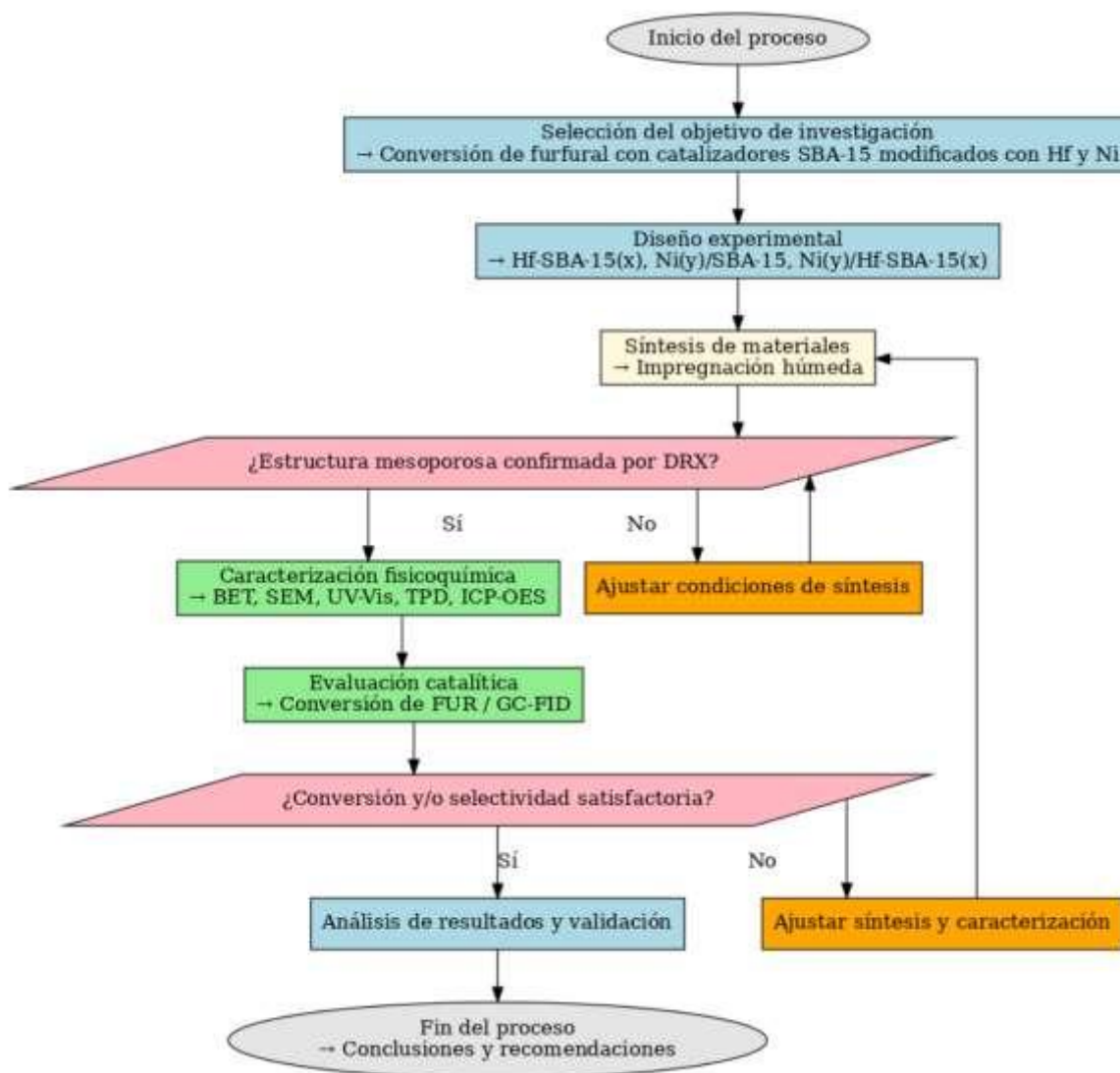


Figura 3.4. Diagrama de flujo general de la metodología empleada para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales SBA-15 modificados con Hf y Ni en la conversión de furfural.

4. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. En primer lugar, se abordan los materiales Hf-SBA-15 con distintas relaciones Si/Hf, comenzando con la caracterización fisicoquímica mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno e ICP-OES, seguida de los análisis complementarios de microscopía electrónica (SEM), espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa y desorción programada de amoníaco (TPD de NH_3). Con base en estas propiedades fisicoquímicas, se discute su comportamiento en la reacción de CTH del furfural y se propone un modelo cinético simplificado que permite describir las rutas de reacción predominantes. En una segunda parte, se presentan los resultados correspondientes a los materiales Ni/SBA-15, siguiendo la misma secuencia de caracterización para el estudio de sus propiedades fisicoquímicas y posteriormente analizar su desempeño catalítico en la conversión de furfural. Finalmente, se estudian los catalizadores bifuncionales Ni/Hf-SBA-15, integrando la misma ruta de análisis: caracterización fisicoquímica mediante DRX, fisisorción de nitrógeno, ICP-OES, SEM, UV-Vis y TPD de NH_3 ; pruebas catalíticas en la reacción de CTH; y ajuste del modelo cinético. Esta organización permite comparar de manera sistemática cómo la incorporación de Hf, Ni o ambos simultáneamente modifica las propiedades fisicoquímicas de los materiales y, en consecuencia, su desempeño en la reacción de conversión de furfural.

4.1. Materiales Hf-SBA-15

En esta sección se presentan y analizan los resultados correspondientes a los materiales Hf-SBA-15 obtenidos con distintas relaciones molares Si/Hf. El análisis se centra en evaluar el efecto de la incorporación de Hf sobre las propiedades fisicoquímicas del soporte SBA-15 y en su desempeño catalítico en la conversión de furfural. Estos resultados aportan elementos relevantes para comprender la influencia de la composición en el comportamiento catalítico de este tipo de materiales.

4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.1 presenta los resultados de difracción de rayos X (DRX) de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40). Los patrones de difracción muestran tres picos característicos en posiciones de 2θ cercanas a 1.0° , 1.6° y 1.8° , correspondientes a los planos (100), (110) y (200), respectivamente, lo que indica una estructura mesoporosa hexagonal ordenada del tipo $p6mm$. Estos resultados son consistentes con los patrones reportados para el material SBA-15 (PDF 58-0344). En el material SBA-15, los picos se presentan bien definidos, lo cual es indicativo de una estructura porosa ordenada. (Karakoulia et al., 2008). Los valores calculados de distancias interplanares d_{100} y parámetros de red a_0 para estos materiales se muestran en la Tabla 4.1, estos valores fueron determinados aplicando la ley de Bragg, utilizando la ecuación:

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

En la cual se consideró una longitud de onda Cu-K α de 0.15406 nm y el ángulo de difracción correspondiente al plano (100). Posteriormente, el parámetro de red a_0 se calculó mediante la expresión:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Tabla 4.1. Distancia interplanar d_{100} y parámetro de red a_0 calculados por DRX de bajo ángulo para materiales SBA-15 y Hf-SBA-15.

Material	a_0 (nm)	d_{100} (nm)
SBA-15	10.71	9.27
Hf-SBA-15(40)	12.57	10.88
Hf-SBA-15(20)	12.95	11.22

De acuerdo con los difractogramas de los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40), la incorporación de Hf provocó un desplazamiento del pico principal (100) hacia menores ángulos de difracción y una disminución en la intensidad del mismo, reflejando una expansión en la estructura mesoporosa. Además, este comportamiento es congruente con los valores calculados para la distancia interplanar d_{100} y a_0 , siendo mayores para los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40) en comparación con la SBA-15.

El desplazamiento podría atribuirse al mayor radio iónico del Hf^{4+} ($\sim 0.78 \text{ \AA}$) en comparación con el del Si^{4+} ($\sim 0.41 \text{ \AA}$), lo que genera una ligera expansión del soporte de sílice al incorporarse en su estructura. Esta tendencia concuerda con estudios donde la inclusión de metales en la estructura de la SBA-15 provoca ligeras modificaciones en el tamaño de los poros (Vradman, 2003). Estos resultados confirman que, aunque los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40) conservan la estructura hexagonal ordenada de la SBA-15, la incorporación de Hf provoca una alteración en el ordenamiento de la mesoestructura debido al colapso parcial o deformación de poros ocasionado por la incorporación de Hf en la red de sílice.

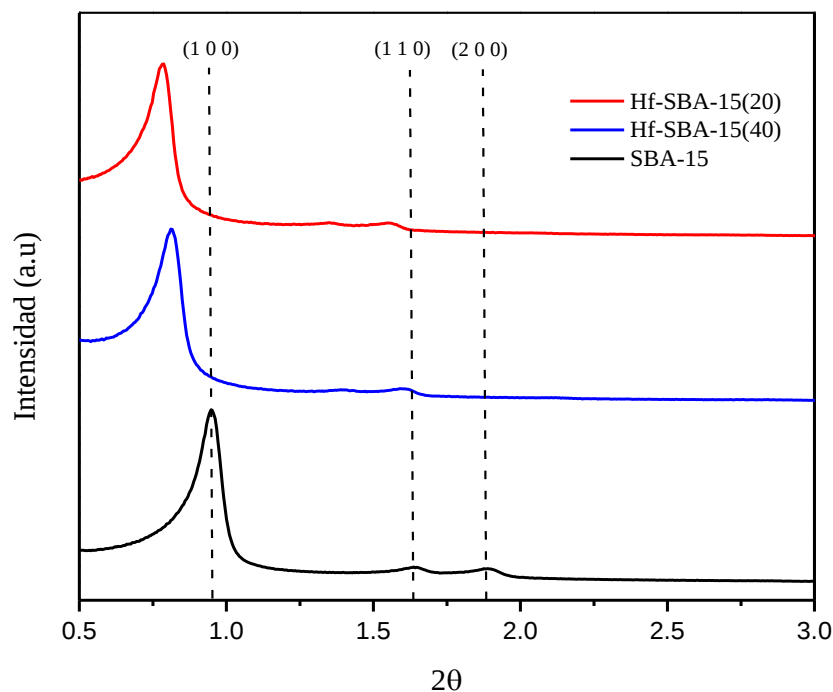


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

La Figura 4.2 muestra los patrones de difracción de rayos X en el intervalo de 10° a 90° 2θ para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40). Los difractogramas presentan un halo amorfo amplio centrado entre 22° y 23° , característico de la naturaleza amorfa del dióxido de silicio. No se observaron picos definidos correspondientes a fases cristalinas de HfO_2 , lo cual indica que el hafnio se encuentra altamente disperso en la matriz de sílice, posiblemente en forma de especies aisladas o bien, incorporado estructuralmente.

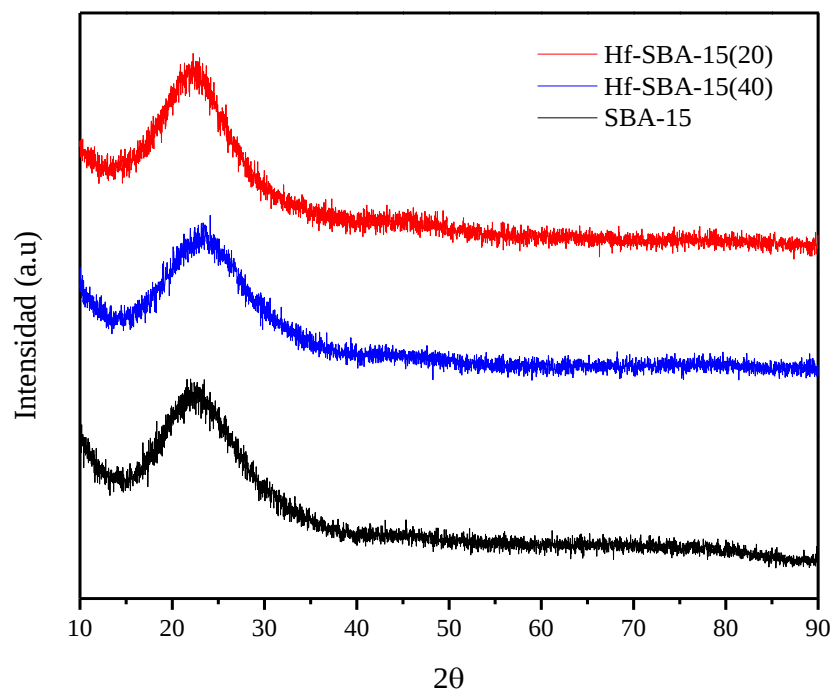


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de ángulo normal para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

4.1.2 *Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).*

El contenido real de Hf incorporado en los materiales Hf-SBA-15 fue determinado mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). En la Tabla 4.2 se muestra que las relaciones molares Si/Hf obtenidas experimentalmente fueron de 35 para el material Hf-SBA-15(20) y 58 para el Hf-SBA-15(40), valores que resultan mayores que las relaciones teóricas establecidas (20 y 40, respectivamente). Esta diferencia indica que la cantidad de Hf incorporada en el soporte fue menor a la cantidad calculada y adicionada inicialmente durante la síntesis. La menor incorporación puede atribuirse a fenómenos propios del método sol-gel en medio ácido, tales como la diferencia en las tasas de hidrólisis y condensación entre los precursores de silicio (TEOS) y hafnio (HfCl_4), o bien a la formación de especies solubles que no logran integrarse completamente a la red mesoporosa y son eliminadas durante las etapas de lavado. Aun así, ambos materiales presentan una cantidad considerable de hafnio incorporado, adecuada para inducir modificaciones estructurales y generar sitios ácidos en la matriz de sílice (Osuga et al., 2022b; Udayakumar & Pandurangan, 2017). Tomando como referencia las proporciones teóricas, se calcula que en el material Hf-SBA-15(20) se incorporó aproximadamente 57% del hafnio esperado, mientras que en el caso de Hf-SBA-15(40) fue del 69%. Estos valores reflejan que en ambos casos se logró una incorporación en proporciones suficientemente altas para influir en las propiedades estructurales y catalíticas del soporte.

Cabe destacar que al incrementar la cantidad de Hf incorporada (como en el caso de Hf-SBA-15(20)), también aumenta la probabilidad de que parte del metal no se integre completamente en la red estructural del soporte. Esto puede conducir a la formación de especies no estructurales del tipo Hf–O–Hf o inducir distorsiones en el arreglo hexagonal de la sílice, como fue evidenciado en los análisis por DRX (Huang et al., 2019).

4.1.3 *Fisisorción de nitrógeno*

La Figura 4.3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) Y Hf-SBA-15(40). En todos los casos, se observan isotermas Tipo IV con bucle de histéresis H1, lo cual indica que los materiales presentan

estructura mesoporosa ordenada, con canales cilíndricos abiertos y distribución uniforme del tamaño de poro (Zhao et al., 1998). Estas isothermas características de la SBA-15 confirman que el orden estructural se conserva incluso después de la incorporación de Hf. Los valores de área específica, volumen de poro y diámetro de poro determinados por los modelos BET y BJH se presentan en la Tabla 4.2.

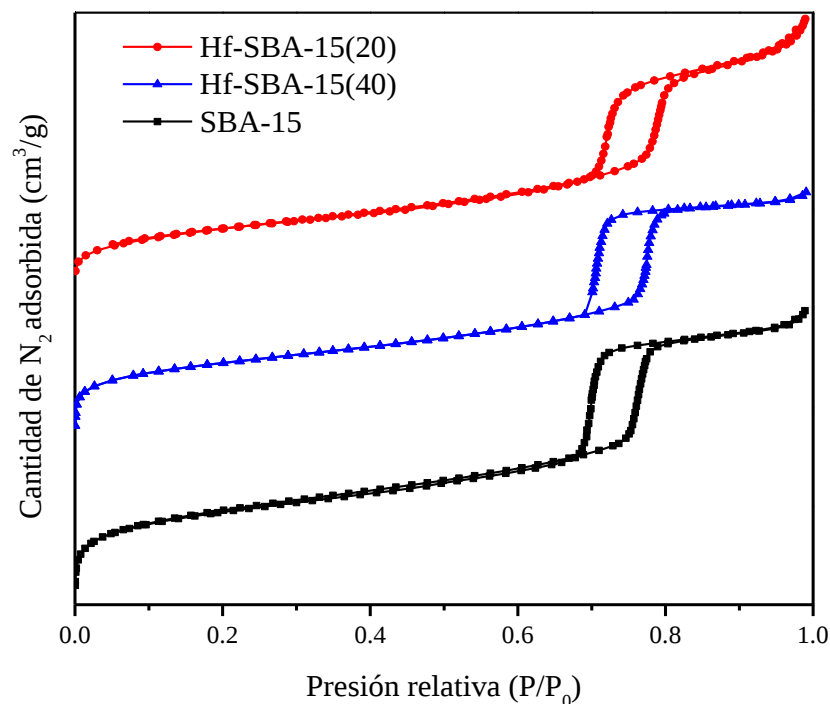


Figura 4.3. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

Tabla 4.2. Parámetros texturales y estructurales de los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

Material	Área_{BET} (m²/g)	D_p (nm)_{BJH}	V_p (cm³/g)_{BJH}	w_t (nm)	Si/Hf ^a
SBA-15	834.76	5.93	1.15	4.78	-
Hf-SBA-15(40)	636.15	6.17	0.93	6.40	57.7
Hf-SBA-15(20)	487.26	7.61	1.00	5.34	34.8

^a Relación molar Si/Hf obtenida mediante análisis por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

El material SBA-15 mostró el mayor valor de área específica (834.76 m²/g) y volumen de poro (1.15 cm³/g), lo cual es coherente con su estructura porosa bien definida. La incorporación de Hf ocasionó una disminución significativa en el área específica, reduciéndose a 487.26 m²/g para Hf-SBA-15(20) y a 636.15 m²/g para Hf-SBA-15(40). Esta tendencia puede explicarse por la obstrucción parcial de los canales mesoporosos debido a la presencia de especies de Hf, o bien a una densificación local de la red de sílice inducida durante la síntesis sol-gel (Udayakumar & Pandurangan, 2017). Desde el punto de vista estructural, la incorporación de Hf en la red mesoporosa provocó una expansión del arreglo hexagonal, evidenciada tanto por el incremento en el parámetro de red a_0 como por el aumento del diámetro de poro. Este comportamiento es coherente con la tendencia observada en los materiales Hf-SBA-15, donde el diámetro medio se incrementó de 5.93 nm en la SBA-15 a 7.61 nm en el material Hf-SBA-15(20), como consecuencia directa de la modificación estructural inducida por la presencia del metal, sin comprometer en gran medida el orden mesoporoso del sistema.

En la Tabla 4.2 se muestra el espesor de pared w_t , calculado como:

$$w_t = a_o - D_p \quad (3)$$

Este valor también reflejó las modificaciones estructurales inducidas por la incorporación de especies metálicas. Mientras que SBA-15 presentó un espesor de 4.78 nm, los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40) alcanzaron valores de 5.34 y 5.40 nm,

respectivamente. Estos resultados sugieren que, además de la expansión de los canales mesoporosos, se produce un ligero engrosamiento de las paredes, posiblemente asociado a una mayor condensación de la sílice en presencia del precursor de hafnio (Osuga et al., 2022a).

La distribución de tamaño de poro obtenida mediante el modelo BJH mostró perfiles estrechos y bien definidos, lo cual indica una alta uniformidad del sistema mesoporoso (Figura 4.4). Se observó un desplazamiento del máximo de distribución hacia diámetros mayores, en concordancia con el incremento del parámetro de red a_0 y el aumento en la distancia interplanar d_{100} , lo que sugiere una expansión del sistema poroso sin pérdida del orden.

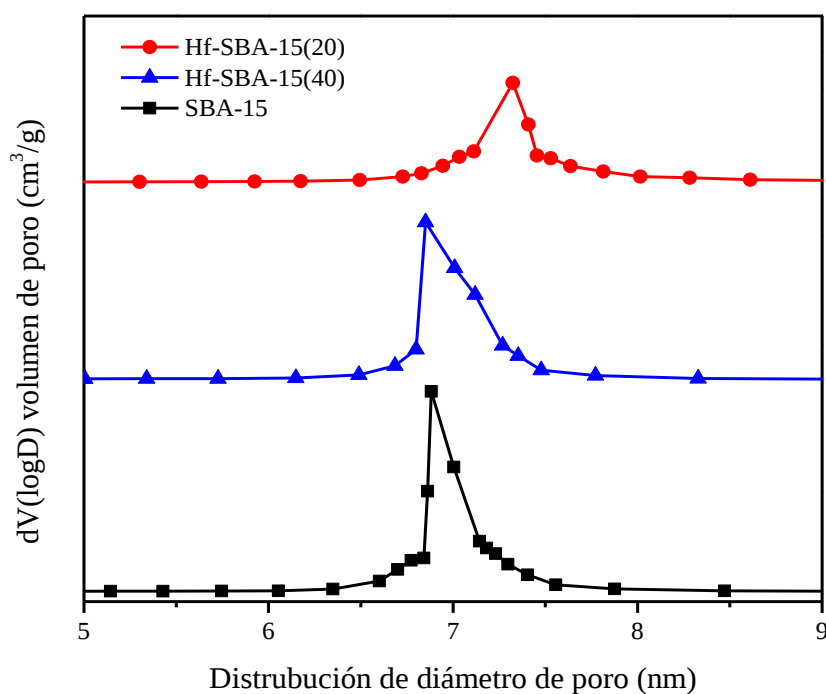


Figura 4.4. Distribución de diámetro de poro de los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 4.5 se muestran las imágenes obtenidas por SEM para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40). En la micrografía 4.5a se observa que el material SBA-15 presenta la morfología característica de barras alargadas con distribución aleatoria y superficie rugosa, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para este tipo de materiales mesoporosos ordenados (Tututi-Ríos et al., 2022). Al incorporar hafnio en relaciones Si/Hf de 20 y 40 (Figuras 4.5b y 4.5c, respectivamente), se observa modificación en la morfología. En el caso de Hf-SBA-15(20), las partículas tienden a ser más pequeñas y menos definidas, con mayor presencia de aglomerados amorfos. Por otro lado, el material Hf-SBA-15(40) conserva en mayor medida la forma de barras, aunque también se perciben algunas partículas esféricas dispersas. Estas esferas, aunque escasas, pueden atribuirse a la formación localizada de SiO₂ no estructurado como SBA-15, posiblemente generadas por variaciones durante el proceso sol-gel. Dada su baja abundancia y distribución aleatoria, no representan impacto negativo sobre la morfología ni sobre la funcionalidad del sistema (Liu et al., 2016).

