



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

**Desarrollo de catalizadores Pt-WO_x/ZrO₂ para la producción
selectiva de 1,3-propanodiol**

Tesis que presenta:

Erasmó Arriola Villaseñor

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

México D.F. 6 de marzo 2015



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00097

Matrícula: 2123802917

DESARROLLO DE
CATALIZADORES Pt-WOx/ZrO₂
PARA LA PRODUCCION
SELECTIVA DE
1,3-PROPANODIOL

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 8 del mes de junio del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ENELIO TORRES GARCIA
DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ
DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ERASMO ARRIOLA VILLASEÑOR

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

— APROBAR —

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Erasmo Arriola V.

ERASMO ARRIOLA VILLASEÑOR
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. ENELIO TORRES GARCIA

VOCAL

[Signature]
DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ

SECRETARIO

[Signature]
DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios, por haberme brindado la ayuda a través de todas las personas y situaciones que puso en mi camino para guiarme y ayudarme a superar integralmente en esta etapa académica de mi vida.

Agradezco a las instituciones, profesores, compañeros y administrativos, por el apoyo sincero y desinteresado, por la disposición brindada durante todo el desarrollo de este trabajo.

A mi esposa por sostenerme en los momentos difíciles, impulsarme y llenar mi camino de vida, mi inspiración y mi fuerza en cada instante, sin la cual nada de esto sería posible.

A mis padres y hermanos que me han dado las bases para ser una persona de bien y me han apoyado en cada instante de mi vida académica, y gracias a todos ellos disfruto cada día de lo que hago.

A mi asesor el Dr. Gustavo Fuentes Zurita por todo su apoyo y completa disposición para asesorarme en todo lo posible para la realización de este trabajo y en mi crecimiento personal.

Al Dr. Enelio torres por su tiempo y disposición en ayudarme, sus consejos, pruebas de caracterización y toda su valiosa ayuda, los cuales han contribuido considerablemente a encaminar y consolidar este trabajo.

A la Dra. Julia Aguilar por haber facilitado el equipo para realizar las pruebas de reacción de este trabajo, a los Drs. Michel Picquart y Enrique Barrera por haberme facilitado equipos de caracterización, los cuales fueron fundamentales para esclarecer y consolidar este trabajo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Al comité organizador de la Escuela Iberoamericana de Catálisis EICat 2014 y al 24th North American Meeting (NAM) por haberme otorgado Becas para asistir eventos de difusión para exponer los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Contenido

Lista de Figuras	i
Lista de Tablas.....	iv
Resumen	v
Introducción.....	1
Revisión bibliográfica	3
1. Objetivos.....	9
1.1. General.....	9
1.2. Específicos	9
2. Sección experimental.....	10
2.1. Síntesis de catalizadores	10
2.1.1. Impregnación mediante reacción en solución (Rxn-Sln).....	10
2.1.2. Impregnación incipiente (Incip)	11
2.1.3. Precipitación selectiva (PS1 y PS2).....	11
2.1.4. Deposición de Pt por impregnación incipiente	11
2.2. Caracterización fisicoquímica de catalizadores	12
2.3. Actividad catalítica	13
3. Resultados y discusión	14
3.1. Efecto del contenido de W.....	14
3.1.1. Resultados de selectividad a 1,3-propanodiol a iso-conversión	17
3.2. Efecto de la temperatura	18
3.3. Efecto de la presión de H ₂	21
3.4. Efecto del método de síntesis	24
3.5. Ajuste cinético preliminar.....	30

3.6. Estructura de los catalizadores.....	37
3.6.1. Difracción de rayos X (XRD).....	37
3.6.2. Determinación de parámetros de red y diámetro promedio de cristalitos.....	38
3.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)	40
3.6.4. Fisisorción de N ₂	41
3.6.5. Espectroscopía ultravioleta-visible con infrarojo cercano (UV-Vis- NIR)	42
3.6.6. Espectroscopía Raman.....	52
3.7. Relación actividad catalítica de las especies de tungsteno activas en la formación selectiva de 1,3-PDO.....	57
4. Conclusiones.....	60
4.1. Trabajo futuro	62
Bibliografía.....	63