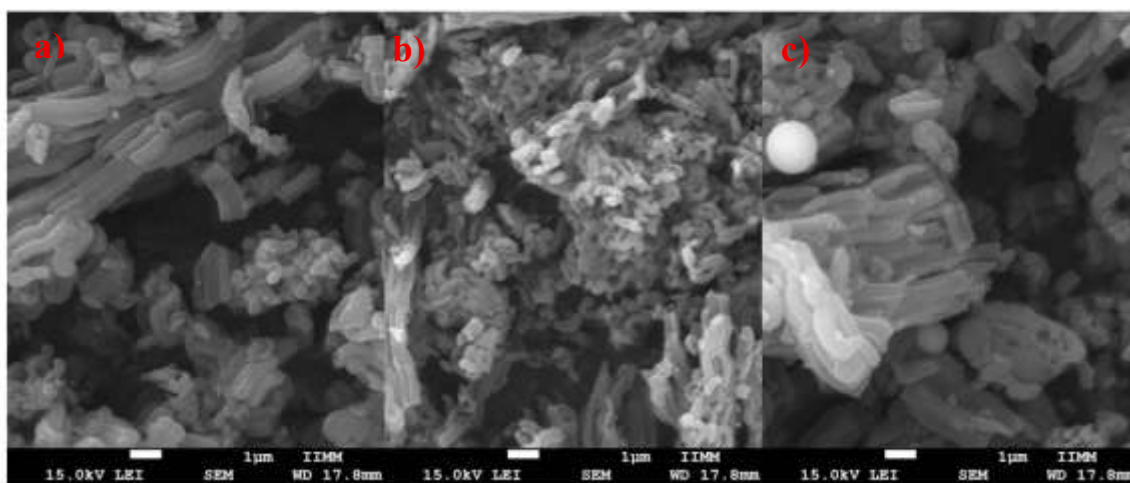


Figura 4.5. Micrografías a 5000x obtenidas mediante análisis SEM para los materiales SBA-15 (a), Hf-SBA-15(20)(b) y Hf-SBA-15(40)(c).

4.1.5 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) fue utilizada para evaluar la naturaleza electrónica de los centros metálicos presentes en los materiales, así como su entorno de coordinación. La Figura 4.6 muestra los espectros UV-Vis de los materiales Hf-SBA-15(20), Hf-SBA-15(40). Para cada espectro se realizó la deconvolución gaussiana, con ajuste $R^2 > 0.99$, permitiendo identificar las diferentes contribuciones electrónicas individuales de cada material.

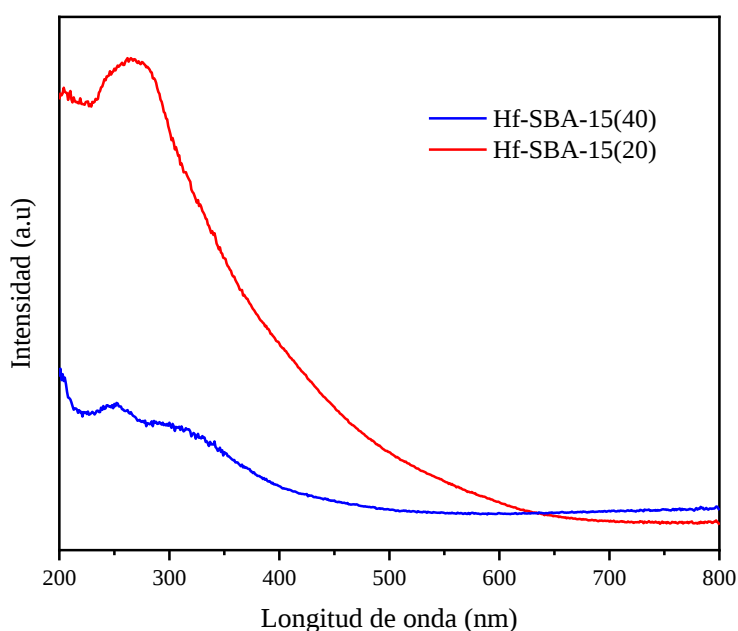


Figura 4.6. Espectros UV-Vis de los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

En los espectros UV-Vis de reflectancia difusa se observaron múltiples bandas de absorción (Fig. 4.7). Estas bandas reflejan las distintas especies de hafnio presentes, diferenciables por su entorno de coordinación e interacción con la red de sílice. Ambos materiales presentaron una banda en la región de 230 nm –250 nm, la cual se asignó a transiciones electrónicas de transferencia de carga ligando-metal (LMCT), del oxígeno hacia Hf^{4+} , en coordinación tetraédrica. Esta señal es indicativa de la incorporación isomórfica efectiva del Hf dentro de la red mesoporosa del SBA-15, generando sitios ácidos de Lewis coordinativamente insaturados, de acuerdo con lo reportado previamente (Osuga et al., 2022a; Tututi-Ríos et al., 2022).

En la región intermedia, entre 280 nm–310 nm, se identificó una segunda contribución correspondiente a especies de Hf^{4+} en coordinación octaédrica, asociadas generalmente a centros más hidratados o coordinados con grupos –OH superficiales. Este tipo de entorno sugiere que parte del hafnio se encuentra localizado cerca de la superficie o en regiones menos integradas a la red estructural, posiblemente influenciado por la síntesis bajo condiciones acuosas (Tututi-Ríos et al., 2022).

En el caso del Hf-SBA-15(20), Figura 4.7a, se observó una tercera contribución alrededor de 370 nm–400 nm, correspondiente a especies tipo HfO_2 (fase amorfa u óxidos), lo que indica una leve sobresaturación de la red de sílice y una posible segregación parcial del metal. Esto concuerda con la mayor carga metálica y sugiere que, a altas concentraciones, el Hf tiende a formar dominios externos poco incorporados (Osuga et al., 2022a).

Por otro lado, el espectro del material Hf-SBA-15(40), Figura 4.7b se muestra una banda en la región de 330–360 nm, atribuida a la formación de especies oligoméricas del tipo Hf–O–Hf. Estas especies reflejan asociaciones estructurales entre centros de Hf mediante enlaces puente oxo, sin llegar a formar dominios segregados de HfO_2 cristalino, lo cual indica un grado intermedio de condensación del metal dentro de la matriz mesoporosa. La ausencia de señales relacionadas con HfO_2 en este material sugiere la mejor dispersión del Hf, probablemente favorecida por su menor concentración relativa (Osuga et al., 2022a).

Estos resultados indican que, al disminuir la carga metálica ($\text{Si/Hf} = 40$), se favorece la formación de especies bien incorporadas (Td, Od y oligómeros), mientras que mayor carga ($\text{Si/Hf} = 20$) se propicia la formación de fases segregadas tipo HfO_2 , lo cual podría tener implicaciones en la acidez superficial y el desempeño catalítico de los materiales (Tututi-Ríos et al., 2022).

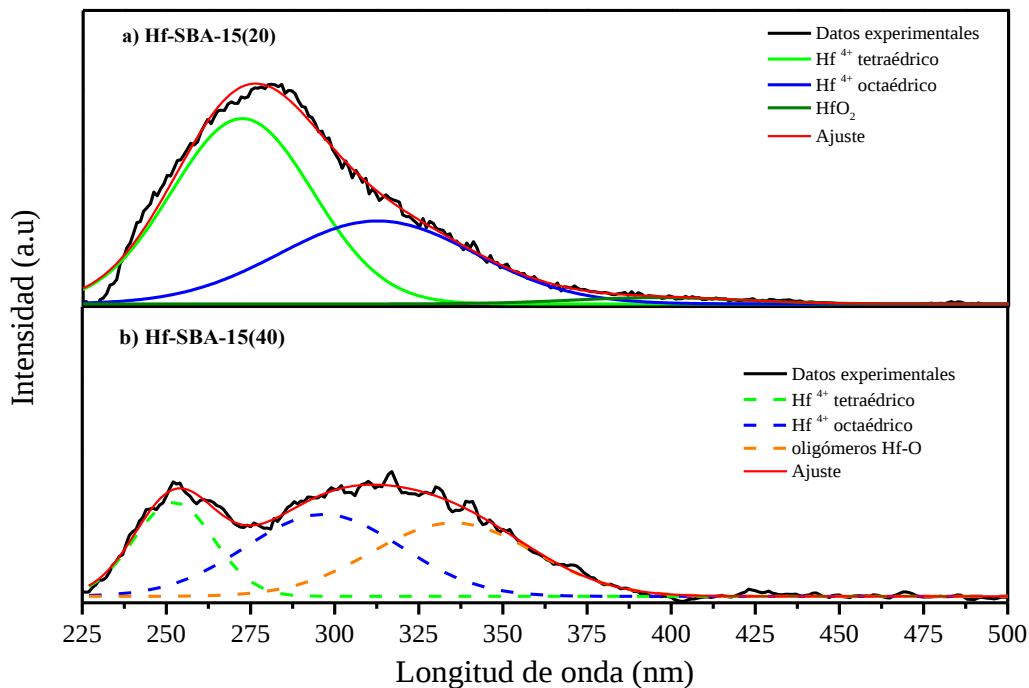


Figura 4.7. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los materiales Hf-SBA-15 con deconvolución gaussiana.

Para cuantificar las especies presentes y estimar su contribución relativa a los tipos de acidez, se realizó un ajuste por deconvolución de los espectros UV-Vis, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.3. En el material Hf-SBA-15(20), predominan las especies Hf^{4+} en coordinación tetraédrica ($\sim 60.13\%$), relacionadas directamente con acidez de Lewis, mientras que las especies octaédricas alcanzan un 37.39% y una pequeña fracción corresponde a HfO_2 ($\sim 2.48\%$). En cambio, el Hf-SBA-15(40) presenta una menor proporción de especies tetraédricas ($\sim 23.45\%$) y un aumento notable de especies oligoméricas Hf-O ($\sim 37.03\%$), además de una fracción comparable de especies octaédricas ($\sim 39.52\%$), sin evidencia de HfO_2 .

Estos resultados refuerzan la interpretación de los análisis texturales y estructurales, confirmando que una mayor cantidad de hafnio tiende a sobresaturar la red de sílice, dando

lugar a especies segregadas con cargas metálicas moderadas que favorecen la dispersión del metal en forma de especies oligoméricas y coordinaciones octaédricas

Tabla 4.3. Porcentaje relativo de especies de Hf determinadas por deconvolución de espectros UV-Vis en materiales Hf-SBA-15, y su contribución estimada a los tipos de acidez.

Material	Lewis Hf ⁴⁺	Bronsted Hf ⁴⁺	Hf-O	HfO ₂ (%)	Relación L/B
	tetraédrico (%)	octaédrico (%)	oligómeros (%)		
Hf-SBA-15(40)	23.45	39.52	37.03	0.00	0.6
Hf-SBA-15(20)	60.13	37.39	0.00	2.48	1.6

4.1.6 Propuesta de números de coordinación del hafnio (Hf) en materiales Hf-SBA-15

La determinación precisa de los números de coordinación para el Hf en materiales Hf-SBA-15 requiere una combinación de técnicas experimentales que incluyan análisis espectroscópicos como FT-IR de piridina adsorbida, espectroscopía UV-Vis, y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Sin embargo, con base en la literatura científica existente y los conceptos teóricos relacionados con los entornos de coordinación en materiales mesoporosos, es posible proponer números de coordinación estimados para el Hf los materiales Hf-SBA-15, tomando en cuenta su incorporación en la estructura mesoporosa de sílice.

En el caso de los materiales del tipo Hf-SBA-15, el Hf se encuentra inmovilizado dentro estructura mesoporosa de sílice mediante puentes de oxígeno enlazados a 4 átomos de silicio de la red mesoporosa [(SiO)₄-Hf], formando centros metálicos dispersos y accesibles. Según estudios previos, estos centros metálicos exhiben deficiencia electrónica debido a la transferencia de electrones desde el Hf hacia los átomos de silicio, lo que incrementa la carga positiva del metal y fomenta la formación de sitios ácidos de Lewis activos (Huang et al., 2019). El análisis espectroscópico UV-Vis sugiere que las especies de Hf en los materiales Hf-SBA-15 pueden presentarse en diversos entornos químicos que determinan sus propiedades catalíticas. La primera banda, con el máximo alrededor de los 250 nm, indica la presencia de iones Hf⁴⁺ en coordinación tetraédrica, los cuales están

incorporados dentro de la red de sílice mesoporosa. Esta disposición estructural es característica de especies que interactúan fuertemente con la matriz de sílice, favoreciendo su estabilidad y potencial catalítico. Dichos centros tetraédricos son esenciales para diversas transformaciones catalíticas, debido a su naturaleza coordinativamente insaturada (Figura 4.8) y su capacidad de interactuar con moléculas reactivas (L. Li et al., 2015; Udayakumar & Pandurangan, 2017).

Por otro lado, la banda en torno a los 300 nm se atribuye a especies de Hf con entorno químico modificado respecto a las especies tetraédricas. Estas probablemente corresponden a Hf^{4+} coordinados con moléculas de agua, generando un entorno de números de coordinación mayores, como el octaédrico saturado (Figura 4.10). Este tipo de coordinación podría estar relacionado con estados de hidratación que influyen en la reactividad, y podrían representar intermediarios o precursores catalíticos en condiciones de reacción húmeda, lo que significa que estas especies podrían actuar como etapa intermedia o como algún paso preparatorio en la activación del catalizador durante reacciones químicas que ocurren en presencia de agua. Además, se ha reportado que estas especies octaédricas hidratadas pueden exhibir acidez de Brønsted, atribuida a la presencia de grupos hidroxilo terminales ($-\text{OH}$) coordinados al Hf^{4+} (Tututi-Ríos et al., 2022).

Finalmente, la tercera banda, con máximo cercano a los 320 nm, se asocia a la formación de partículas segregadas de óxido de hafnio (HfO_2) depositadas sobre la superficie del material. En contraste, para el HfO_2 presente como fase segregada en los materiales Hf-SBA-15, el número de coordinación típico varía entre 7 y 8, dependiendo de la fase cristalina predominante (monoclínica o tetragonal, respectivamente). Estas fases más densas están caracterizadas por mayor saturación coordinativa del Hf, donde los átomos de oxígeno provienen de la red cristalina del óxido y de hidroxilos superficiales (Pathak et al., 2020). Este entorno coordinado más saturado reduce significativamente la accesibilidad de los sitios metálicos y, en consecuencia, su actividad catalítica, como se ha reportado en estudios que comparan óxidos metálicos densos con materiales mesoporosos funcionalizados (Huang et al., 2019).

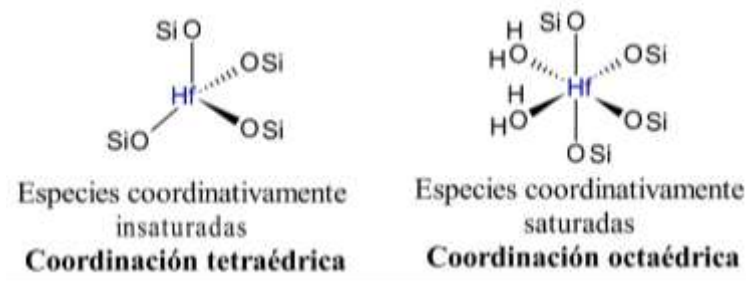


Figura 4.8. Propuestas de Coordinación del Hf en Materiales Hf-SBA-15: Especies Tetraédricas y Octaédricas

En términos de la propuesta de coordinación para las especies de Hf, se considera que los sitios más abundantes corresponden a Hf^{4+} en coordinación tetraédrica, debido a su similitud con sistemas catalíticos basados en titanio, circonio y estaño en sílices mesoporosas (Iglesias et al., 2015; Tututi-Ríos et al., 2022). Las especies octaédricas, reflejan una fase hidratada que puede estabilizarse bajo ciertas condiciones de síntesis o reacción. Este equilibrio estructural entre especies tetraédricas y octaédricas, así como las especies de HfO_2 , destaca la complejidad del entorno químico en materiales Hf-SBA-15.

Es importante señalar que esta propuesta se fundamenta en los análisis de espectroscopía UV-Vis y en analogías con materiales relacionados y en estudios previos reportados en la literatura, siendo necesaria la confirmación experimental mediante técnicas complementarias como la FT-IR de piridina adsorbida o XPS. Estas estimaciones sirven como base para futuros análisis y validaciones experimentales, permitiendo entender mejor los posibles entornos de coordinación del Hf y su influencia en la actividad catalítica.

4.1.7 Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD)

En la Figura 4.9 se observan los resultados de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD de NH_3) para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40). El análisis TPD de NH_3 fue empleado para evaluar la acidez superficial de los materiales sintetizados. Esta técnica permite cuantificar la cantidad de sitios ácidos disponibles a través de la medición del volumen de NH_3 desorbido como función de la temperatura de calentamiento. Los resultados obtenidos, tanto en términos de área bajo la curva como de

volumen adsorbido de NH_3 , mostraron excelente correlación con la intensidad de los perfiles de desorción registrados experimentalmente.

La cantidad de NH_3 adsorbido siguió la tendencia:

$\text{Hf-SBA-15(20)} > \text{Hf-SBA-15(40)} > \text{SBA-15}$

Los valores cuantitativos de NH_3 desorbido (expresados en μL) se presentan en la Tabla 4.4, donde se aprecia la relación directa entre el área del pico de desorción y la cantidad de NH_3 adsorbido en cada material.

Tabla 4.4. Cuantificación de la acidez total mediante el volumen de NH_3 desorbido en el análisis TPD para materiales SBA-15 y Hf-SBA-15

Material	Volumen de NH_3 (mmol/g)
SBA-15	-
Hf-SBA-15(40)	0.0928
Hf-SBA-15(20)	0.1281

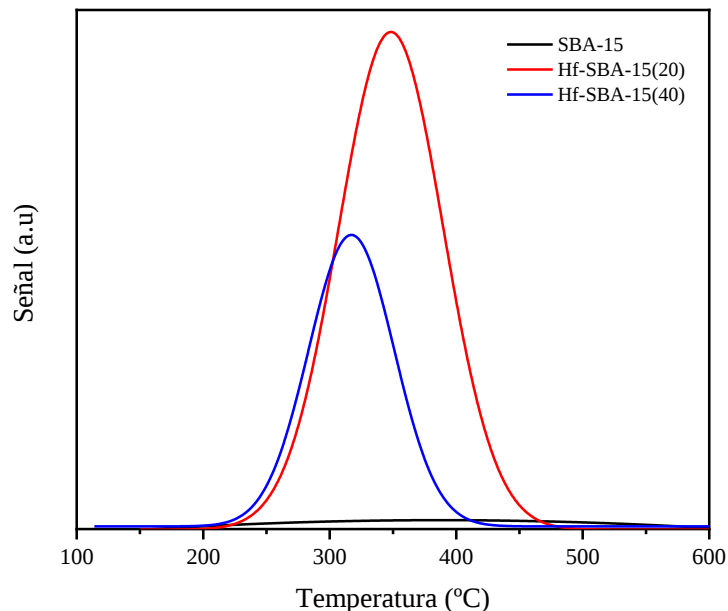


Figura 4.9. Desorción de NH_3 para los materiales Hf-SBA-15.

El soporte SBA-15 mostró prácticamente nula adsorción de NH_3 , como era esperado dada su baja acidez superficial (Tututi-Ríos et al., 2022). La incorporación de Hf en la estructura de la SBA-15 condujo al aumento significativo en la cantidad de NH_3 adsorbido, evidenciando la generación de sitios ácidos asociados a especies de Hf^{IV} coordinadas en la red mesoporosa (Huang et al., 2019; Osuga et al., 2022a).

Se observó que el material Hf-SBA-15(20) exhibió la mayor acidez, seguido por Hf-SBA-15(40). Esta diferencia se atribuye a la mayor proporción de Hf en el primero, como se confirmó en los análisis ICP-OES, por lo que se genera un mayor número de centros ácidos. Este comportamiento es consistente con estudios previos que indican que un aumento en la incorporación de metales como Hf favorece la formación de sitios coordinativamente insaturados, responsables de la acidez tipo Lewis (Hao et al., 2022; Huang et al., 2019).

Desde el punto de vista térmico, los perfiles de desorción también permiten diferenciar entre tipos de acidez:

- 100° C –200° C se asocia con sitios ácidos débiles, típicos de silanoles o defectos estructurales.
- 200° C –350° C se atribuye a sitios de acidez moderada, como los generados por cationes metálicos parcialmente coordinados;
- 350° C –500° C corresponde a sitios ácidos fuertes.

En el caso del material Hf-SBA-15(20), la desorción ocurre principalmente entre 300° C y 400° C, evidenciando la alta proporción de acidez moderada a fuerte, mientras que Hf-SBA-15(40) presenta un perfil más amplio y desplazado hacia temperaturas ligeramente menores, lo cual indica la combinación de sitios moderados y algunos débiles, en menor proporción.

4.1.8 Estudio de reacción

Antes de evaluar el desempeño catalítico de los materiales Hf-SBA-15 en la conversión de furfural, se realizaron experimentos bajo las mismas condiciones de reacción, tanto en ausencia de catalizador como empleando el material SBA-15. En ambos casos no se observó conversión alguna del furfural, lo que confirma que la reacción no ocurre de manera espontánea en medio isotrópico con isopropanol, y que el soporte mesoporoso por sí solo no presenta actividad catalítica apreciable. Por tanto, se puede atribuir la actividad catalítica observada en los sistemas Hf-SBA-15 exclusivamente a la incorporación de especies activas de Hf con funcionalidad catalítica.

Los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40) fueron evaluados a 140° C en la hidrogenación vía transferencia catalítica (CTH) de furfural, utilizando isopropanol como donante de hidrógeno. La evolución de conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo se analizó a partir de los resultados experimentales representados en las Figuras 4.10 a 4.13, los cuales incluyen las barras de error que respaldan la reproducibilidad de los datos.

La Figura 4.10 muestra que el material Hf-SBA-15(20) dirige a una rapidez de reacción mayor, alcanzando conversiones superiores al 95% en los primeros 60 min, mientras que el material Hf-SBA-15(40) alcanzó valores similares hasta las 4 h de reacción. Esta diferencia se atribuye a la mayor densidad de sitios ácidos del material con relación $\text{Si/Hf} = 20$, tal como se evidenció en los análisis de TPD de NH_3 , donde el material

Hf-SBA-15(20) exhibió el mayor volumen de desorción de amoníaco, lo cual está asociado a la mayor concentración de centros ácidos que activan la reacción.

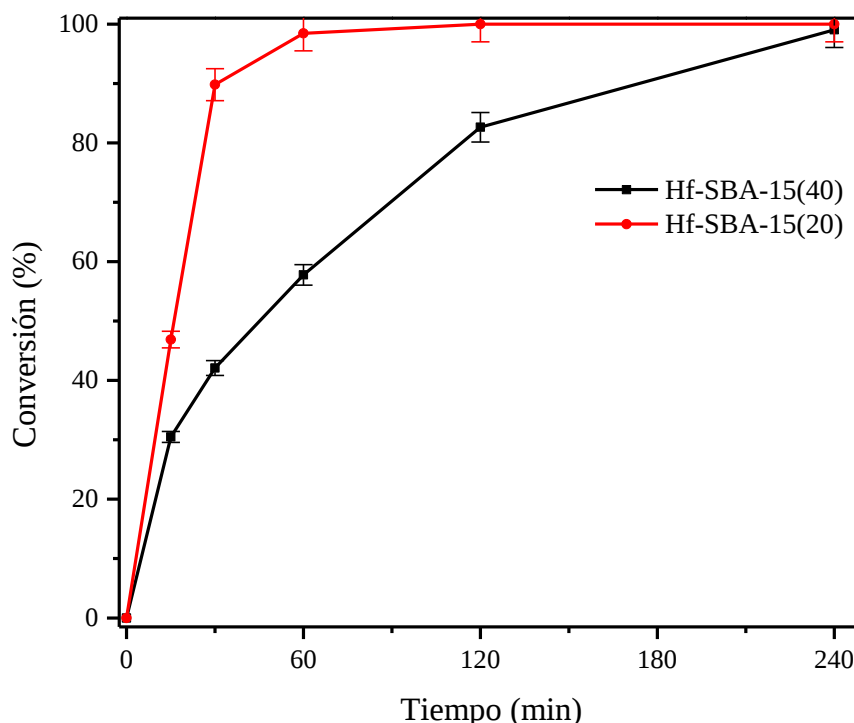


Figura 4.10. Conversión de furfural (%) en función del tiempo para los catalizadores Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40) a 140° C. Condiciones: Relación molar i-PrOH/FUR = 50, relación másica FUR/catalizador = 1.

A pesar de la mayor conversión observada al usar el material Hf-SBA-15(20), la Figura 4.11 revela la pérdida progresiva de selectividad hacia alcohol furfurílico (FOH) conforme avanza la reacción, pasando de >90% en los primeros 15 min a ~20% a las 4 h de reacción. Este descenso se acompaña del incremento marcado en la selectividad hacia (propan-2-iloximetil)furano (IPFE), que alcanza ~80% al final del ensayo. Este comportamiento sugiere que, bajo condiciones prolongadas y en presencia de una mayor concentración de sitios ácidos, el FOH puede participar en reacciones de eterificación promovidas por los sitios ácidos.

Por el contrario, el material Hf-SBA-15(40) mantuvo la selectividad hacia FOH superior al 90% durante las primeras etapas de reacción y solo presentó una caída notable después de los 120 min, cuando la conversión superó el 80%. La formación de IPFE en este caso se dio de manera gradual, alcanzando ~50% al final del ensayo, lo que indica entornos ácidos menos propensos a activar la ruta de eterificación.

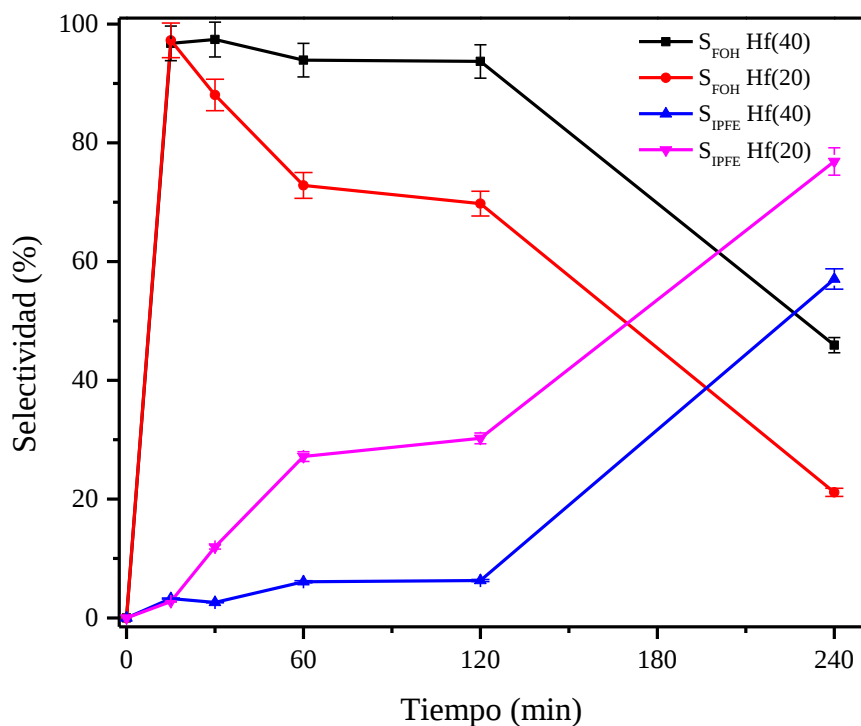


Figura 4.11. Evolución de la selectividad (%) hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloimetil)furano (IPFE) en función del tiempo para los catalizadores Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

El análisis de rendimiento (Figura 4.12) muestra que el material Hf-SBA-15(20) alcanzó el rendimiento máximo a FOH cercano al 80% a los 30 min, pero luego decreció hasta ~20% conforme se incrementó la participación de la ruta hacia IPFE. En contraste, el material Hf-SBA-15(40) presentó el incremento progresivo y sostenido en el rendimiento a FOH, alcanzando el valor máximo cercano al 80% a los 120 min, y rendimiento de ~40%

al final del periodo. Simultáneamente, el rendimiento a IPFE para Hf-SBA-15(40) fue siempre menor que el de su contraparte con mayor carga metálica, lo que sugiere una mayor estabilidad en la producción del alcohol deseado bajo condiciones controladas de acidez.

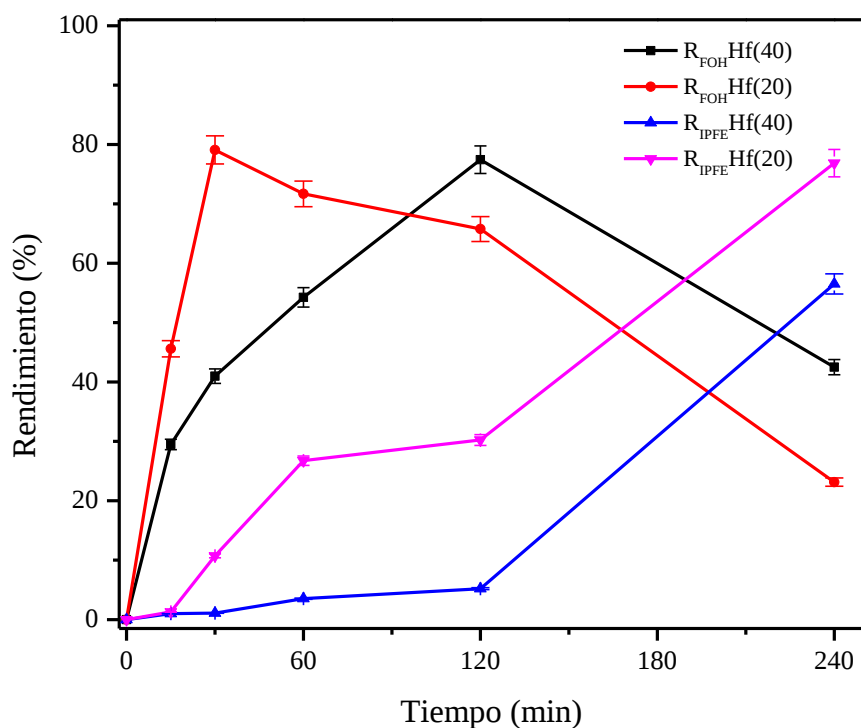


Figura 4.12. Rendimiento (%) a FOH e IPFE en función del tiempo para los catalizadores Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

La Figura 4.13 muestra la evolución de la selectividad hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) en función de la conversión de furfural para los catalizadores Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40). Se observa que, hasta conversiones del orden del 80%, ambos materiales mantienen una mayor selectividad hacia FOH, mientras que la formación de IPFE es mínima. Esto indica que la ruta de reacción predominante es la misma en ambos sistemas durante las etapas iniciales. No obstante, al acercarse al 100% de conversión, la selectividad hacia FOH disminuye significativamente, especialmente en

el caso del material Hf-SBA-15(20), acompañado de un incremento notorio en la formación de IPFE. Este comportamiento sugiere que la mayor acidez de este catalizador, junto con su mayor actividad, favorece la progresión de la reacción hacia productos secundarios como el IPFE, una vez consumido el furfural. En cambio, el Hf-SBA-15(40) conserva mayor selectividad a FOH incluso a altas conversiones, lo que sugiere que la menor densidad de sitios ácidos limita la extensión de rutas consecutivas. En conjunto, estos resultados indican que la acidez no altera la vía de reacción predominante, pero sí influye en la velocidad con que se alcanzan conversiones elevadas y en la aparición de rutas secundarias.

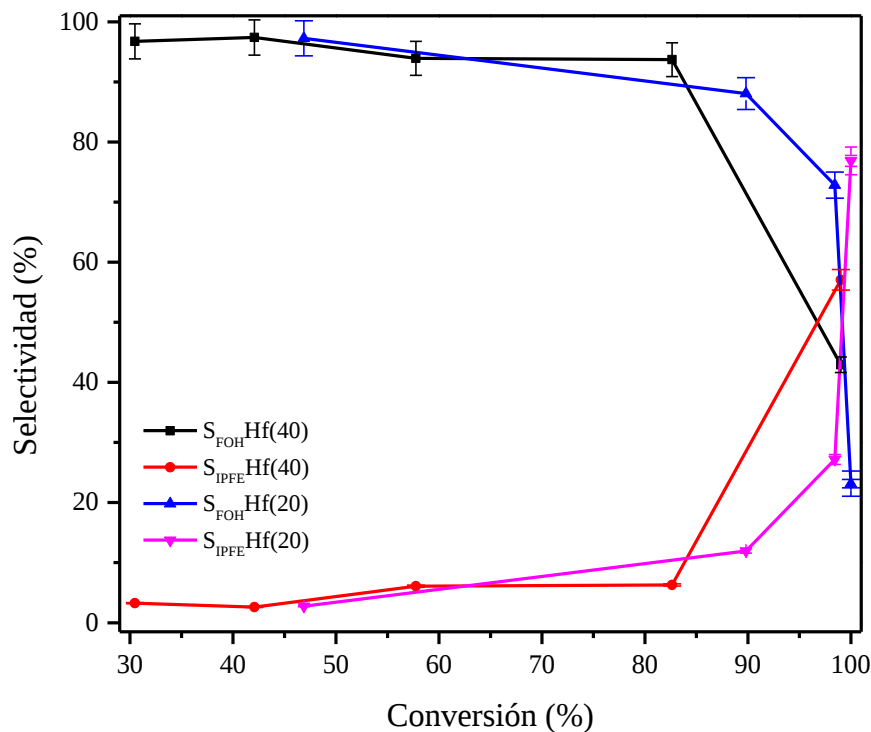
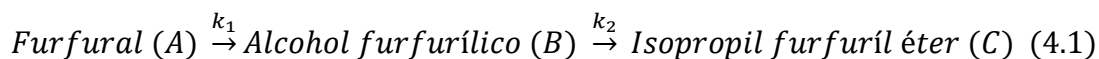


Figura 4.13. Selectividad a FOH e IPFE como función de la conversión de furfural para los materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40).

4.1.9 Discusión del modelo cinético aplicado a los materiales Hf-SBA-15

Con el propósito de describir la evolución de los productos en la conversión de furfural en medio isopropílico como función del tiempo de reacción, se propuso un modelo cinético basado en una reacción consecutiva de pseudo-primer orden, siguiendo el siguiente esquema global:



El modelo cinético considera un mecanismo consecutivo en el que el FUR se transforma inicialmente en FOH, el cual puede posteriormente reaccionar para formar IPFE. Dado que el isopropanol (i-PrOH) se empleó en exceso (relación molar i-PrOH/FUR = 50:1), su concentración se supuso constante durante el curso de la reacción, lo cual permite simplificar el modelo matemático. No obstante, el orden de reacción respecto al furfural en cada etapa fue determinado como parámetro libre mediante ajuste a los datos experimentales, sin imponerse valores a priori. Esta estrategia permitió describir de forma más realista la dinámica de conversión observada bajo las condiciones evaluadas.

El balance de masa del sistema se describe mediante el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs), formulado a partir del modelo consecutivo que representa la transformación de FUR en FOH y su posterior conversión a IPFE. Se utilizó un modelo pseudo-homogéneo, el cual permite describir de manera simplificada la evolución de las concentraciones con respecto del tiempo, considerando condiciones de mezcla homogénea.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A(t) \quad (4.2)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A(t) - k_2 B(t) \quad (4.3)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B(t) \quad (4.4)$$

Estas ecuaciones fueron resueltas analíticamente, obteniendo expresiones explícitas para las concentraciones de cada especie:

- Furfural:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{k_1 t} \quad (5.5)$$

- Alcohol furfurílico:

$$B(t) = A_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.6)$$

- Isopropil furfuril éter

$$C(t) = A_0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (5.7)$$

Estas soluciones se ajustaron a los datos experimentales de concentración de FOH (B) en función del tiempo para cada catalizador.

El ajuste de las constantes cinéticas k_1 y k_2 se realizó mediante optimización no lineal en MATLAB, empleando el algoritmo *fminsearch*. Para ello, se utilizó la expresión analítica de B(t) y se definió como función objetivo la minimización de la suma de los errores cuadráticos entre las concentraciones experimentales de FOH y las predichas por el modelo, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Error = \sum_{i=1}^n [B_{exp}(t_i) - B_{modelo}(t_i; k_1, k_2)]^2 \quad (4.8)$$

Aquí, $B_{exp}(t_i)$ representa los datos experimentales de FOH a cada tiempo t_i , y $B_{modelo}(t_i; k_1, k_2)$ corresponde a los valores calculados con la ecuación analítica del modelo. El procedimiento fue implementado en un script personalizado en MATLAB®, en el cual se ingresaron las concentraciones de FOH vs. tiempo y la concentración inicial de furfural A_0 . A partir de estas condiciones se resolvió el sistema, se ajustaron los parámetros y se generaron las gráficas comparativas entre datos experimentales y simulados.

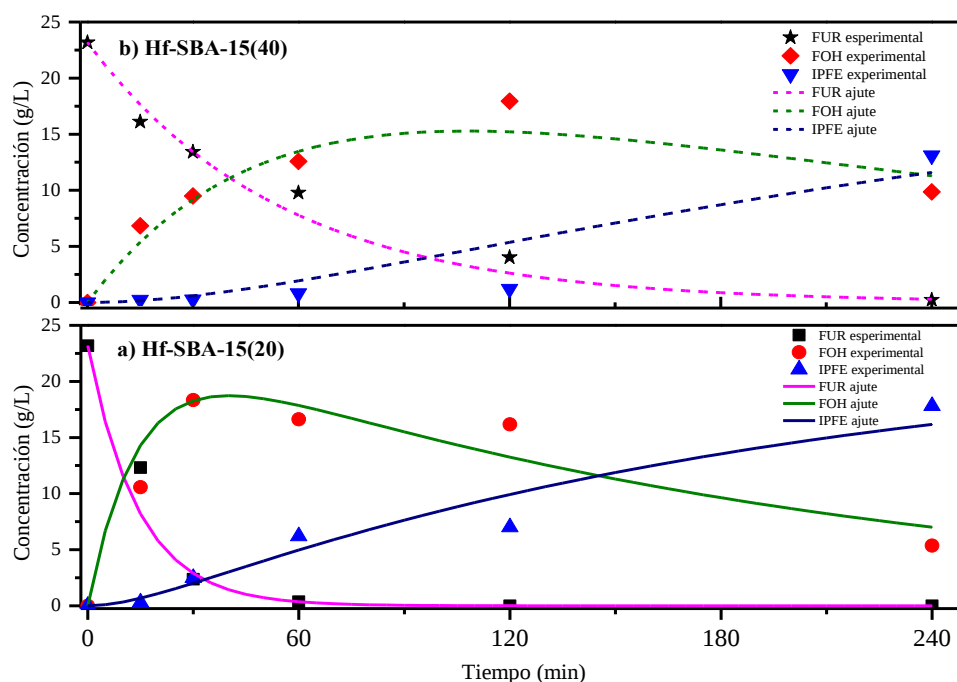


Figura 4.14. Evolución de la concentración de especies durante la conversión de furfural catalizada por los materiales Hf-SBA-15(20)(a) y Hf-SBA-15(40)(b). Perfiles experimentales y simulados para furfural (FUR), alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) bajo condiciones de reacción en fase líquida. $T = 140^\circ \text{C}$, $i\text{-PrOH/FUR} = 50$, $\text{FUR/catalizador} = 1,700 \text{ rpm}$.

La Figura 4.14a muestra la evolución de la concentración de furfural (FUR), alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) catalizada por el sólido Hf-SBA-15(20). Se observa que el furfural se consume rápidamente durante los primeros 30 min, mientras que el FOH alcanza una concentración máxima cercana a 17 g/L alrededor de los 45 min. Posteriormente, se evidencia una caída progresiva en la concentración de FOH, conforme incrementa la concentración de IPFE.

Este comportamiento fue descrito adecuadamente por el modelo cinético de reacciones consecutivas de pseudo-primer orden, mediante el cual se ajustaron los valores mostrados en la Tabla 4.5.

La relación entre las constantes cinéticas obtenidas indica que el catalizador promueve la conversión rápida de FUR a FOH, mientras que la transformación subsecuente hacia IPFE ocurre a velocidad considerablemente menor. Este comportamiento se refleja en que la curva de FOH exhibe incremento sostenido de concentración en los tiempos intermedios, seguido por su disminución gradual, a medida que avanza su conversión IPFE. La notable diferencia entre las constantes k_1 y k_2 sugiere que el material Hf-SBA-15(20) promueve la hidrogenación inicial del FUR, pero limita en cierta medida la velocidad de eterificación, posiblemente debido a la menor densidad de sitios adecuados o a efectos de adsorción competitiva en la segunda etapa.

La Figura 4.14b presenta los resultados cinéticos obtenidos para el material Hf-SBA-15(40). Al igual que para el material Hf-SBA-15(20), se observa una rápida disminución de furfural y un crecimiento de FOH que alcanza un máximo cercano a 18 g/L, pero con una curva más sostenida. A diferencia del catalizador Hf-SBA-15(20), en este material la concentración de FOH se mantiene elevada durante mayor tiempo, decaendo lentamente, mientras que la formación de IPFE ocurre de manera más gradual pero constante. Las constantes cinéticas ajustadas para este sistema se muestran en la Tabla 4.5. Ambos valores (k_1 y k_2) son menores en comparación con el sistema Hf-SBA-15(20), lo cual concuerda con la menor velocidad de reacción observada experimentalmente, reflejada en el mayor tiempo requerido para alcanzar conversiones cercanas al 100% de FUR. No obstante, la relación entre k_1 y k_2 sigue siendo suficientemente amplia como para permitir la formación progresiva del intermedio FOH, el cual se acumuló de manera sostenida en el sistema durante gran parte del tiempo de reacción. Esta tendencia se evidenció claramente en los datos experimentales, donde se observó que el FOH permanecía en concentraciones elevadas incluso a tiempos avanzados de reacción, en contraste con el comportamiento del material Hf-SBA-15(20). Este comportamiento cinético es coherente con los valores de rendimiento y selectividad obtenidos experimentalmente, que mostraron mayor proporción de alcohol furfurílico como producto principal en el caso de Hf-SBA-15(40). Estos resultados sugieren que las propiedades fisicoquímicas y estructurales del material Hf-SBA-15(40) favoreció la acumulación sostenida del intermedio FOH, modulando así la evolución de productos en favor de dicho compuesto.

Aunque el modelo cinético ajustado describe adecuadamente la tendencia general de los perfiles de FUR, FOH e IPFE, se observan ligeras desviaciones en ciertos intervalos de tiempo. Estas diferencias pueden atribuirse a las simplificaciones asumidas en el modelo y a la variabilidad experimental inherente al sistema. A pesar de ello, la calidad del ajuste es adecuada para representar de forma global el comportamiento del sistema bajo las condiciones evaluadas, permitiendo una interpretación razonable de las rutas de reacción y de la influencia de los parámetros cinéticos estimados.

Tabla 4.5. Constantes cinéticas obtenidas para los materiales Hf-SBA-15 en la conversión de furfural mediante CTH, incluyendo la relación k_1/k_2 como indicador del predominio relativo de las rutas de reacción.

Material	k_1	k_2	k_1/k_2	R^2
Hf-SBA-15(40)	0.0182	0.00385	4.73	0.99
Hf-SBA-15(20)	0.0694	0.00532	13.05	0.99

4.1.10 Justificación para el uso de Hf-SBA-15(40) como soporte en materiales bifuncionales

Aunque el material Hf-SBA-15(20) proporciona una conversión más rápida de FUR, sus características ácido-base también favorecen rutas de transformación alternas como la formación de IPFE. Si bien este compuesto puede considerarse un producto de valor agregado, su formación implica una disminución en la selectividad hacia FOH, lo que hace más difícil controlar la distribución de productos. Este comportamiento se refleja en el modelo cinético, donde el valor elevado de k_1 indica una rápida formación de FOH, seguido por una disminución gradual en su concentración conforme avanza su conversión a IPFE. Esta evolución temporal sugiere que la mayor acidez del sistema no solo acelera la hidrogenación inicial de FUR, sino que también facilita, en etapas posteriores, la eterificación del FOH. Por el contrario, el material Hf-SBA-15(40) permite alcanzar altos niveles de conversión con una excelente selectividad y rendimiento hacia FOH, lo cual es deseable en sistemas donde se busca maximizar este producto y moderar las selectividades hacia alguna ruta de reacción específica. Los ajustes cinéticos realizados mostraron que, aunque la velocidad global de conversión es menor, la diferencia entre k_1 y k_2 en este

sistema favorece una acumulación más sostenida del intermedio FOH durante el tiempo de reacción, coherente con el comportamiento observado experimentalmente. Además, desde el punto de vista del diseño catalítico, el uso de un soporte con acidez moderada, como el Hf-SBA-15(40), representa una plataforma más versátil para la incorporación de especies metálicas como Ni, permitiendo estudiar con mayor claridad el efecto de la funcionalidad metálica del sistema sobre las rutas de reacción. Esta decisión estratégica permite conservar la actividad hacia FOH y, al mismo tiempo, explorar la generación controlada de productos alternos como IPFE, modulada por la bifuncionalidad del sistema. Por tanto, se seleccionó el material Hf-SBA-15(40) como soporte base para la preparación de los catalizadores bifuncionales Ni/Hf-SBA-15(40), al ofrecer equilibrio adecuado entre la actividad y la selectividad catalítica.

4.2 Materiales Ni/SBA-15

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos para los materiales Ni/SBA-15 preparados mediante el método de impregnación húmeda incipiente. El análisis se enfoca en evaluar el efecto de la incorporación de Ni sobre las propiedades fisicoquímicas del soporte SBA-15, así como su impacto en la actividad catalítica durante la conversión de FUR. Estos resultados permiten establecer el comportamiento individual de la funcionalidad metálica en ausencia de especies ácidas estructurales, y sirven como referencia para interpretar el desempeño de los sistemas bifuncionales estudiados posteriormente.

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.15 presenta los patrones de difracción de rayos X (DRX) de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15. En todos los casos se observaron tres picos bien definidos ubicados aproximadamente en $2\theta \approx 1.0^\circ$, 1.6° y 1.8° , los cuales corresponden a los planos (100), (110) y (200) de una estructura hexagonal mesoporosa ordenada del tipo $p6mm$. Estos resultados indican que la impregnación con Ni no modifica la estructura del soporte mesoporoso SBA-15. En comparación con la SBA-15, los materiales impregnados con Ni presentaron patrones de difracción con intensidades y posiciones muy similares, lo cual sugiere que la distribución ordenada de los poros se

mantiene (X. Li et al., 2019). Los valores de distancia interplanar d_{100} y de parámetro de red a_0 calculados para estos materiales se muestran en la Tabla 4.6, siendo prácticamente iguales a los del soporte no modificado. Esta observación refuerza la hipótesis de que el Ni se deposita principalmente sobre la superficie sin inducir distorsiones significativas en la red mesoporosa.

Tabla 4.6. Distancia interplanar d_{100} y parámetro de red a_0 calculados por DRX de bajo ángulo para materiales SBA-15 y Ni/SBA-15

Material	a_0 (nm)	d_{100} (nm)
SBA-15	10.71	9.27
Ni(1.5)/SBA-15	10.76	9.32
Ni(2.5)/SBA-15	10.71	9.27

En todos los casos, los valores de d_{100} y a_0 fueron determinados utilizando la ley de Bragg a partir del ángulo 2θ correspondiente al plano (100), de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2), previamente descritas. La preservación de la estructura típica de la SBA-15 concuerda con reportes previos en los que la incorporación de metales por impregnación húmeda incipiente no genera colapsos estructurales, especialmente cuando las cargas metálicas se encuentran en niveles moderados (Tao, Xin, et al., 2016).

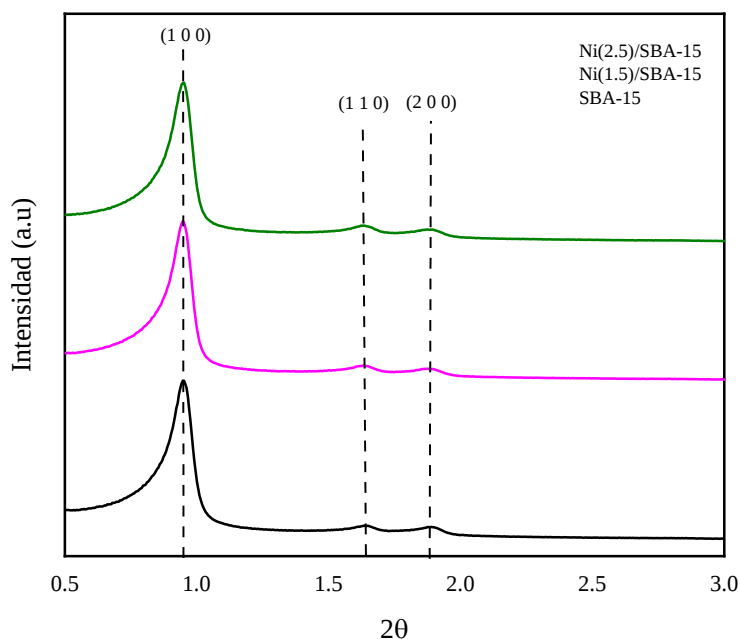


Figura 4.15. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

La Figura 4.16 muestra los patrones de DRX de ángulo normal en el intervalo de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ para los mismos materiales. Todos los difractogramas presentan un halo amorfo amplio entre 22° y 23° , característico de la fase amorfa de la SBA-15. No se detectaron señales asociadas a fases cristalinas de NiO, lo que podría atribuirse a la baja concentración metálica y al alto grado de dispersión del Ni sobre la superficie del soporte. Estos resultados permiten inferir que el proceso de impregnación utilizado no alteró la estructura amorfa del soporte ni generó agregados aglomerados de NiO de tamaño detectable por DRX.

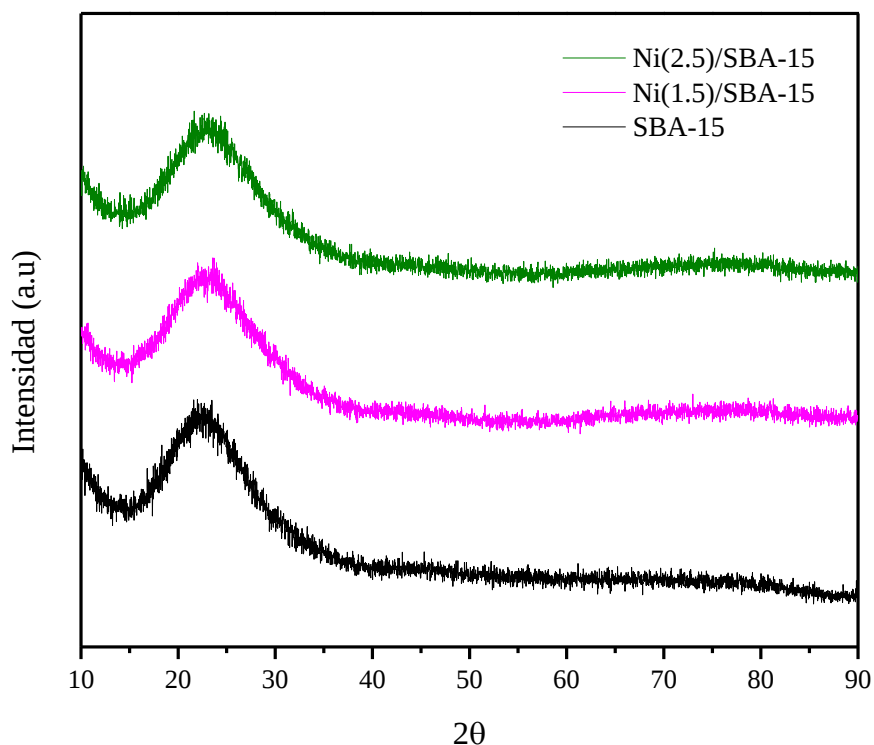


Figura 4.16. Patrones de difracción de rayos X de ángulo normal para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

4.2.2 Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

El contenido real de Ni en los materiales tipo Ni/SBA-15 fue determinado mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los porcentajes en peso detectados fueron de 0.28% para el material Ni(1.5)/SBA-15 y de 0.42% para Ni(2.5)/SBA-15, en comparación con las cantidades teóricas nominales de 1.5% y 2.5%, respectivamente. Esto representa eficiencias de incorporación cercanas al 19% y 17%, lo que sugiere que solo una fracción del níquel añadido quedó retenida en el sólido tras el proceso de impregnación húmeda incipiente y calcinación.

Este tipo de desviación es común en materiales sintetizados por impregnación a baja carga metálica, especialmente cuando se emplean soportes como SBA-15 que presentan superficies hidroxiladas poco reactivas hacia cationes metálicos. Adicionalmente, durante las etapas de secado o lavado, parte del precursor de Ni puede permanecer en forma soluble o débilmente adsorbido y ser removido, disminuyendo la cantidad final retenida. A pesar de ello, los contenidos detectados son adecuados para inducir cambios en la superficie del material y generar sitios metálicos activos, especialmente cuando se considera que a nivel catalítico incluso pequeñas cantidades de Ni^{2+} disperso pueden desempeñar algún papel relevante en procesos de activación de moléculas orgánicas, como se ha reportado en la literatura para reacciones de hidrogenación por transferencia catalítica (Daoura et al., 2021; Tao, Xin, et al., 2016).

Además, los valores relativamente bajos de incorporación también contribuyen a preservar la estructura mesoporosa de la SBA-15, evitando el bloqueo excesivo de los poros o la aglomeración de especies metálicas que pudieran inducir colapsos parciales o totales. Este comportamiento es coherente con los análisis de DRX y fisisorción de nitrógeno, donde se observó que la estructura mesoporosa se mantuvo prácticamente sin alteraciones tras la impregnación con níquel.

4.2.3 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 4.17 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15. En ambos casos se observan isothermas Tipo IV con bucle de histéresis H1, características de materiales mesoporosos bien ordenados. La persistencia de este tipo de isoterma indica que la incorporación de Ni en proporciones de 1.5% y 2.5%, mediante impregnación húmeda incipiente, no altera significativamente la estructura mesoporosa del soporte SBA-15. Por tanto, se confirma que el orden estructural del material se conserva tras la adición de especies metálicas en estas concentraciones.

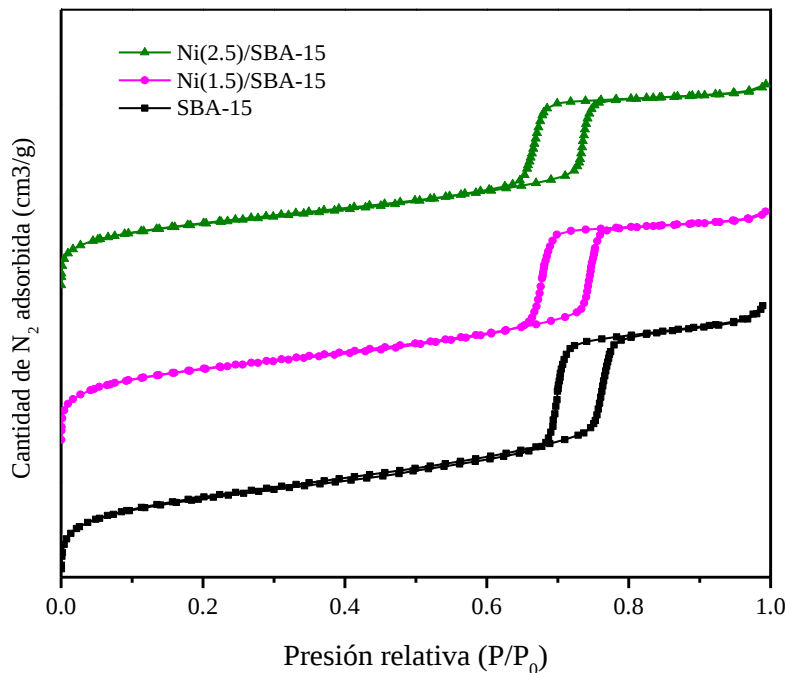


Figura 4.17. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

Como se puede observar en la Tabla 4.7, el área específica y el volumen de poro de los materiales modificados con Ni cambian al incrementar el contenido metálico. Este comportamiento puede atribuirse al recubrimiento de las paredes internas o al bloqueo parcial de los poros por especies de Ni, lo cual limita el acceso del nitrógeno al sistema poroso sin inducir colapso estructural (Li et al., 2019). El parámetro de red a_0 se mantuvo prácticamente constante, mientras que el espesor de pared w_t , calculado mediante la ecuación (3), presentó valores ligeramente superiores respecto a la SBA-15. Este aumento aparente se relaciona con la disminución del diámetro de poro, posiblemente por la presencia de especies de Ni ancladas dentro de los poros, lo cual reduce la sección útil de los mismos (He et al., 2017; Qiu et al., 2017).

Tabla 4.7. Parámetros texturales, estructurales para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

Material	Área_{BET} (m²/g)	D_p (nm)_{BJH}	V_p (cm³/g)_{BJH}	w_t (nm)	Ni^a %p
SBA-15	834.76	5.93	1.15	4.78	--
Ni(1.5)/SBA-15	743.54	5.53	0.97	5.23	0.28
Ni(2.5)/SBA-15	646.85	5.41	0.85	5.30	0.42

^a Porcentaje (%) de Ni obtenido mediante análisis por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La Figura 4.18 muestra las distribuciones de tamaño de poro obtenidas mediante BJH, donde se observa el desplazamiento hacia diámetros de poro menores, acompañado de la reducción en la intensidad del pico. Esta modificación indica menor fracción de poros accesibles dentro del intervalo dominante, lo que refuerza la hipótesis del bloqueo parcial de los canales mesoporosos por la presencia de las distintas especies de Ni. En conjunto, los resultados texturales y estructurales confirman que la impregnación con Ni modifica, de manera moderada, la porosidad accesible del material, manteniendo la organización mesoporosa global del soporte (Qiu et al., 2017).

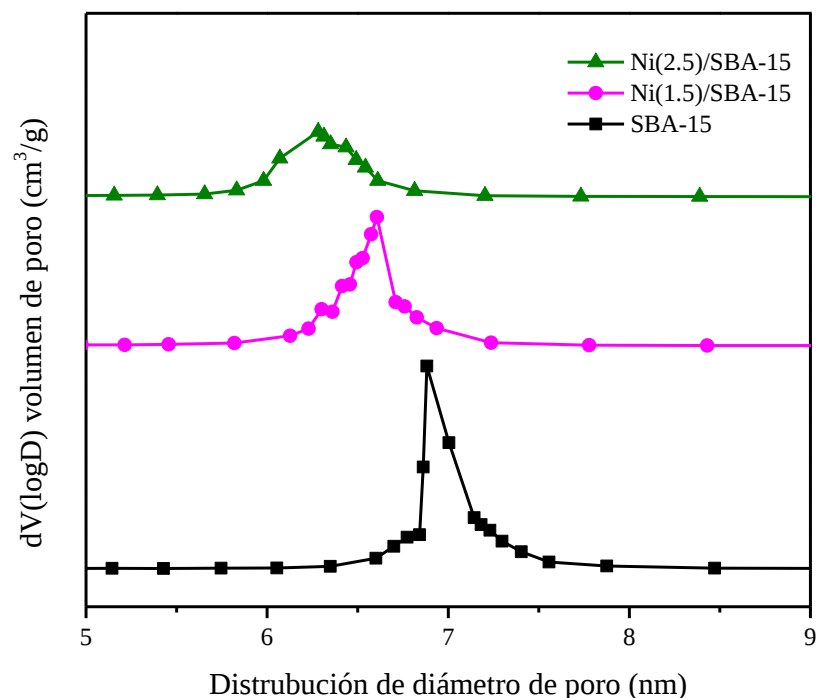


Figura 4.18. Distribución de diámetro de poro de los materiales SBA-15, Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 4.19 presenta las micrografías obtenidas por SEM para los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15, correspondientes a las imágenes 4.19a y 4.19b, respectivamente. En ambos casos se observa que la morfología de barras alargadas, característica del soporte SBA-15, se conserva tras el proceso de impregnación metálica. No se presentan colapsos estructurales ni aglomeraciones visibles a escala micrométrica, lo que indica que la incorporación de Ni no afecta de manera significativa la integridad morfológica del soporte.

Esta morfología concuerda con los resultados de difracción de rayos X de ángulo bajo, donde se mantuvieron las posiciones e intensidades de los picos correspondientes a los planos (100), (110) y (200), evidenciando que el orden mesoporoso típico de la SBA-15 se conserva aún después de la incorporación de Ni. De igual manera, los resultados de

fisisorción de nitrógeno mostraron que, aunque se presenta una disminución progresiva del área específica y del volumen de poro al aumentar la carga metálica, el perfil de isoterma Tipo IV con bucle de histéresis H1 permanece, lo cual respalda la preservación de la mesoestructura.

La ausencia de diferencias morfológicas notables entre los materiales con 1.5% y 2.5% en peso de Ni sugiere que, dentro del intervalo de carga metálica evaluado, el método de impregnación húmeda incipiente es adecuado para mantener la textura y morfología de la SBA-15.

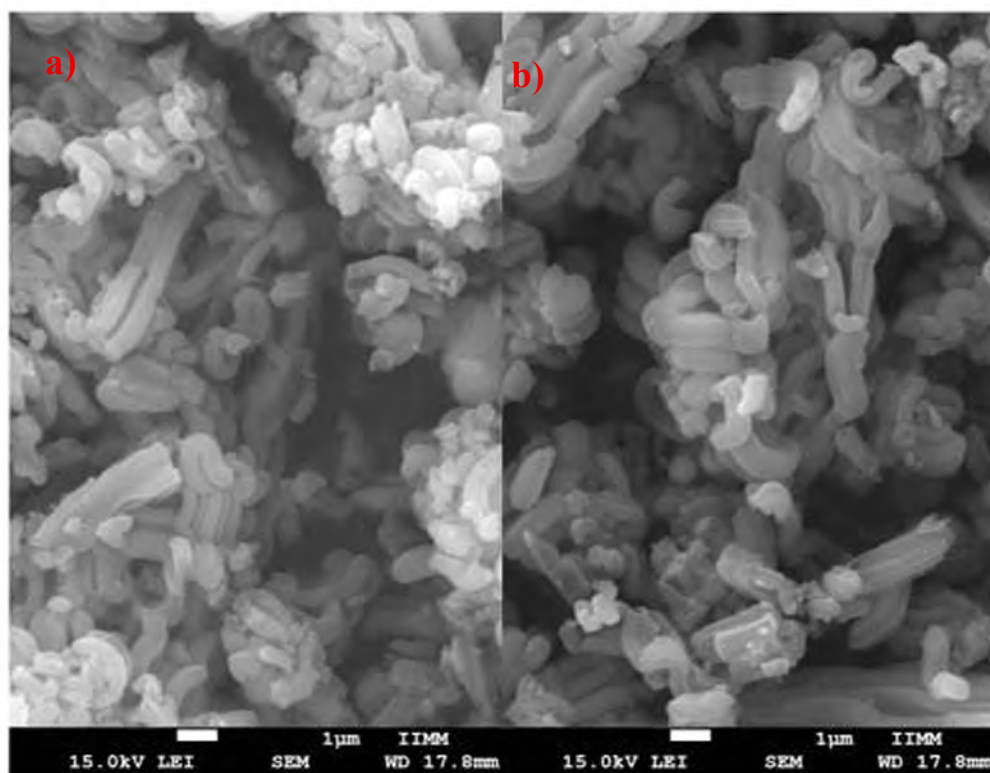


Figura 4.19. Micrografías a 5000x obtenidas mediante análisis SEM para los materiales Ni(1.5)/SBA-15 (a) y Ni(2.5)/SBA-15 (b).

4.2.5 Espectroscopia UV-Vis

La Figura 4.20 muestra los espectros UV-Vis de los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15. Para cada espectro se realizó una deconvolución gaussiana con ajuste $R^2 > 0.99$, permitiendo identificar las contribuciones electrónicas individuales de cada material.

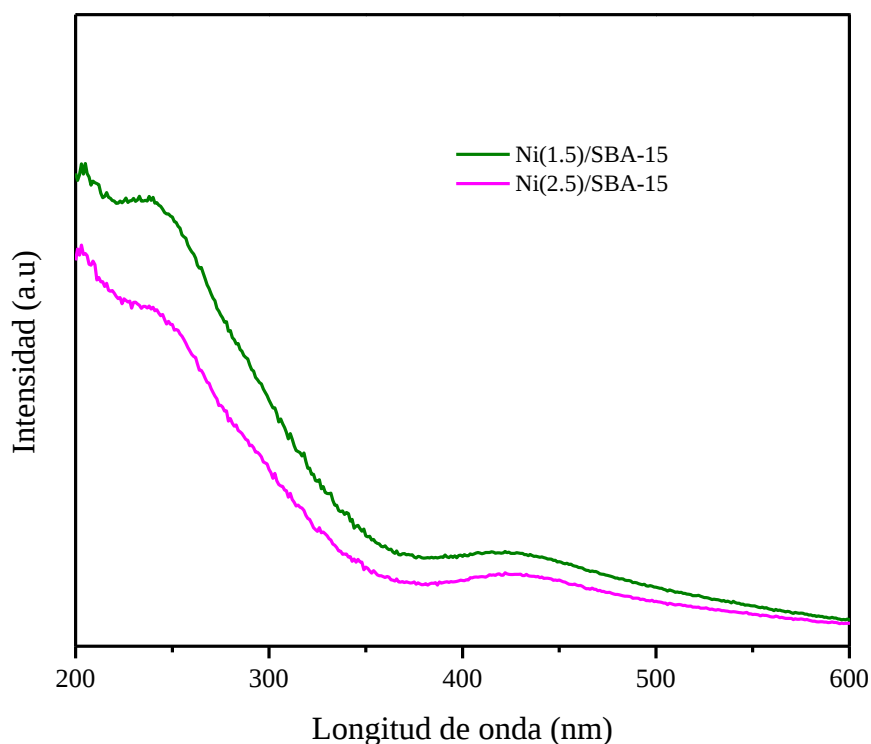


Figura 4.20. Espectro UV-Vis de los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

Los materiales impregnados con níquel mostraron absorciones representativas de las especies Ni^{2+} dispersas y asociadas a óxidos, en función de la cantidad metálica incorporada (Figuras 4.21a y 4.21b). En ambos casos se identificó una banda en 210–230 nm, atribuida a especies Ni^{2+} en coordinación tetraédrica, fuertemente ancladas a los grupos silanol del SBA-15 (Calzada et al., 2023; Ha et al., 2020)

Conforme aumentó el contenido de Ni de 1.5 a 2.5 % en peso, se incrementó la intensidad de la banda entre 250–280 nm, correspondiente a Ni^{2+} en coordinación octaédrica. Este comportamiento sugiere que una parte del Ni ya no se incorpora en sitios bien definidos del soporte y adopta geometrías más comunes de especies NiO hidratadas.

Bandas adicionales entre 300 y 370 nm fueron asignadas a oligómeros Ni–O–Ni, indicando interacciones entre centros metálicos en forma de agregados pequeños. Finalmente, la aparición de bandas amplias entre 400 y 500 nm, especialmente en el material Ni(2.5%wt)/SBA-15, Figura 4.22a, fue atribuida a óxidos de níquel (NiO) en partículas más grandes o superficiales, lo que indica una menor dispersión del metal a altas cargas (Calzada et al., 2023).

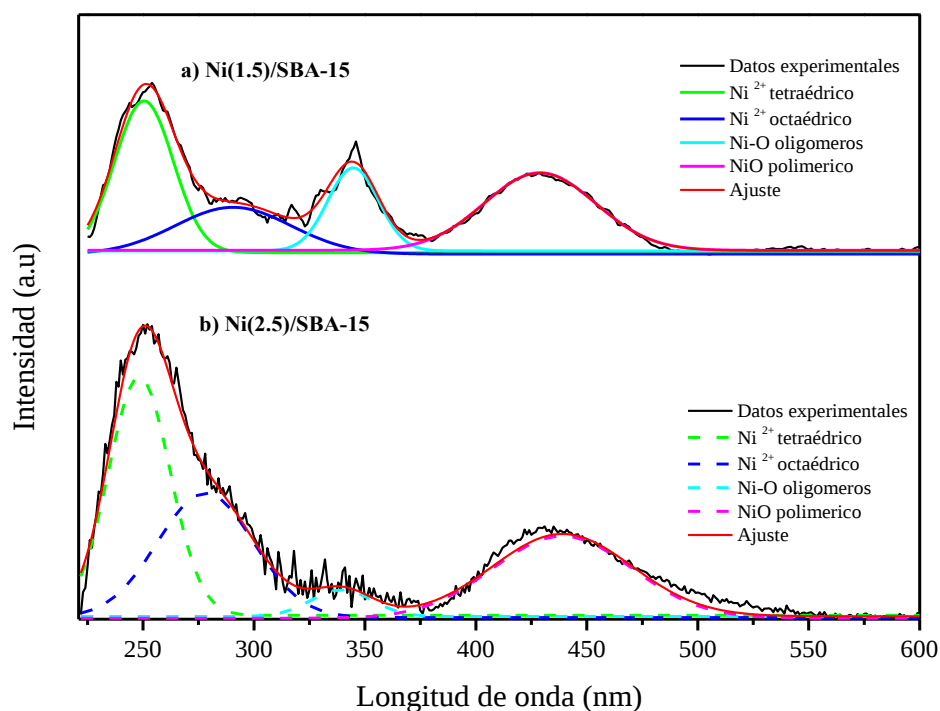


Figura 4.21. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa con deconvolución gaussiana para los materiales Ni(1.5)/SBA-15(a) y Ni(2.5)/SBA-15(b).

La deconvolución de los espectros permitió cuantificar las especies presentes, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.8. El material Ni(1.5%)/SBA-15 presentó una mayor proporción de especies tetraédricas (~32.63 %), relacionadas con acidez de Lewis, y una cantidad moderada de especies octaédricas (~20.01 %) y oligómeros Ni–O (~15.51 %). En cambio, el material Ni(2.5%)/SBA-15 mostró una mayor proporción de especies octaédricas (~30.11 %) y tetraédricas (~36.89 %), con una disminución notable en los oligómeros (~4.12 %), lo que indica una redistribución hacia especies monoméricas más hidratadas. Ambos materiales presentaron fracciones similares de óxidos NiO, con ligera disminución en el caso del material con mayor carga, probablemente debido a la redisolución parcial de especies superficiales. Estas diferencias sugieren que el aumento en la cantidad de Ni modifica la naturaleza de los sitios activos, favoreciendo geometrías octaédricas menos coordinadas con la estructura del soporte, lo cual podría influir en la formación de productos como el IPFE durante la reacción de CTH.

Tabla 4.8. Porcentaje relativo de especies de Ni determinadas por deconvolución de espectros UV-Vis en materiales Ni(y)/SBA-15, y su contribución estimada a los tipos de acidez.

Material	Lewis Ni ²⁺ tetraédrico (%)	Bronsted Ni ²⁺ octaédrico (%)	Ni-O oligómeros (%)	NiO (%)	Relación L/B
Ni(1.5)/SBA-15	32.63	20.01	15.51	31.85	1.6
Ni(2.5)/SBA-15	36.89	30.11	4.12	28.88	1.2

4.2.6 Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD)

Los perfiles de desorción de amoníaco (NH₃-TPD) de los materiales SBA-15 y Ni/SBA-15 se muestran en la Figura 4.22. El material SBA-15 presenta una desorción mínima de amoníaco, lo cual es consistente con su conocida baja acidez intrínseca. Sin embargo, tras la incorporación de Ni mediante impregnación húmeda incipiente, se observa un

incremento notable en la intensidad de las señales de desorción en el intervalo de 150 a 450° C, lo cual refleja una mayor densidad de sitios ácidos disponibles.

No obstante, al comparar los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15, se evidencia que la cantidad total de NH₃ desorbido disminuye al incrementar la carga de Ni, como se muestra en la Tabla 4.9. Esta tendencia, que sigue el orden:

$$\text{Ni(1.5) /SBA-15} > \text{Ni(2.5)/SBA-15} > \text{SBA-15},$$

Tabla 4.9. Cuantificación de la acidez total mediante el volumen de NH₃ desorbido en el análisis TPD para materiales SBA-15 y Ni/SBA-15

Material	Vol NH₃ (mmol/g)
SBA-15	-
Ni(1.5)/SBA-15	0.0155
Ni(2.5)/SBA-15	0.0119

La disminución en la cantidad de amoníaco desorbido observada tras la impregnación con Ni puede atribuirse principalmente a dos fenómenos interrelacionados. En primer lugar, el bloqueo físico de sitios ácidos. Las nanopartículas de Ni depositadas sobre la superficie de la SBA-15 pueden cubrir sitios accesibles, impidiendo que el NH₃ interactúe con ellos. Este efecto ha sido reportado por (Weng et al., 2015), quienes observaron una reducción significativa tanto en los sitios de Lewis como de Brønsted en materiales Ni/HZSM-5/SBA-15.

En segundo lugar, se considera la modificación química superficial inducida por el metal. La incorporación de especies Ni²⁺ altera el entorno electrónico del soporte, afectando particularmente la fuerza y densidad de los centros de Lewis. Esta interacción metal-soporte puede inducir una neutralización parcial de los sitios ácidos, reduciendo la afinidad global hacia el NH₃. Este fenómeno ha sido documentado en catalizadores Ni/SBA-15 y Pt/Ni/SBA-15, donde se reporta una disminución en la acidez total como

consecuencia directa de dicha interacción (Kannan et al., 2023; Sudhakar & Pandurangan, 2018).

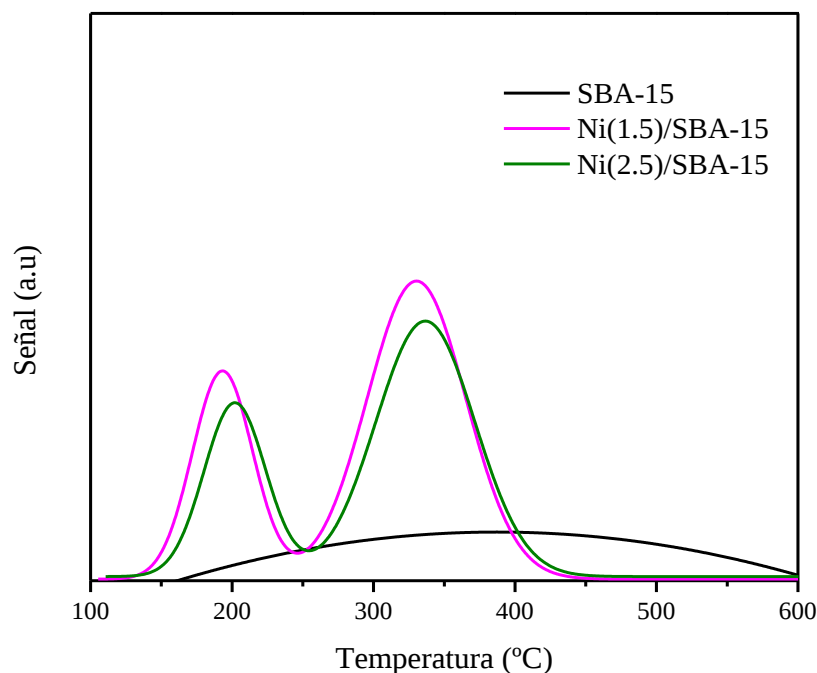


Figura 4.22. Perfiles de desorción de amoníaco (TPD-NH₃) de los materiales Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

4.2.7 Justificación de la selección de las cargas metálicas en los materiales bifuncionales

Para el estudio de los catalizadores bifuncionales Ni/Hf-SBA-15(40), se seleccionaron dos niveles de carga metálica: 1.5% y 2.5% en peso de Ni. Esta elección se fundamentó en los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización estructural, ácido-base y catalítica, los cuales permitieron identificar condiciones adecuadas para explorar el efecto de la funcionalidad metálica.

Los análisis por difracción de rayos X de bajo ángulo, difracción de rayos X de ángulo normal y fisisorción de nitrógeno confirmaron que ambos materiales conservaron la estructura mesoporosa del soporte SBA-15 tras la incorporación del Ni mediante impregnación húmeda incipiente. Aunque se observaron disminuciones progresivas en el área específica, volumen de poro y diámetro de poro al aumentar la carga metálica, estos cambios se atribuyen a la depositación parcial de especies metálicas sobre las paredes internas de los canales mesoporosos.

Por otro lado, el análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) mostró perfiles similares para ambos catalizadores, con ligeras diferencias en la cantidad total de NH₃ adsorbido. Esto indica que la incorporación de una mayor cantidad de Ni no provocó una pérdida o aumento drástico en la acidez superficial, lo cual permite estudiar el efecto del contenido metálico sin introducir cambios abruptos en la densidad o tipo de sitios ácidos disponibles.

Adicionalmente, se realizaron pruebas catalíticas preliminares utilizando materiales Ni/SBA-15 (es decir, sin la funcionalidad ácida del Hf), los cuales no mostraron actividad catalítica en la conversión de FUR. Este resultado evidenció que la funcionalidad metálica por sí sola no es suficiente para activar el sustrato bajo las condiciones de reacción estudiadas, y que la presencia de centros ácidos proporcionados por el Hf es esencial para iniciar la transformación.

Por estas razones, se seleccionaron dos niveles representativos de carga metálica (1.5% y 2.5% en peso de Ni) para ser incorporados en el sistema Hf-SBA-15(40), con el objetivo de evaluar cómo varía la trayectoria de reacción del FUR en presencia de una funcionalidad ácido-metal. Esta elección permite analizar el efecto de la proporción metálica en un sistema que conserva la estructura mesoporosa y mantiene un entorno ácido activo.

4.3 Materiales bifuncionales Ni/Hf-SBA-15

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.23 muestra los patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para los materiales bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). En ambos casos se observan tres señales características en posiciones de 2θ cercanas a 1.0° , 1.6° y 1.8° , correspondientes a los planos (100), (110) y (200), típicos de una estructura mesoporosa hexagonal bien ordenada tipo $p6mm$. Si bien se aprecia una variación ligera en la posición de los picos con respecto a la SBA-15, dicha desviación es mínima y sugiere una leve alteración en la periodicidad del arreglo mesoestructural, posiblemente asociada a la incorporación de especies metálicas en la matriz. No obstante, los resultados confirman que la estructura mesoporosa se conserva en ambos materiales, lo que refuerza la afirmación de que el proceso secuencial de incorporación de Hf y Ni no modifica de forma significativa el ordenamiento del soporte.

La Tabla 4.10 muestra los valores de distancia interplanar d_{100} calculados mediante la ecuación (1). Los valores obtenidos fueron de 10.44 nm para Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y de 10.33 nm para Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40), superiores al valor observado para la SBA-15 (9.27 nm), pero ligeramente menores respecto a Hf-SBA-15(40) (10.88 nm). Esta expansión relativa de la estructura mesoporosa confirma la influencia del Hf incorporado estructuralmente, cuyo mayor radio iónico genera la expansión de la red de sílice. Sin embargo, la posterior incorporación superficial de Ni parece inducir un efecto de contracción leve, posiblemente relacionado el bloqueo parcial de poros por especies de Ni, que limitan la expansión del sistema sin colapsarlo (He et al., 2017; Udayakumar & Pandurangan, 2017).

Tabla 4.10. Distancia interplanar d_{100} y parámetro de red a_0 calculados por DRX de bajo ángulo para materiales SBA-15 y Ni/Hf-SBA-15.

Material	a_0 (nm)	d_{100} (nm)
SBA-15	10.71	9.27
Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40)	12.06	10.44
Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40)	11.92	10.33

De manera congruente, los valores del parámetro de red a_0 , calculado a partir de d_{100} por medio de la ecuación (2), resultaron de 12.06 nm para Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y de 11.92 nm para Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40), siendo ligeramente mayores a los de la SBA-15 (10.71 nm) y similares al material Hf-SBA-15(40) (12.57 nm). Este comportamiento intermedio refuerza la hipótesis de un efecto compensado entre la expansión estructural inducida por el Hf y la moderada contracción derivada de la impregnación de Ni, lo cual ha sido reportado para sistemas donde coexisten centros metálicos estructurales y superficiales con diferente naturaleza química (Calzada et al., 2023; Kannan et al., 2023).

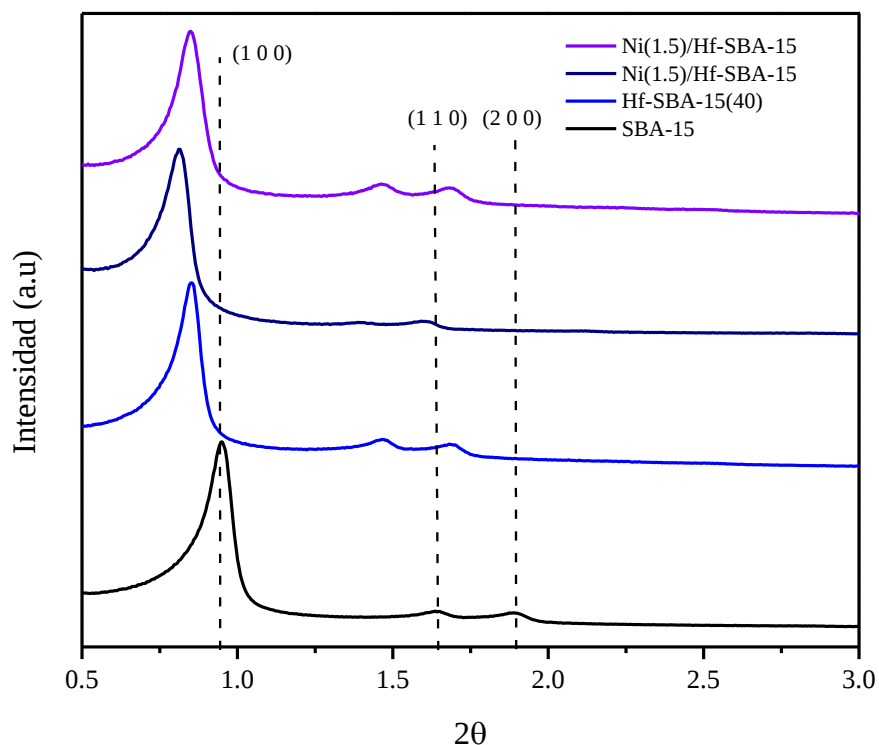


Figura 4.23. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

En cuanto a los patrones de difracción de ángulo normal (Figura 4.24), los dos materiales bifuncionales presentan un halo amorfo centrado entre 22° y 23° , atribuible a la naturaleza amorfa del soporte de sílice, sin señales definidas de cristalinidad asociadas a NiO o HfO_2 , lo que sugiere una alta dispersión de Hf y Ni en la matriz y sobre la misma.

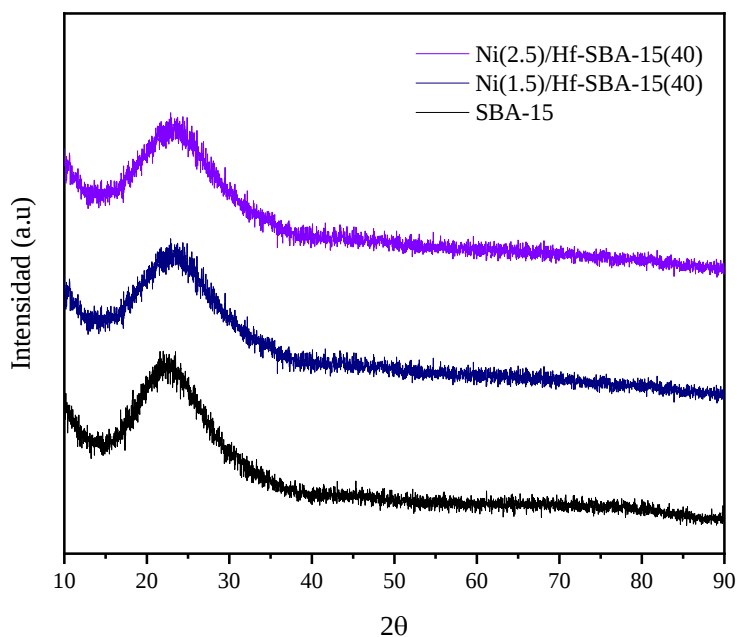


Figura 4.24. Patrones de difracción de rayos X de ángulo normal para los materiales SBA-15, Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

4.3.2 Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

El contenido real de Ni y Hf en los materiales bifuncionales Ni(y)/Hf-SBA-15(40) fue determinado mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los valores obtenidos, expresados peso para el Ni y como relación molar Si/Hf para el Hf, se presentan en la Tabla 4.11. Para el material Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) se detectó concentración de 0.25% de Ni y la relación Si/Hf de 53.3, mientras que en el caso de Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40), los valores fueron de 0.56% y 54.1, respectivamente. En ambos casos, los contenidos reales de Ni fueron inferiores a los valores teóricos nominales, lo que sugiere una incorporación parcial del metal durante el proceso de impregnación. Este comportamiento es común en sistemas de baja carga metálica y puede atribuirse a la limitada interacción entre las especies de Ni^{2+} y los grupos superficiales del soporte, así como a la pérdida de precursor durante las etapas de secado y calcinación (Calzada et al., 2023; Tao, Xin, et al., 2016). En cuanto al Hf, las relaciones molares Si/Hf obtenidas se mantuvieron cercanas a las del material Hf-SBA-15(40), lo

cual indica que el proceso de impregnación con Ni no alteró significativamente la cantidad de Hf presente en el sólido. Esto sugiere que el metal impregnado se deposita principalmente sobre la superficie del soporte sin inducir redistribución ni lixiviación de los elementos estructurales.

4.3.3 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 4.25 presenta las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). En ambos casos se observan isothermas Tipo IV con bucle de histéresis H1, características de materiales mesoporosos con canales cilíndricos abiertos y distribución uniforme de tamaño de poro (Zhao et al., 1998). Esta forma de isoterma confirma que el orden estructural del soporte se conserva aún después de la incorporación secuencial de Hf y Ni, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por DRX.

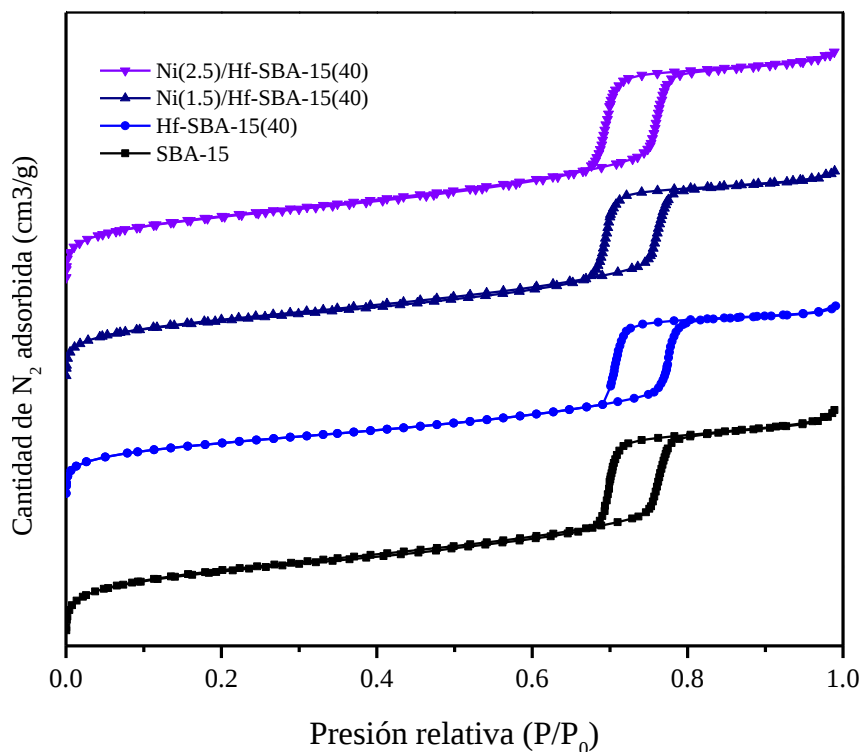


Figura 4.25. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(40) y Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

Los valores de área específica (BET), volumen de poro y diámetro de poro (BJH) obtenidos se presentan en la Tabla 4.11. En comparación con el soporte SBA-15 y el material Hf-SBA-15(40), ambos materiales bifuncionales muestran la disminución progresiva en el área específica, pasando de 834.76 m²/g en la SBA-15 a 636.15 m²/g en el material Hf-SBA-15(40) y con la incorporación de Ni en este, a 603.37 m²/g en el material Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y a 569.00 m²/g en material Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). Esta reducción puede atribuirse al recubrimiento parcial de las superficies internas o al bloqueo de los canales por especies metálicas impregnadas, sin que esto implique la pérdida del orden estructural (He et al., 2017; Osuga et al., 2022b; Qiu et al., 2017).

Tabla 4.11. Parámetros texturales, de los materiales SBA-15, Hf-SBA-15(20), Ni(1.5)/SBA-15 y Ni(2.5)/SBA-15.

Material	Área_{BET} (m²/g)	D_p (nm)_{BJH}	V_p (cm³/g)_{BJH}	w_t (nm)	Si/Hf ^a	% Ni ^a
SBA-15	834.76	5.93	1.15	4.78	-	-
Hf-SBA-15(40)	636.15	6.17	0.93	6.40	57.7	-
Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40)	703.37	6.10	1.02	5.96	53.3	0.25
Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40)	569.00	5.57	0.81	6.35	54.1	0.56

^a Relación molar Si/Hf y % de Ni obtenidos mediante análisis por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Asimismo, se observa la disminución en el volumen de poro (de 0.93 a 0.81 cm³/g) y en el diámetro de poro (de 6.17 a 5.57 nm), más evidente al incrementar la carga metálica. Esto indica accesibilidad reducida hacia los poros, lo cual puede asociarse a la presencia de NiO o agregados metálicos parcialmente confinados en el interior de los poros. Esta tendencia también se refleja en la Figura 4.26, donde la distribución de diámetro de poro se desplaza hacia valores menores y presenta menor intensidad en el pico principal (Huang et al., 2019; Qiu et al., 2017).

Respecto al espesor de pared (w_t), se mantiene en valores elevados para ambos materiales bifuncionales (5.96–6.35 nm), lo que, junto con el mantenimiento del parámetro de red observado en los difractogramas, sugiere que la incorporación de especies metálicas no genera colapsos estructurales significativos, sino una compactación localizada de la red mesoporosa.

Estos resultados indican que la incorporación de Ni sobre el material Hf-SBA-15(40) genera una modificación progresiva de la porosidad accesible, dependiente del contenido metálico. A 1.5% en peso de Ni, el sistema conserva una elevada accesibilidad textural, mientras que a 2.5% en peso se observa una reducción significativa en el área y volumen de poro, lo cual puede impactar en la difusión de reactivos y productos durante la reacción catalítica.

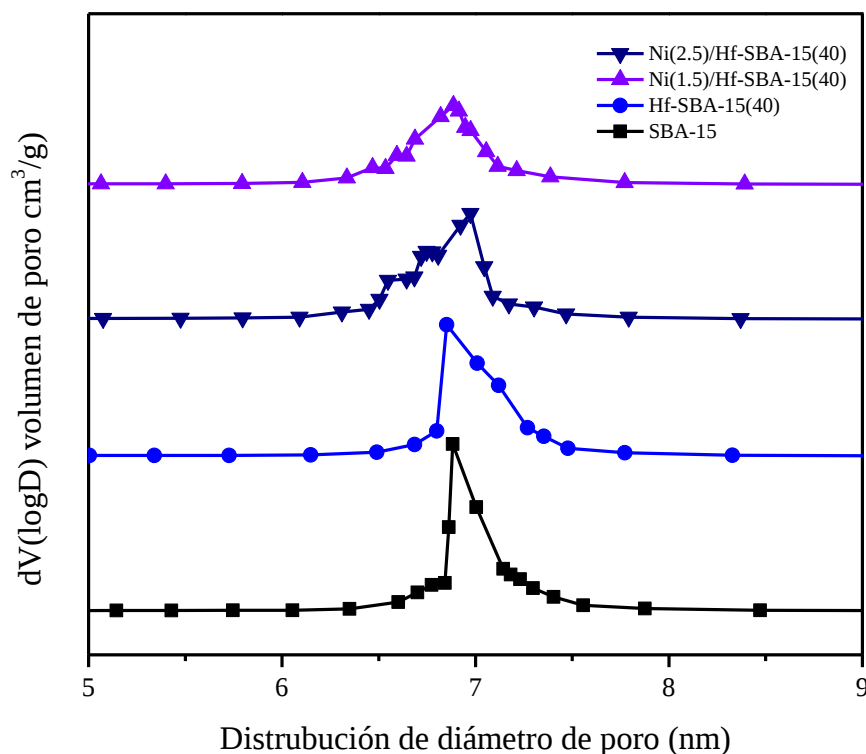


Figura 4.26. Distribución de diámetro de poro de los materiales SBA-15, Hf SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías obtenidas por SEM para los materiales bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40) se muestran en la Figura 4.27. En ambos casos se observa que la morfología base del soporte SBA-15, caracterizada por partículas alargadas tipo barra con superficie rugosa y distribución aleatoria, se conserva tras el proceso de impregnación con Ni. Esta morfología concuerda con los resultados obtenidos por DRX y fisisorción de nitrógeno, donde no se evidenciaron colapsos estructurales significativos atribuibles al tratamiento de impregnación húmeda incipiente en el material Hf-SBA-15(40).

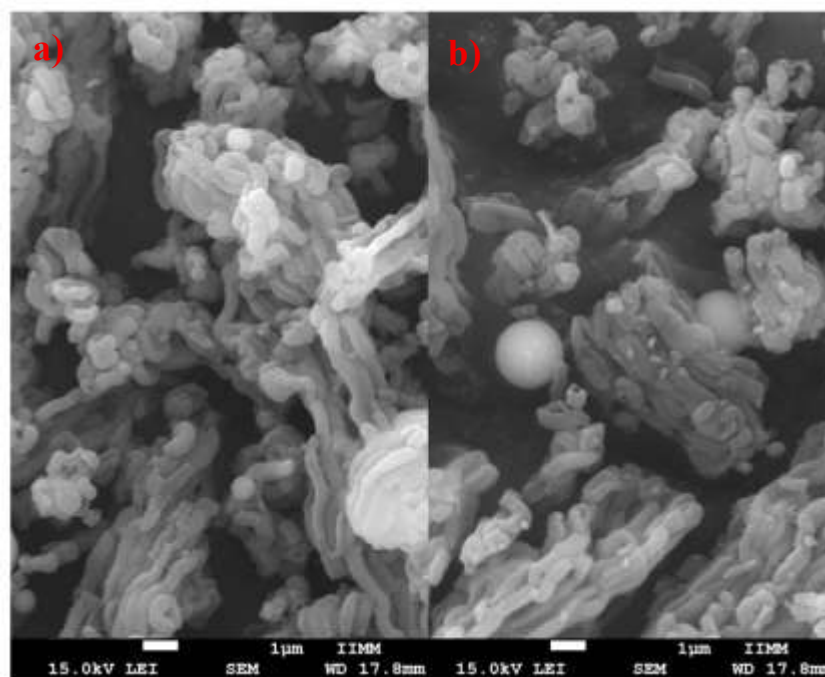


Figura 4.27. Micrografías a 5000x obtenidas mediante análisis SEM para los materiales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) (a) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40) (b).

4.3.5 Espectroscopía UV-Vis

La Figura 4.28 muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa correspondientes a los materiales bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). En ambos

casos se observa un comportamiento espectral complejo, resultado de la superposición de transiciones electrónicas asociadas a especies de Hf^{4+} y Ni^{2+} en distintos entornos de coordinación.

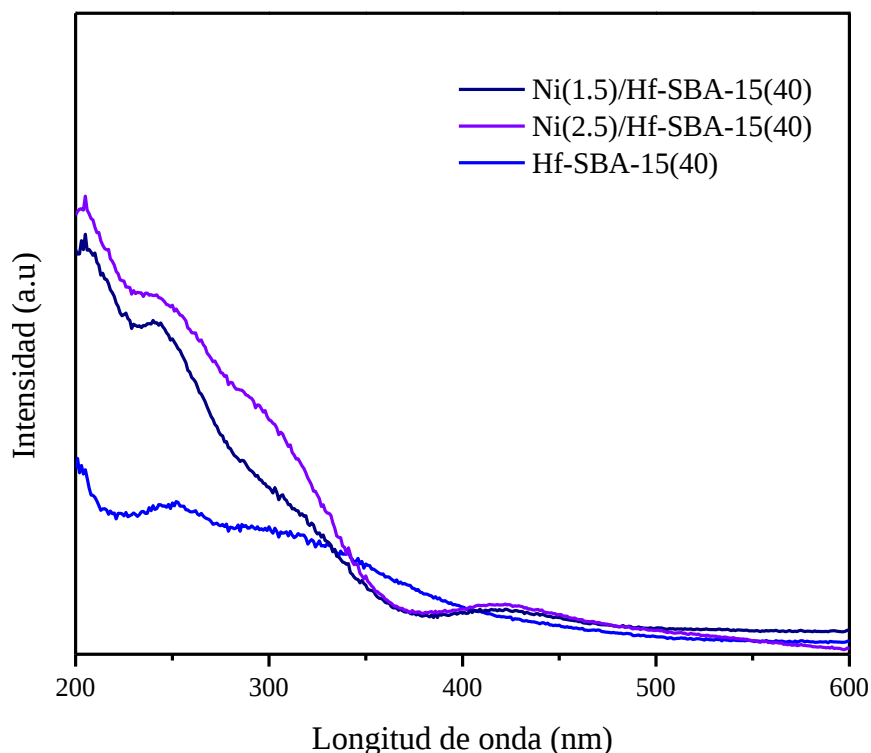


Figura 4.28. Espectro UV-Vis de los materiales Hf-SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

Para facilitar su análisis, los espectros fueron deconvolucionados mediante funciones gaussianas (Figura 4.30a y 4.30b), identificando contribuciones bien definidas en regiones clave del espectro. Ambos materiales presentan una banda intensa entre 220 nm-250 nm, atribuida a transiciones de carga ligando-metal (LMCT) de O^{2-} hacia centros Hf^{4+} en coordinación tetraédrica, indicativas de una incorporación efectiva del hafnio en la red de sílice (Ha et al., 2020; Tututi-Ríos et al., 2022) (Tututi-Ríos et al., 2022; Osuga et al.,

2022a). Ambos materiales presentan una banda intensa entre 220 nm-250 nm, atribuida a transiciones de carga ligando-metal (LMCT) de O^{2-} hacia centros Hf^{4+} en coordinación tetraédrica, indicativas de una incorporación efectiva del hafnio en la red de sílice (Ha et al., 2020; Tututi-Ríos et al., 2022).

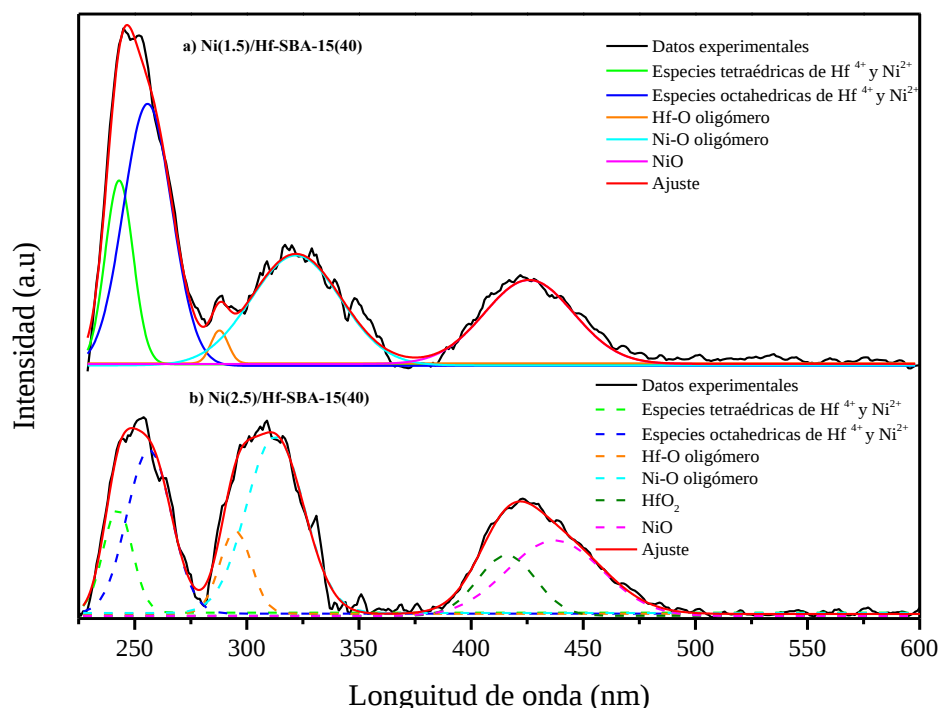


Figura 4.29. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa con deconvolución gaussiana para el material Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40).

Adicionalmente, se detectaron bandas en la región de 270–310 nm, asociadas a especies Hf^{4+} en coordinación octaédrica parcialmente hidratada y a especies Ni^{2+} coordinadas en geometrías octaédricas, típicas de óxidos de Ni altamente dispersos o parcialmente hidratados. Las especies octaédricas de Hf y Ni han sido asociadas con la generación de sitios ácidos de Brønsted, atribuidos a la presencia de grupos hidroxilo terminales ($-OH$) coordinados al centro metálico. Este tipo de acidez resulta complementaria a la acidez de Lewis conferida por las especies tetraédricas, y puede desempeñar un papel relevante en mecanismos catalíticos que involucren activación de alcoholes, carbonilos o transferencia

DECOdesconvolución 310 nm, más intensas en el material con mayor carga metálica total, asociadas a oligómeros Hf–O–Hf similares al material Hf-SBA-15(40).

Las bandas en la región de 310–380 nm fueron asignadas a oligómeros Ni–O–Ni, cuya intensidad aumentó notablemente al pasar de 1.5% a 2.5% en peso de Ni, indicando una mayor tendencia a la agregación metálica. Finalmente, en el material Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40) se detectó una banda ancha en el intervalo 380–500 nm, atribuida a una combinación de NiO y posiblemente HfO₂, lo que sugiere una reorganización estructural o sobresaturación del soporte con especies metálicas. La posible interacción entre Ni y Hf podría estar promoviendo la formación de especies mixtas o facilitando la segregación de óxidos metálicos en la superficie (Calzada et al., 2023; Smeets et al., 2010).

En conjunto, el análisis espectroscópico confirma que los materiales bifuncionales conservan las especies activas del Hf estructural (Td y oligómeros) y desarrollan progresivamente características espectrales asociadas al Ni a medida que aumenta su concentración. La coexistencia de especies tetraédricas y octaédricas tanto de Hf⁴⁺ como de Ni²⁺, junto con la aparición de agregados tipo Ni–O–Ni, evidencia un entorno bifuncional bien definido, cuya proporción y distribución dependerá de la carga metálica. Esta combinación estructural puede tener implicaciones directas en la actividad catalítica de los materiales, particularmente en reacciones que requieren una sinergia entre acidez de Lewis y funcionalidad metálica.

Los resultados de la deconvolución de los espectros se resumen en la Tabla 4.12, donde se cuantifican las distintas especies metálicas presentes en los materiales bifuncionales. En el caso del material Ni(1.5%)/Hf-SBA-15(40), se observó una mayor proporción de especies octaédricas (~35.53 %) frente a las tetraédricas (~14.32 %), indicando una contribución predominante de posible acidez de Brønsted. Este material también presentó un contenido significativo de oligómeros Ni–O (~27.58 %) y ausencia de HfO₂, lo que sugiere una alta dispersión de las especies metálicas y un entorno bifuncional bien distribuido.

Por otro lado, al incrementar la carga metálica a 2.5 % de Ni, se evidenció una reducción en la proporción de especies tetraédricas (~9.02 %) y octaédricas (~21.53 %), junto con un aumento en los oligómeros Hf–O (~7.75 %) y la aparición de HfO₂ (~10.36 %),

indicando una posible sobresaturación del soporte. La fracción de oligómeros Ni–O (~30.05 %) y óxidos NiO (~21.29 %) también fue mayor, lo que confirma una mayor tendencia a la agregación metálica en este sistema.

Estas observaciones confirman que la impregnación de Ni modifica significativamente la distribución estructural de los centros activos del soporte, afectando tanto la dispersión como el tipo de especies generadas. La coexistencia de especies ácidas (Hf y Ni en coordinación Td y Oh) y metálicas en distintas proporciones genera un entorno bifuncional ajustable, que puede influir de manera directa en las rutas de reacción seguidas durante la conversión de furfural. Particularmente, la presencia combinada de sitios ácidos de Lewis y Brønsted, así como especies metálicas oxidadas podría favorecer rutas de formación de productos como el (propan-2-iloximetil)furano (IPFE).

Tabla 4.12. Porcentaje relativo de especies metálicas (Hf y Ni) determinadas por deconvolución de espectros UV-Vis en materiales bifuncionales Ni(y)/Hf-SBA-15(40), y su contribución estimada a la acidez y naturaleza estructural del sólido.

Material	Lewis Hf ⁴⁺ y Ni ²⁺ tetraédrico	Brønsted Hf ⁴⁺ y Ni ²⁺ octaédrico	Hf-O oligómero	Ni-O oligómero	HfO ₂	NiO	Relación L/B
Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40)	14.32	35.53	1.59	27.58	0.00	20.98	0.4
Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40)	9.02	21.53	7.75	30.05	10.36	21.29	0.4

4.3.6 Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD)

La Figura 4.30 muestra los perfiles de desorción de amoníaco para los materiales bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40) en comparación con el material Hf-SBA-15(40). Los materiales bifuncionales presentan una disminución en la intensidad y área bajo la curva con respecto al material Hf-SBA-15(40), lo cual refleja una reducción significativa en la cantidad de sitios ácidos disponibles tras la incorporación de Ni. La cantidad total de NH₃ desorbido sigue la tendencia mostrada en la Tabla 4.13:

Hf-SBA-15(40) > Ni(1.5%)/Hf-SBA-15(40) > Ni(2.5%)/Hf-SBA-15(40).

Tabla 4.13. Cuantificación de la acidez total mediante el volumen de NH_3 desorbido en el análisis TPD para materiales Hf-SBA-15(40) y Ni/Hf-SBA-15.

Material	Vol NH_3 (mmol/g)
Hf-SBA-15(40)	0.0928
Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40)	0.0758
Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40)	0.0668

Este comportamiento concuerda con lo reportado en sistemas Ni/SBA-15, donde la impregnación metálica reduce la acidez accesible debido al bloqueo físico de los sitios ácidos por especies de NiO dispersas, lo cual restringe el acceso del NH_3 a los centros activos superficiales (Kannan et al., 2023; Sudhakar & Pandurangan, 2018).

Además de la disminución de la acidez total, se observa un desplazamiento del perfil de desorción hacia temperaturas menores. En el caso del soporte Hf-SBA-15(40), la desorción ocurre principalmente en el intervalo de 250–400° C, asociado con sitios de acidez moderada. Sin embargo, en los materiales bifuncionales, los perfiles se centran en temperaturas entre 180 y 300° C, lo que sugiere una mayor proporción de sitios ácidos débiles a moderados y una menor contribución de centros ácidos fuertes.

Este cambio no se explica únicamente por un efecto físico de recubrimiento. También puede deberse a una modificación del entorno ácido–base superficial inducida por la presencia de especies de NiO. Estas especies pueden contribuir con sitios ácidos de Lewis, asociados a cationes Ni^{2+} coordinados en la superficie, pero también se ha reportado que poseen carácter básico superficial, especialmente cuando presentan grupos oxo o hidroxilos terminales en condiciones parcialmente hidratadas (Besson et al., 2014; Sudhakar & Pandurangan, 2018). Esta dualidad puede generar interacciones competitivas

o neutralización parcial de los centros ácidos de Hf, reduciendo tanto la densidad como la fuerza de los sitios activos disponibles para la adsorción de NH_3 .

En conjunto, estos resultados confirman que la incorporación de níquel sobre Hf-SBA-15(40) no solo disminuye la cantidad total de sitios ácidos, sino que también altera su fuerza, favoreciendo la aparición de sitios más débiles. Esta transformación puede tener consecuencias relevantes sobre la actividad y selectividad catalítica del sistema, especialmente en reacciones sensibles al tipo y fuerza de acidez presente. En conjunto, la incorporación de Ni conduce a una disminución tanto en la cantidad como en la fuerza de los sitios ácidos. Este efecto es más pronunciado conforme se incrementa el contenido metálico, como lo demuestra la comparación entre los perfiles de Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

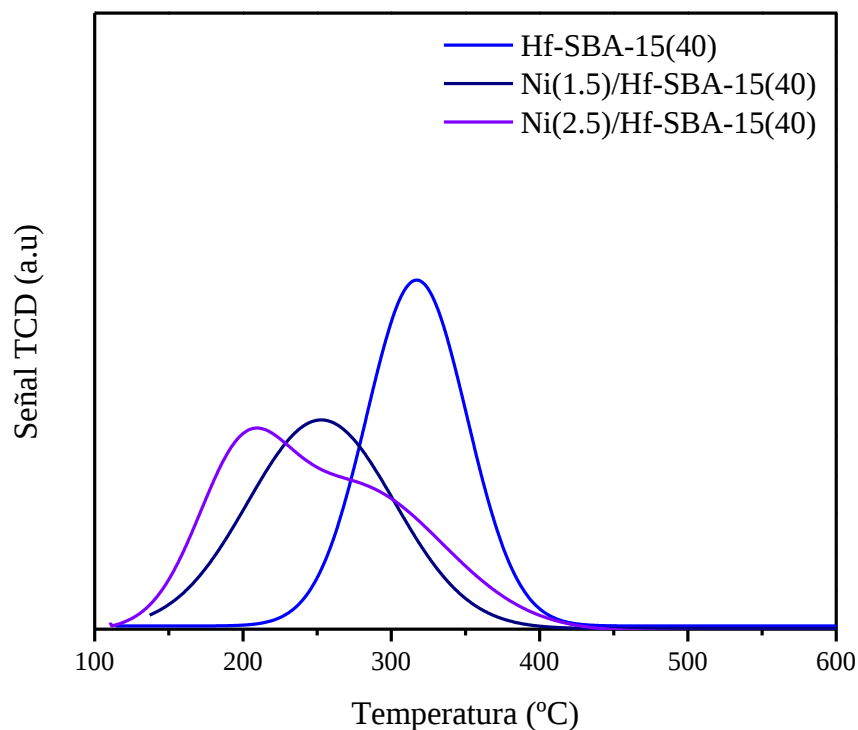


Figura 4.30. Perfiles de desorción de amoníaco (TPD-NH₃) de los materiales Hf-SBA-15(40), Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

4.3.7 Estudio de reacción

La Figura 4.31 presenta la evolución de la conversión de furfural en función del tiempo para los catalizadores bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). Ambos sistemas alcanzan conversiones cercanas 90 % tras 4 h de reacción. No obstante, al comparar estas curvas con las obtenidas previamente para el material monofuncional Hf-SBA-15(40), se observa una cinética de reacción más lenta en los catalizadores bifuncionales. Mientras que el catalizador Hf-SBA-15(40) alcanzó niveles cercanos al 95% de conversión en tan solo 2 h, el sistema Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) requirió el doble de tiempo para alcanzar un valor similar. Este comportamiento sugiere que la incorporación de Ni modifica la disponibilidad y efectividad de los sitios ácidos generados por el Hf, que en el caso de los materiales monofuncionales mostraron gran capacidad para activar el grupo carbonilo del FUR. Como se confirmó en los análisis de TPD de NH_3 , la introducción de Ni conduce a una disminución en la acidez total, ya sea por bloqueo físico de los sitios de ácidos generados por el Hf o por modificación electrónica inducida por las especies metálicas.

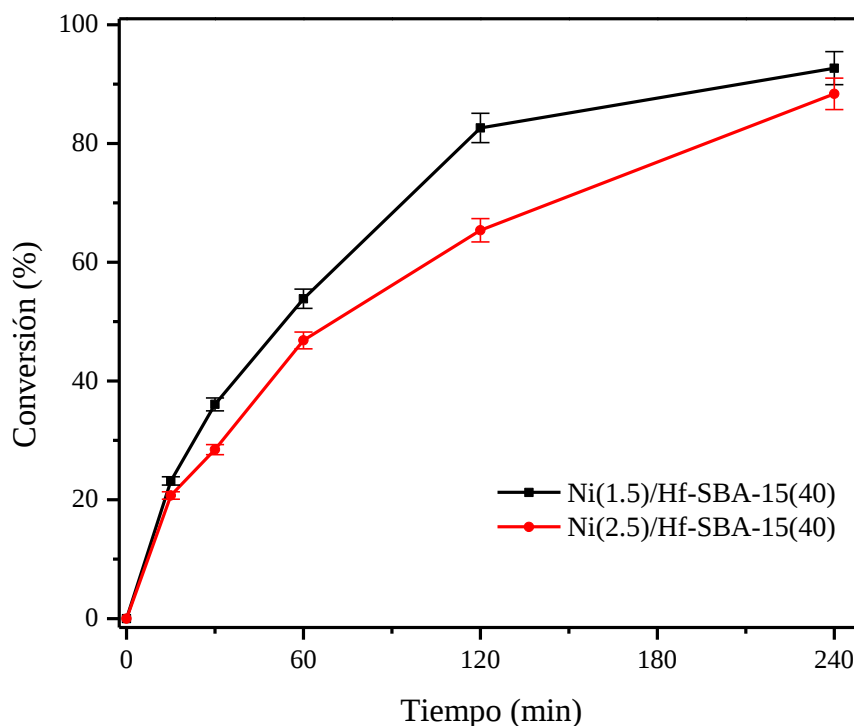


Figura 4.31. Conversión de furfural (%) en función del tiempo para los catalizadores bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40) a 140° C. Condiciones de reacción: relación molar i-PrOH/FUR = 50, relación másica FUR/catalizador = 1.

En este contexto, el Hf puede considerarse como el principal responsable de la activación del FUR vía transferencia catalítica de hidrógeno (CTH), mientras que la funcionalidad metálica del Ni parece intervenir predominantemente en etapas posteriores, como la transformación del FOH hacia IPFE. La incorporación de Ni, si bien amplía la funcionalidad del sistema al habilitar rutas adicionales como la eterificación del FOH, introduce una competencia por los sitios proporcionados por el Hf, que ralentiza la cinética global de conversión durante las primeras etapas. Estos resultados destacan la importancia del equilibrio ácido-metal en catalizadores bifuncionales, de manera que se conserven las ventajas cinéticas del soporte ácido, al tiempo que se modula selectivamente la formación de productos derivados como IPFE.

La Figura 4.32 muestra la evolución de la selectividad hacia FOH y IPFE como función del tiempo para los catalizadores bifuncionales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). En ambos casos, se observa una selectividad inicial elevada hacia FOH (~50 % a los 15 min), la cual disminuye progresivamente conforme avanza la reacción, mientras que la selectividad hacia IPFE se incrementa de manera continua, alcanzando más del 90 % al final del periodo de reacción para ambos materiales. Este comportamiento es característico de una reacción consecutiva, donde el producto intermedio (FOH) se transforma posteriormente en un segundo producto (IPFE) a medida que el tiempo de residencia aumenta.

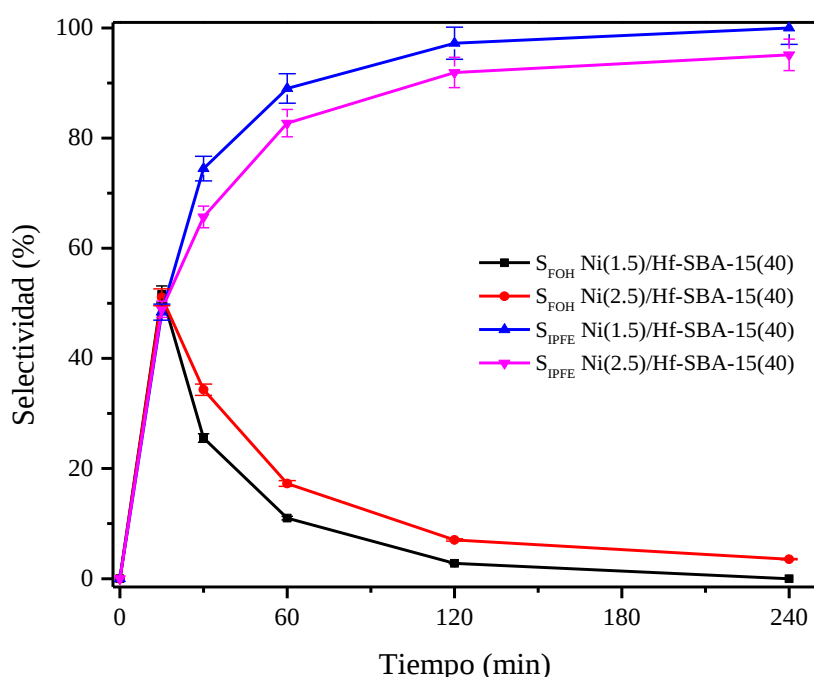


Figura 4.32. Evolución de la selectividad (%) hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) en función del tiempo de reacción para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

Este comportamiento evidencia que el FUR es primero hidrogenado a FOH mediante la acción de los sitios ácidos generados por el Hf, y que posteriormente el FOH es convertido en IPFE mediante una reacción de eterificación catalizada por los sitios metálicos de Ni.

En comparación con el material monofuncional Hf-SBA-15(40), que mantiene selectividades elevadas hacia FOH durante periodos más prolongados, los catalizadores bifuncionales muestran una modulación clara de la ruta de reacción, producto de la interacción entre las funciones ácida y metálica. En este contexto, la bifuncionalidad ácido-metal actúa como una herramienta catalítica que permite controlar la evolución del sistema y ajustar la distribución de productos.

La Figura 4.33 muestra la evolución del rendimiento hacia FOH e IPFE con respecto al tiempo para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). En ambos casos, el FOH presenta un rendimiento máximo en los primeros 30 min, seguido por una disminución progresiva. Paralelamente, el IPFE aumenta continuamente, alcanzando valores cercanos al 90% a las 4 h de reacción. En los ensayos catalíticos, el sistema Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) presentó un rendimiento final superior hacia IPFE en comparación con el material Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). Esta diferencia podría atribuirse a una mejor dispersión del Ni en el material con menor carga metálica, lo que permitiría una mayor accesibilidad de los sitios activos sin obstruir significativamente los centros ácidos del soporte. En cambio, una mayor concentración de Ni puede favorecer fenómenos de bloqueo parcial de estos sitios o la formación de especies metálicas menos activas, afectando la reacción de eterificación. Estos resultados sugieren que, para los materiales bifuncionales, la modulación de la cantidad de Ni impregnado tiene un impacto directo tanto en la accesibilidad de los sitios activos como en la distribución de productos.

Al considerar los resultados del material Hf-SBA-15(40), se observa que el rendimiento a FOH en ausencia de Ni se mantiene alto durante un periodo más prolongado, sin dar lugar a transformaciones posteriores. En contraste, la presencia de Ni modifica el perfil de reacción, promoviendo la evolución del FOH hacia un producto alterno, lo cual resalta la capacidad del sistema bifuncional para dirigir la distribución de productos mediante la incorporación selectiva de funciones catalítica.

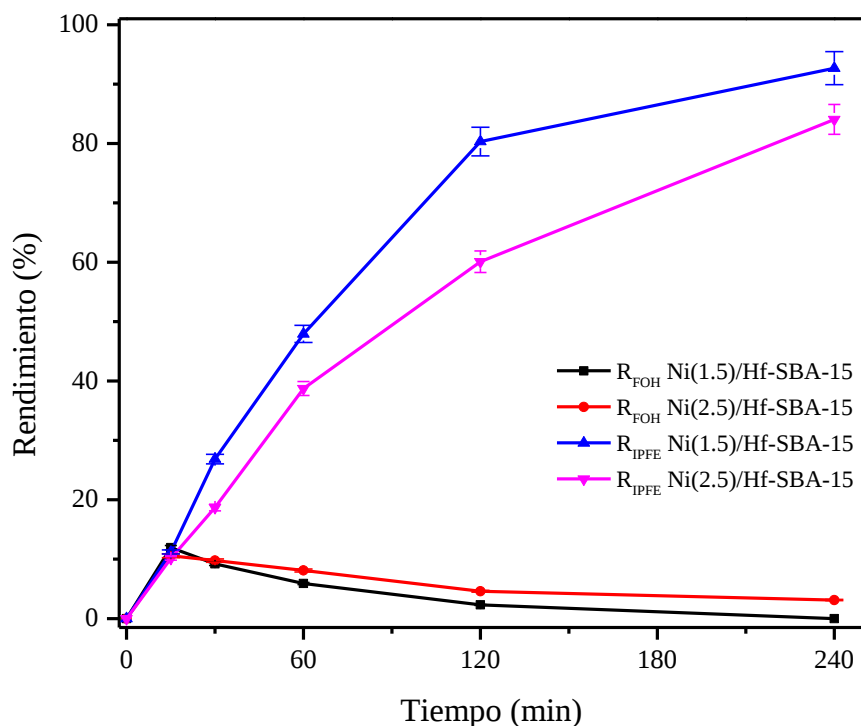


Figura 4.33. Evolución del rendimiento (%) hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) en función del tiempo para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

La Figura 4.34 muestra la evolución de la selectividad hacia FOH e IPFE en función de la conversión de FUR para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40). En ambos sistemas, se observa que la selectividad hacia FOH es mayor a niveles de conversión bajos, pero disminuye a medida que la conversión aumenta. Paralelamente, la selectividad a IPFE incrementa de forma sostenida, alcanzando valores cercanos al 100% en ambos materiales.

La tendencia observada sugiere que, a medida que se consume el FUR, la segunda etapa de reacción cobra mayor relevancia, promoviendo progresivamente la conversión de FOH hacia IPFE en tiempos más prolongados. En este contexto, la función metálica introducida por el Ni permite extender la ruta de reacción más allá de la hidrogenación por

transferencia catalítica, permitiendo la evolución del sistema hacia un producto alternativo con valor agregado como lo es el IPFE.

En comparación con el material Hf-SBA-15(40), que mantiene alta selectividad hacia FOH incluso a altos valores de conversión, los catalizadores bifuncionales muestran una respuesta distinta, determinada por la interacción de las moléculas presentes con los centros ácidos y metálicos. Esto demuestra que la incorporación de Ni no solo aporta una función catalítica adicional, sino que permite modular la ruta de reacción dependiendo de la composición del sistema y del avance de la conversión.

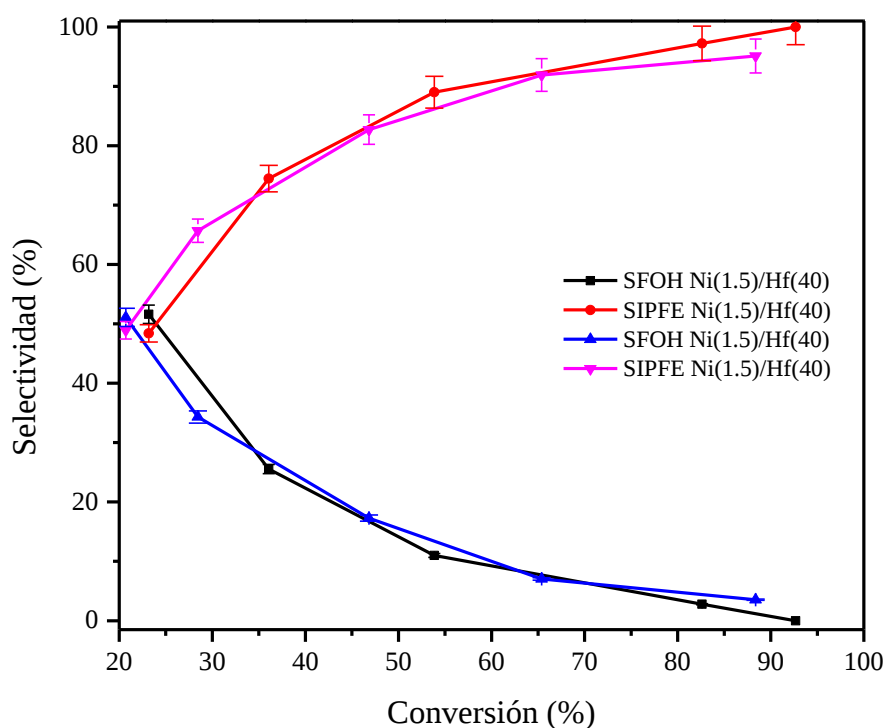


Figura 4.34. Evolución de la selectividad hacia alcohol furfurílico (FOH) y (propan-2-iloximetil)furano (IPFE) como función de la conversión de furfural para los catalizadores Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40).

4.3.8 *Análisis del modelo cinético para los catalizadores bifuncionales Ni/Hf-SBA-15*

El modelado cinético para los sistemas bifuncionales se llevó a cabo bajo las mismas consideraciones planteadas para los materiales Hf-SBA-15. Se asumió una reacción consecutiva del tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$, donde A representa al furfural (FUR), B al alcohol furfurílico (FOH) y C al (propan-2-ilo ximetil)furano (IPFE). La reacción se trató como de pseudo-primer orden respecto al furfural, considerando que el isopropanol se encuentra en gran exceso y permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo. El sistema de ecuaciones diferenciales fue resuelto numéricamente utilizando MATLAB®, y los datos experimentales de concentración fueron ajustados a las soluciones analíticas de cada especie. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos para cada catalizador.

La Figura 4.35a muestra el ajuste del modelo cinético al sistema Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40). El perfil presenta una disminución progresiva en la concentración de FUR, una acumulación transitoria de FOH y un crecimiento sostenido de IPFE, comportamiento característico de un sistema de reacciones consecutivas donde FOH actúa como intermedio. El modelo refleja adecuadamente la evolución temporal de las especies.

Las constantes cinéticas obtenidas mediante el modelo cinético se muestran en la Tabla 4.14. La constante de velocidad obtenida para la primera etapa ($k_1 = 0.0206 \text{ min}^{-1}$) es prácticamente igual a la reportada para el material Hf-SBA-15(40) ($k_1 = 0.0201 \text{ min}^{-1}$), lo que indica que la velocidad de conversión inicial del FUR no se ve significativamente afectada por la incorporación de Ni a este nivel de carga.

Este resultado concuerda con el perfil de conversión experimental, donde ambos materiales alcanzan conversiones similares en tiempos comparables, y sugiere que la funcionalidad ácida del Hf permanece activa a pesar de la presencia del Ni. En cambio, la principal diferencia se manifiesta en la segunda etapa de reacción: el valor de k_2 para el catalizador Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40), $k_2 = 0.1268 \text{ min}^{-1}$, es considerablemente mayor que el obtenido para el material Hf-SBA-15(40), $k_2 = 0.0039 \text{ min}^{-1}$, lo que evidencia una aceleración notable en la conversión del intermedio FOH a IPFE.

Este comportamiento refuerza el papel del Ni como promotor de la esterificación y responsable de la extensión de la ruta catalítica hacia productos derivados. La baja relación

k_1/k_2 permite que, una vez formado el FOH, este sea transformado rápidamente en IPFE, minimizando su concentración y dirigiendo la reacción hacia el producto final.

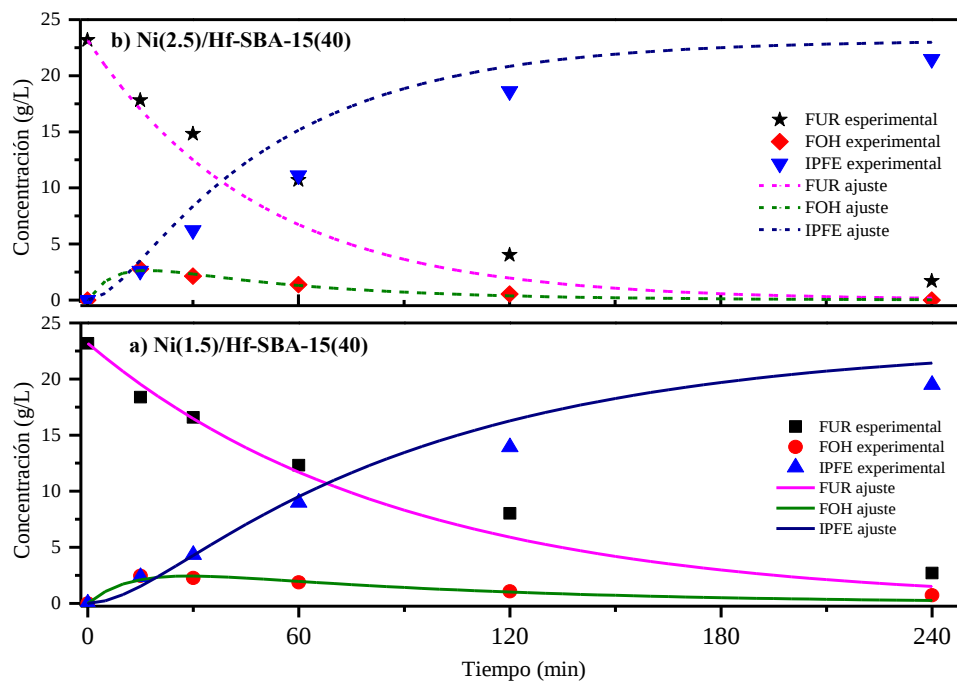


Figura 4.35. Ajuste del modelo cinético para la conversión de furfural utilizando los materiales Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40)(a) y Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40)(b). $T = 140^\circ \text{C}$, $i\text{-PrOH/FUR} = 50$, $\text{FUR/catalizador} = 1$, 700 rpm.

El modelo cinético ajustado para el sistema Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40), mostrado en la Figura 4.35b, reproduce adecuadamente el comportamiento secuencial esperado. Las constantes cinéticas obtenidas para este modelo se muestran en la Tabla 4.14. En este caso, la constante k_1 (0.0114 min^{-1}) es inferior tanto a la constante obtenida para el sistema con 1.5% de Ni como al material Hf-SBA-15(40), lo cual sugiere una ligera disminución en la velocidad de conversión inicial del furfural como se observó en el gráfico de conversión contra el tiempo para este material. Este comportamiento podría estar relacionado con una mayor cobertura superficial por especies metálicas o con modificaciones más pronunciadas en los sitios ácidos del Hf.

La constante $k_2 = 0.0780 \text{ min}^{-1}$, es menor que la del sistema con 1.5% de Ni, y es significativamente mayor que la del material monofuncional. Esto confirma que la incorporación de Ni, incluso a una concentración más alta, mantiene activa la etapa de eterificación, aunque posiblemente con una dispersión menos favorable o con menor accesibilidad de los centros ácidos. En este caso, la relación k_1/k_2 sigue indicando que FOH se transforma más rápido de lo que se genera, pero con progresión más moderada respecto al catalizador con menor carga metálica.

Este análisis permite concluir que la adición en mayor proporción de Ni puede alterar la velocidad de activación del furfural, reflejándose en un valor menor de k_1 respecto al material Hf-SBA-15(40). Asimismo, el incremento en k_2 respecto al material monofuncional indica que el Ni modifica la segunda etapa de la reacción, favoreciendo la transformación de FOH hacia IPFE. A diferencia de sistemas con alta acidez como Hf-SBA-15(20), donde ambas rutas compiten sin selectividad clara, los catalizadores bifuncionales permiten dirigir el curso de la reacción hacia un producto predominante, reduciendo la competencia entre rutas paralelas. Esto resalta el papel del Ni no solo como especie activa, sino como modulador de la trayectoria catalítica.

Tabla 4.14. Constantes cinéticas obtenidas para los materiales Hf-SBA-15 en la conversión de furfural mediante CTH, incluyendo la relación k_1/k_2 como indicador del predominio relativo de las rutas de reacción.

Material	k_1	k_2	k_1/k_2	R^2
Ni(1.5)/Hf-SBA-15(40)	0.0206	0.1268	0.16	0.98
Ni(2.5)/Hf-SBA-15(40)	0.0114	0.078	0.14	0.99

4.4 Discusión general de resultados

La presente investigación permitió el desarrollo y evaluación de catalizadores monofuncionales y bifuncionales basados en materiales del tipo SBA-15 modificados con hafnio (Hf) y níquel (Ni), con el propósito de modular su comportamiento en la reacción de hidrogenación vía transferencia catalítica (CTH) del furfural (FUR), empleando isopropanol como agente donador de hidrógeno. A través de diversas técnicas de caracterización estructural, textural, espectroscópica y ácido-base, así como mediante el análisis de su comportamiento catalítico y el ajuste de modelos cinéticos, fue posible establecer una relación entre la composición química, las propiedades fisicoquímicas y la distribución de productos en función del tiempo de reacción.

Los materiales Hf-SBA-15 demostraron que la incorporación de Hf por el método sol-gel permite introducir sitios ácidos de Lewis activos, con una leve perturbación en el orden mesoporoso, evidenciada por un desplazamiento de los planos principales hacia valores ligeramente menores de 2θ en los difractogramas de rayos X de ángulo bajo. La relación molar Si/Hf jugó un papel importante en la modulación de la acidez y del desempeño catalítico. En particular, el material Hf-SBA-15(20), con mayor contenido de Hf, presentó una densidad más elevada de sitios ácidos, lo cual se tradujo en una conversión más rápida de FUR, pero también en una mayor contribución de rutas consecutivas como la eterificación del FOH hacia IPFE. Por otro lado, el material Hf-SBA-15(40) permitió alcanzar altos niveles de conversión manteniendo una distribución de productos más estable, lo que facilitó su selección como soporte base para la formulación de catalizadores bifuncionales.

La incorporación de níquel por impregnación húmeda incipiente en materiales SBA-15 y Hf-SBA-15(40) introdujo funcionalidad metálica en los sistemas, modificando tanto las propiedades texturales como ácido-base. Se observó una disminución moderada en el área específica y en el volumen de poro conforme aumentó la cantidad de Ni, sin pérdida del orden mesoestructural. La espectroscopía UV-Vis-DRS confirmó la presencia de especies de Ni^{2+} en diferentes entornos de coordinación, y los análisis TPD de NH_3 evidenciaron una disminución de la acidez total, atribuida a fenómenos de bloqueo físico y a interacciones entre las especies de Ni y el entorno de Hf.

Desde el punto de vista catalítico, los materiales monofuncionales con Hf permitieron transformar FUR en FOH con alta conversión, mostrando además la formación de IPFE a tiempos prolongados de reacción, en especial en aquellos con mayor acidez. Los catalizadores que contenían únicamente Ni no mostraron actividad bajo las condiciones evaluadas, lo cual resalta la necesidad de sitios ácidos para activar la reacción CTH. En contraste, los materiales bifuncionales Ni/Hf-SBA-15(40) mostraron la capacidad de modular la secuencia de transformación de FUR a FOH y posteriormente a IPFE, en función tanto del tiempo de reacción como de la proporción metálica. En contraste, los materiales bifuncionales Ni/Hf-SBA-15(40) mostraron la capacidad de modular la secuencia de transformación de FUR a FOH y posteriormente a IPFE, en función tanto del tiempo de reacción como de la proporción metálica. Estos resultados indican que la combinación de funciones metálicas y ácidas permite ajustar la distribución de productos y controlar la aparición de rutas consecutivas como la eterificación, lo que evidencia que dicha transformación puede formar parte del diseño catalítico cuando se busca generar productos derivados del FOH bajo condiciones específicas.

5. Conclusiones

1. La incorporación de Hf en el material mesoporoso SBA-15 por el método sol-gel de un solo paso, permitió obtener materiales ácidos Hf-SBA-15 que conservaron la estructura típica del material mesoporoso, estudiado mediante difracción de rayos X de ángulo bajo (SADRX). El ligero desplazamiento de los planos hacia valores menores de 2θ reflejó una modificación atribuida a la incorporación estructural de Hf, sin pérdida significativa del arreglo mesoporoso.
2. La incorporación de Ni sobre los materiales Hf-SBA-15(x) generó catalizadores bifuncionales metal/ácido, que preservaron en gran medida sus propiedades estructurales, aunque con una reducción progresiva de área específica y volumen de poro al incrementar el contenido de níquel. La caracterización por UV-Vis-DRS mostró la presencia de especies de Ni^{2+} en coordinación octaédrica, parcialmente hidratadas, y especies asociadas a óxidos de níquel altamente dispersos.
3. Al disminuir la relación molar Si/Hf de 40 a 20 se incrementó la concentración de sitios ácidos totales (TPD de NH_3). El material Hf-SBA-15(20), con mayor acidez, promovió una conversión más rápida de FUR pero también una mayor contribución de rutas consecutivas, como fue la formación de (propan-2-iloximetil)furano, mientras que Hf-SBA-15(40), con acidez más moderada, favoreció la selectividad hacia FOH.
4. Los materiales Ni/SBA-15 resultaron inactivos en la conversión de FUR, lo que indicó que la funcionalidad metálica por sí sola no es suficiente para activar la reacción de CTH en ausencia de sitios ácidos.
5. Los catalizadores bifuncionales Ni/Hf-SBA-15(40) promovieron la conversión secuencial de FUR a FOH y posteriormente a (propan-2-iloximetil)furano, con un comportamiento dependiente del contenido de níquel. El catalizador Ni(1.5% peso) presentó el mayor rendimiento hacia (propan-2-iloximetil)furano, posiblemente debido a una mejor dispersión metálica y menor interferencia con los sitios ácidos del soporte.
6. Los catalizadores bifuncionales Ni/Hf-SBA-15(40) promovieron la conversión secuencial de FUR a FOH y posteriormente a (propan-2-iloximetil)furano, con un comportamiento dependiente del contenido de níquel. El catalizador Ni(1.5% peso)

presentó el mayor rendimiento hacia (propan-2-iloximetil)furano, posiblemente debido a una mejor dispersión metálica y menor interferencia con los sitios ácidos del soporte.

7. Los resultados confirman que la funcionalización de SBA-15 con Hf y Ni permite modular la actividad, la selectividad y la distribución de productos en la reacción de CTH del FUR, validando la hipótesis de que la combinación controlada de funciones ácidas y metálicas dirige las rutas de transformación hacia productos de alto valor agregado como FOH y (propan-2-iloximetil)furano.

6. Referencias Bibliográficas

Albarazi, A., Beaunier, P., & Da Costa, P. (2013). Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mixed oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(1), 127-139. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.063>

ALothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>

Bajpai, P. (2016). Structure of Lignocellulosic Biomass. En P. Bajpai, *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production* (pp. 7-12). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_2

Balaga, R., Balla, P., Zhang, X., Ramineni, K., Du, H., Lingalwar, S., Perupogu, V., & Zhang, Z. C. (2023). Enhanced Cyclopentanone Yield from Furfural Hydrogenation: Promotional Effect of Surface Silanols on Ni-Cu/m-Silica Catalyst. *Catalysts*, 13(3), 580. <https://doi.org/10.3390/catal13030580>

Besson, M., Gallezot, P., & Pinel, C. (2014). Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews*, 114(3), 1827-1870. <https://doi.org/10.1021/cr4002269>

Brieger, G., & Nestrick, T. J. (1974). Catalytic transfer hydrogenation. *Chemical Reviews*, 74(5), 567-580. <https://doi.org/10.1021/cr60291a003>

Calzada, L. A., Pérez-Estrada, D., Sánchez-Ramírez, M., Gómora-Herrera, D., Gómez-Cortés, A., Díaz, G., & Klimova, T. E. (2023). Boosting the Hydrodeoxygenation Activity and Selectivity of Ni/(M)-SBA-15 Catalysts by Chemical Alteration of the Support. *ACS Omega*, 8(45), 42849-42866. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05865>

Casoni, A. I., Hoch, P. M., Volpe, M. A., & Gutierrez, V. S. (2018). Catalytic conversion of furfural from pyrolysis of sunflower seed hulls for producing bio-based furfuryl alcohol. *Journal of Cleaner Production*, 178, 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.031>

- Choura, M., Belgacem, N. M., & Gandini, A. (1996). Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules*, 29(11), 3839-3850. <https://doi.org/10.1021/ma951522f>
- Chuah, G. K., Jaenicke, S., Zhu, Y. Z., & Liu, S. H. (2006). *Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts*.
- Corma, A. (2003). Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. *Journal of Catalysis*, 215(2), 294-304. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00014-9)
- Daoura, O., Fornasieri, G., Boutros, M., El Hassan, N., Beaunier, P., Thomas, C., Selmane, M., Miche, A., Sassoie, C., Ersen, O., Baaziz, W., Massiani, P., Bleuzen, A., & Launay, F. (2021). One-pot prepared mesoporous silica SBA-15-like monoliths with embedded Ni particles as selective and stable catalysts for methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280, 119417. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119417>
- Delbecq, F., Wang, Y., Muralidhara, A., El Ouardi, K., Marlair, G., & Len, C. (2018). Hydrolysis of Hemicellulose and Derivatives—A Review of Recent Advances in the Production of Furfural. *Frontiers in Chemistry*, 6, 146. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00146>
- Erythropel, H. C., Zimmerman, J. B., De Winter, T. M., Petitjean, L., Melnikov, F., Lam, C. H., Lounsbury, A. W., Mellor, K. E., Janković, N. Z., Tu, Q., Pincus, L. N., Falinski, M. M., Shi, W., Coish, P., Plata, D. L., & Anastas, P. T. (2018). The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. *Green Chemistry*, 20(9), 1929-1961. <https://doi.org/10.1039/C8GC00482J>
- 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), 508-516. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.041>
- Ha, Q. L. M., Lund, H., Kreyenschulte, C., Bartling, S., Atia, H., Vuong, T. H., Wohlrab, S., & Armbruster, U. (2020). Development of Highly Stable Low Ni Content Catalyst for

Dry Reforming of CH₄ -Rich Feedstocks. *ChemCatChem*, 12(6), 1562-1568. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902066>

Hao, H., Abe, Y., Guo, H., Zhang, X., & Lee Smith, R. J. (2022). Catalytic Transfer Hydrogenation and Ethanolysis of Furfural to Ethyl Levulinate Using Sulfonated Hf- or Ni-Catalysts Prepared with Mixed Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(49), 16261-16270. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04867>

He, S., Mei, Z., Liu, N., Zhang, L., Lu, J., Li, X., Wang, J., He, D., & Luo, Y. (2017). Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of nickel precursor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(21), 14429-14438. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.115>

Huang, Luo, & Wang. (2019). Hafnium-Doped Mesoporous Silica as Efficient Lewis Acidic Catalyst for Friedel–Crafts Alkylation Reactions. *Nanomaterials*, 9(8), 1128. <https://doi.org/10.3390/nano9081128>

Huang, Y.-B., Luo, Y.-J., Rio Flores, A. D., Li, L.-C., & Wang, F. (2020). N-Aryl Pyrrole Synthesis from Biomass-Derived Furans and Arylamine over Lewis Acidic Hf-Doped Mesoporous SBA-15 Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(32), 12161-12167. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03578>

Iglesias, J., Melero, J., Morales, G., Moreno, J., Segura, Y., Paniagua, M., Cambra, A., & Hernández, B. (2015). Zr-SBA-15 Lewis Acid Catalyst: Activity in Meerwein Ponndorf Verley Reduction. *Catalysts*, 5(4), 1911-1927. <https://doi.org/10.3390/catal5041911>

Iroegbu, A. O., & Hlangothi, S. P. (2019). Furfuryl Alcohol a Versatile, Eco-Sustainable Compound in Perspective. *Chemistry Africa*, 2(2), 223-239. <https://doi.org/10.1007/s42250-018-00036-9>

Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497-4559. <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>

Kannan, S., Arumugam, P., & Govindasamy, G. (2023). SBA-15 and carbon supported nickel, heteropoly acid catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin derived trans-

anethole to sustainable aviation fuel. *Journal of Porous Materials*, 30(2), 639-653. <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01370-7>

Karakoulia, S. A., Triantafyllidis, K. S., & Lemonidou, A. A. (2008). Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP). *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(1), 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.027>

Lester, E., Avila, C., Pang, C. H., Williams, O., Perkins, J., Gaddipatti, S., Tucker, G., Barraza, J. M., Trujillo-Uribe, M. P., & Wu, T. (2018). A proposed biomass char classification system. *Fuel*, 232, 845-854. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.153>

Li, H., Ren, J., Qin, X., Qin, Z., Lin, J., & Li, Z. (2015). Ni/SBA-15 catalysts for CO methanation: Effects of V, Ce, and Zr promoters. *RSC Advances*, 5(117), 96504-96517. <https://doi.org/10.1039/C5RA15990C>

Li, L., Cani, D., & Pescarmona, P. P. (2015). Metal-containing TUD-1 mesoporous silicates as versatile solid acid catalysts for the conversion of bio-based compounds into valuable chemicals. *Inorganica Chimica Acta*, 431, 289-296. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.011>

Li, X., Zhang, J., Liu, B., Liu, J., Wang, C., & Chen, G. (2019). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to produce hydrocarbons over Ni/Al-SBA-15 prepared with different impregnants. *Fuel*, 243, 314-321. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.126>

Liu, H., Huang, Z., Huang, J., Xu, S., Fang, M., Liu, Y., Wu, X., & Zhang, S. (2016). Morphology controlling method for amorphous silica nanoparticles and jellyfish-like nanowires and their luminescence properties. *Scientific Reports*, 6(1), 22459. <https://doi.org/10.1038/srep22459>

Liu, Y., Liu, X., Li, M., Meng, Y., Li, J., Zhang, Z., & Zhang, H. (2021). Recyclable Zr/Hf-Containing Acid-Base Bifunctional Catalysts for Hydrogen Transfer Upgrading of Biofurans: A Review. *Frontiers in Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.812331>

- López-Asensio, R., Cecilia, J. A., Jiménez-Gómez, C. P., García-Sancho, C., Moreno-Tost, R., & Maireles-Torres, P. (2018). Selective production of furfuryl alcohol from furfural by catalytic transfer hydrogenation over commercial aluminas. *Applied Catalysis A: General*, 556, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.022>
- Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M. E., & Eichler, P. (2016). Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resources*, 07(03), 115-129. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73012>
- Mao, W., Liu, J., Yin, B., Kong, D., Miao, S., & Wang, F. (2021). Transfer hydrogenation of furfural catalyzed by multi-centers collaborative Ni-based catalyst and kinetic research. *Applied Catalysis A: General*, 623, 118247. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118247>
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & López Granados, M. (2016). Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science*, 9(4), 1144-1189. <https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>
- Morales-Palacios, F. G., Navarro-Santos, P., Beiza-Granados, L., Rivera, J. L., García-Gutiérrez, H. A., & Herrera-Bucio, R. (2019). Conjugate addition between syringol and a captodative olefin catalyzed by BF₃. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 32(12), e4011. <https://doi.org/10.1002/poc.4011>
- Muh, E., Tabet, F., & Amara, S. (2021). Biomass Conversion to Fuels and Value-Added Chemicals: A Comprehensive Review of the Thermochemical Processes. *Current Alternative Energy*, 4(1), 3-25. <https://doi.org/10.2174/2405463103666191022121648>
- Musci, J. J., Merlo, A. B., & Casella, M. L. (2017). Aqueous phase hydrogenation of furfural using carbon-supported Ru and RuSn catalysts. *Catalysis Today*, 296, 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.063>
- Osuga, R., Fang, P., Nishiyama, H., Takizawa, K., Yagihashi, N., Yokoi, T., & Kondo, J. N. (2022a). Development of Hf-containing SBA-15 catalysts with highly dispersed active sites for 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde. *Microporous and Mesoporous Materials*, 346, 112278. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112278>

- Osuga, R., Fang, P., Nishiyama, H., Takizawa, K., Yagihashi, N., Yokoi, T., & Kondo, J. N. (2022b). Development of Hf-containing SBA-15 catalysts with highly dispersed active sites for 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde. *Microporous and Mesoporous Materials*, 346, 112278. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112278>
- Pathak, S., Das, P., Das, T., Mandal, G., Joseph, B., Sahu, M., Kaushik, S. D., & Siruguri, V. (2020). Crystal structure of monoclinic hafnia (HfO₂) revisited with synchrotron X-ray, neutron diffraction and first-principles calculations. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 76(11), 1034-1042. <https://doi.org/10.1107/S2053229620013960>
- Qiu, S., Zhang, Q., Lv, W., Wang, T., Zhang, Q., & Ma, L. (2017). Simply packaging Ni nanoparticles inside SBA-15 channels by co-impregnation for dry reforming of methane. *RSC Advances*, 7(39), 24551-24560. <https://doi.org/10.1039/C7RA00149E>
- Romanelli, G. P., Ruiz, D. M., & Pasquale, G. A. (2016). *Química de la biomasa y los biocombustibles*. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP). <https://doi.org/10.35537/10915/59392>
- Sittiwong, J., Prasertsab, A., Boonmark, S., Nunthakitgason, W., Srifa, P., Maihom, T., & Limtrakul, J. (2021). Theoretical insights into furfural reduction to furfuryl alcohol via the catalytic hydrogen transfer reaction catalyzed by cations exchanged zirconium-containing zeolites. *Molecular Catalysis*, 504, 111471. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111471>
- Smeets, P. J., Woertink, J. S., Sels, B. F., Solomon, E. I., & Schoonheydt, R. A. (2010). Transition-Metal Ions in Zeolites: Coordination and Activation of Oxygen. *Inorganic Chemistry*, 49(8), 3573-3583. <https://doi.org/10.1021/ic901814f>
- Sudhakar, P., & Pandurangan, A. (2018). Pt/Ni wet impregnated over Al incorporated mesoporous silicates: A highly efficient catalyst for anisole hydrodeoxygenation. *Journal of Porous Materials*, 25(3), 747-759. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0488-9>
- Tao, M., Meng, X., Xin, Z., Bian, Z., Lv, Y., & Gu, J. (2016). Synthesis and characterization of well dispersed nickel-incorporated SBA-15 and its high activity in syngas methanation reaction. *Applied Catalysis A: General*, 516, 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.019>

- Tao, M., Xin, Z., Meng, X., Lv, Y., & Bian, Z. (2016). Impact of double-solvent impregnation on the Ni dispersion of Ni/SBA-15 catalysts and catalytic performance for the syngas methanation reaction. *RSC Advances*, 6(42), 35875-35883. <https://doi.org/10.1039/C6RA04490E>
- Tomishige, K., Nakagawa, Y., & Tamura, M. (2017). Selective hydrogenolysis and hydrogenation using metal catalysts directly modified with metal oxide species. *Green Chemistry*, 19(13), 2876-2924. <https://doi.org/10.1039/C7GC00620A>
- 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>
- Udayakumar, V., & Pandurangan, A. (2017). Synthesis of Hf/SBA-15 Lewis acid catalyst for converting glycerol to value-added chemicals. *Journal of Porous Materials*, 24(4), 979-990. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0337-2>
- Ungureanu, A., Dragoi, B., Hulea, V., Cacciaguerra, T., Meloni, D., Solinas, V., & Dumitriu, E. (2012). Effect of aluminium incorporation by the “pH-adjusting” method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 51-64. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.007>
- Vermerris, W. (2008). Composition and Biosynthesis of Lignocellulosic Biomass. En W. Vermerris (Ed.), *Genetic Improvement of Bioenergy Crops* (pp. 89-142). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-70805-8_4
- Vradman, L. (2003). High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: Promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 213(2), 163-175. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00012-X)
- Wang, D., & Astruc, D. (2015). The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chemical Reviews*, 115(13), 6621-6686. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
- Wang, R., Zhang, M., Wang, Q., Zhang, W., Wang, H., Zheng, M., Qu, Z., Zhou, Z., Li, P., & Yang, J.-H. (2024). Silica gel supported Cu nanoparticles for selective reductive

- etherification of furfural into isopropyl furfuryl ether. *Journal of Alloys and Compounds*, 1008, 176781. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176781>
- Wang, Z., Wang, D., Zhao, Z., Chen, Y., & Lan, J. (2011). A DFT study of the structural units in SBA-15 mesoporous molecular sieve. *Computational and Theoretical Chemistry*, 963(2), 403-411. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.11.004>
- Waris, M., Ra, H., Yoon, S., Kim, M.-J., & Lee, K. (2023). Efficient and Stable Ni/SBA-15 Catalyst for Dry Reforming of Methane: Effect of Citric Acid Concentration. *Catalysts*, 13(6), 916. <https://doi.org/10.3390/catal13060916>
- Weng, Y., Qiu, S., Ma, L., Liu, Q., Ding, M., Zhang, Q., Zhang, Q., & Wang, T. (2015). Jet-Fuel Range Hydrocarbons from Biomass-Derived Sorbitol over Ni-HZSM-5/SBA-15 Catalyst. *Catalysts*, 5(4), 2147-2160. <https://doi.org/10.3390/catal5042147>
- Wilson, K., & Lee, A. F. (2016). Catalyst design for biorefining. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2061), 20150081. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0081>
- Yamanaka, N., Nishi, K., Yasunaga, K., & Yamada, H. (2024). Synthesis of ethyl furfuryl ether *via* etherification of furfuryl alcohol with ethanol over montmorillonite K10. *RSC Advances*, 14(35), 25221-25226. <https://doi.org/10.1039/D4RA03921A>
- Yamanaka, N., & Shimazu, S. (2022). Selective Hydrogenation Properties of Ni-Based Bimetallic Catalysts. *Eng*, 3(1), 60-77. <https://doi.org/10.3390/eng3010006>
- Yan, K., Wu, G., Lafleur, T., & Jarvis, C. (2014). Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 663-676. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>
- Yoganandhan, N., Tamizhdurai, P., Kavitha, C., Mangesh, V. L., Kumar, N. S., Al-Fatesh, A. S., Kumaran, R., & Basivi, P. K. (2023). TiO₂/SO₄/Ni@SBA-15 catalysts for the selective oxidation of veratryl alcohol to veratraldehyde in a continuous reactor. *Molecular Catalysis*, 546, 113250. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113250>

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>

Zhang, Y., Chen, Y., Pan, J., Liu, M., Jin, P., & Yan, Y. (2017). Synthesis and evaluation of acid-base bi-functionalized SBA-15 catalyst for biomass energy conversation. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1593-1606. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.033>

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>

Zholobenko, V. L., Khodakov, A. Y., Impéror-Clerc, M., Durand, D., & Grillo, I. (2008). Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 142(1-2), 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.05.003>

7. Apéndices

A.1. Síntesis de materiales Hf-SBA-15(20) y Hf-SBA-15(40)

Se realizó la síntesis de los dos materiales mediante el método sol-gel empelando los siguientes pasos:

1.- Se realizó el cálculo de la cantidad de sal precursora de Hf a utilizar de acuerdo a las relaciones Si/Hf=20 y Si/Hf=40 de la siguiente manera:

$$m_{Hf} = \frac{n_{TEOS}}{R_{Si/Hf}} * PM_{HfCl_4} * Pureza$$

Donde:

m_{Hf} : Gramos de la sal precursora de Hf

n_{TEOS} : Moles de TEOS

$R_{Si/Hf}$: Relación molar Si/Hf

PM_{HfCl_4} : Peso molecular de la sal precursora de Hf

Pureza: Pureza de la sal precursora de Hf

Para una relación Si/Hf=20

$$m_{Hf} = \frac{0.02160}{20} * 320.29 * 0.98 = 0.3459 \text{ g de } HfCl_4$$

Para una relación Si/Hf=40

$$m_{Hf} = \frac{0.02160}{40} * 320.29 * 0.98 = 0.1695 \text{ g de } HfCl_4$$

2.- Una vez obtenidos los gramos de la sal precursora de Hf, se preparó una solución 1.6 molar de ácido clorhídrico para comenzar la síntesis de acuerdo a (Huang et al., 2019):

- i. En un procedimiento típico, se disuelven 2 g de pluronic 123 (P123, Sigma-Aldrich) en 75 mL de una solución 1.6 mol/L de HCl y se calienta a 40° C con agitación constante durante 3 h.
- ii. Posteriormente se añade gota a gota 4.5 g de Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich 98%) como precursor de silicio.
- iii. Se agrega la cantidad adecuada de tetracloruro de hafnio (HfCl_4 , Sigma-Aldrich 98%) como precursor de Hafnio disuelta en 5 mL de la solución de HCl 1.6 M
- iv. Agregados los precursores, la solución se deja prehidrolizar durante 24 h.
- v. Transcurridas las 24 h, la mezcla se coloca en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable con recubrimiento de teflón para su maduración a 100 °C durante 24 h.
- vi. El precipitado obtenido se filtra y lava con agua destilada hasta neutralizar para posteriormente colocarlo en el horno de secado a 100° C.
- vii. Finalmente, el sólido se calcinará a 550° C durante y 6 h.



Figura 7.1. Surfactante pluronic 123 disuelto en HCl 1.6 M



Figura 7.2. Solución una vez agregados los precursores de Si y de Hf.

3.-Los materiales obtenidos fueron los siguientes:



Figura 7.3. Material Hf-SBA-15(20)



Figura 7.4. Material Hf-SBA-15(40)

A.2. Síntesis de materiales Ni(1.5%)/SBA-15 y Ni(2.5%)SBA-15

Para preparar los materiales mediante el método de impregnación húmeda incipiente, fue necesario primero preparar el soporte SBA-15. Para esto se siguió el mismo procedimiento descrito para la síntesis de los materiales Hf-SBA-15, omitiendo el paso donde se agrega la sal precursora de Hf. El procedimiento fue el siguiente:

- i. En una metodología típica, se disuelven 2 g de pluronic 123 (P123, Sigma-Aldrich) en 75 mL de una solución 1.6 mol/L de HCl y se calienta a 40° C con agitación constante durante 3h.
- ii. Posteriormente se añade gota a gota 4.5 g de Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich 98%) como precursor de silicio.
- iii. Agregados los precursores, la solución se deja prehidrolizar durante 24h.
- iv. Transcurridas las 24h, la mezcla se coloca en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable con recubrimiento de teflón para su maduración a 100 °C durante 24h.

- v. El precipitado obtenido se filtra y lava con agua destilada hasta neutralizar para posteriormente colocarlo en el horno de secado a 100° C.
- vi. Finalmente, el sólido se calcinará a 550° C durante y 6h.

Una vez obtenido el material SBA-15 se procedió con la impregnación de Ni. Se realizaron pruebas para calcular el volumen máximo de solución que aceptan los poros del material. Esto se realizó pesando 0.2 g de SBA-15 y se agregó gota a gota agua destilada hasta que el material dejó de absorber el líquido, en este momento se llegó al volumen máximo. Este procedimiento se realizó por triplicado y se obtuvo un valor promedio de 0.750 mL de agua para 0.2 g de material SBA-15. La impregnación se realizó en 0.5 g de SBA-15 calcinada a 550° C durante 8h, a la cual se le incorporó una solución de $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ en 1.875 mL de agua destilada. La cantidad de precursor de Ni se calculó de la siguiente manera:

Para el material con 2.5% en peso de Ni:

$$m_{\text{Prec_Ni}} = m_{\text{SBA-15}} * 0.025$$

$$m_{\text{Prec_Ni}} = 0.5\text{g} * 0.025 = 0.0125\text{ g}$$

Para el material con 1.5% en peso de Ni

$$m_{\text{Prec_Ni}} = m_{\text{SBA-15}} * 0.015$$

$$m_{\text{Prec_Ni}} = 0.5\text{g} * 0.015 = 0.0075\text{ g}$$

Donde:

$m_{\text{prec_Ni}}$ = masa de la sal precursora de Ni.

$m_{\text{SBA-15}}$ = masa del soporte SBA-15

La solución fue previamente calentada a 40° C en baño maría. La solución se agregó gota a gota y se dejó madurar a temperatura ambiente por 24h. Una vez transcurridas las 24 h, el material fue secado a 100 °C durante 24 h y por último, el material se calcinó a 550° C durante 6h (Albarazi et al., 2013; Balaga et al., 2023).

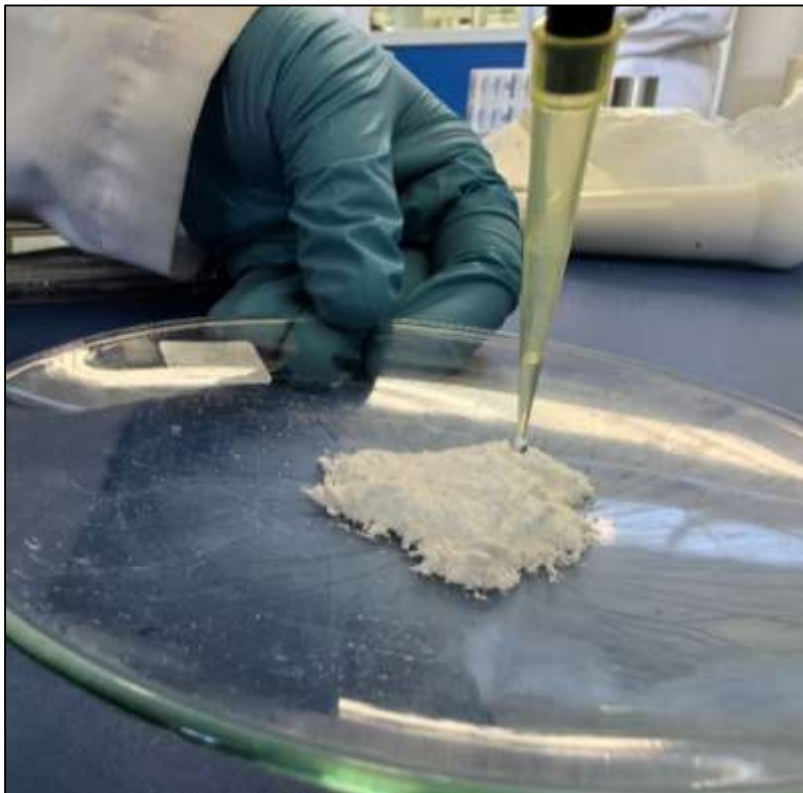


Figura 7.5. Impregnación de SBA-15 con Ni

Jafet Chávez Nambo

Incorporación de níquel a catalizadores Hf-SBA-15 y su efecto sobre las rutas de reacción en la conversión de furfural.docx

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:500009498

Fecha de entrega

17 sep 2025, 11:43 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 sep 2025, 11:51 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

Incorporación de níquel a catalizadores Hf-SBA-15 y su efecto sobre las rutas de reacción en la c....docx

Tamaño del archivo

6.5 MB

154 páginas

31.102 palabras

181.749 caracteres

16% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 16%  Fuentes de Internet
- 11%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión

Programa educativo	Maestría en ciencias de la Ingeniería Química	
Título del trabajo	Incorporación de níquel a catalizadores Hf-SBA-15 y su efecto sobre las rutas de reacción en la conversión de furfural	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Jafet Chávez Nambo	1719044d@umich.mx
Director	Horacio Gonzáles Rodríguez	horacio.gonzalez@umich.mx
Codirector	Edgar Tututi Ríos	edgar.tututi@umich.mx
Coordinador del programa	Ma. Del Carmen Chávez Parga	mae.cs.ingenieria.quimica@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial

Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	No	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 15 de septiembre de 2025