Lista de Figuras

Figura 1. Conversión de glicerol y selectividad a 1,3-PDO a diferente % de W a 170°C, 800psi de H ₂ y 11 h de reacción.....	14
Figura 2. Efecto del contenido de W sobre el rendimiento de 1,3-PDO a 170°C, 800psi de H ₂ después de 11h de reacción.	15
Figura 3. Conversión de glicerol a diferentes contenidos de W en función del tiempo a 170°C, 800psi de H ₂ y 11 h de reacción.....	16
Figura 4. Selectividad a 1,3-PDO con el catalizador Rxn-Sln a diferentes contenidos de W en función del tiempo a 170°C, 800psi de H ₂ y 11 h de reacción.	16
Figura 5. Selectividad a 1,3-PDO a iso-conversión de glicerol en función del contenido de W con el catalizador preparado por reacción en solución a 11 h, 170 °C y 800 Psi de H ₂	18
Figura 6. Rendimiento a 1,3-PDO en el tiempo a diferentes temperaturas de reacción con el catalizador con 30% W preparado por reacción en solución a 11 h y 800 Psi de H ₂	18
Figura 7. Conversión de glicerol a diferentes temperaturas en función del tiempo con el catalizador con 30% W preparado por Rxn-Sln a 800 psi H ₂	19
Figura 8. Selectividad a 1,3-PDO a diferentes temperaturas en función del tiempo, con el catalizador con 30% W (Rxn-Sln), 800 psi H ₂ y 11 h de reacción.	20
Figura 9. Conversión de glicerol en el tiempo a diferentes presiones de H ₂ , a 170 °C, con el catalizador de 30% W preparado por Rxn-Sln.	22
Figura 10. Selectividad a 1,3-PDO en el tiempo a diferentes presiones de H ₂ , a 170 °C, con el catalizador de 30% W sintetizado por Rxn-Sln.....	23
Figura 11. Rendimiento a 1,3-PDO y concentración de H ₂ en la fase líquida a diferentes presiones de H ₂ a 170°C y 11 h de reacción con el catalizador de 30% W (Rxn-Sln).....	24
Figura 12. Conversión de glicerol a 170 °C, 800 psi H ₂ y 11h de reacción con los catalizadores sintetizados por diferentes métodos.....	25
Figura 13. Selectividad a 1,3-PDO a iso-conversión a 170 °C y 800 psi H ₂ en función del método de síntesis del catalizador.....	26

Figura 14. Distribución de productos de reacción a cortos tiempos, con el catalizador Pt-WO _x /ZrO ₂ sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H ₂	27
Figura 15. Distribución de selectividades de los principales productos de reacción a lo largo del tiempo con el catalizador Pt-WO _x /ZrO ₂ sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H ₂	28
Figura 16. Distribución de moles totales de los principales productos de reacción en función del tiempo con el catalizador Pt-WO _x /ZrO ₂ sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H ₂	28
Figura 17. Conversión de glicerol en función del tiempo con el catalizador Pt-WO _x /ZrO ₂ PS1 fresco (PS1) y usado (PS1-U) a 170 °C y 800 psi H ₂	29
Figura 18. Selectividad a 1,3-PDO en función del tiempo con el catalizador Pt-WO _x /ZrO ₂ PS1 fresco (PS1) y usado (PS1-U) a 170 °C y 800 psi H ₂	29
Figura 19. Constantes cinéticas k ₁ y k ₂ a diferentes contenidos de W preparados mediante el método de reacción en solución 800 psi H ₂ y 11 h de reacción.....	32
Figura 20. Efecto de la presión de H ₂ en las constantes cinéticas con el catalizador, Pt/30%W/ZrO ₂ sintetizado por Rxn-Sln, a 170 °C, 800 psi H ₂ y 11 h de reacción.	33
Figura 21. Efecto de la temperatura en las constantes de reacción con el catalizador, Pt/30%W/ZrO ₂ sintetizado por Rxn-Sln, 800 psi H ₂ y 11 h de reacción.	33
Figura 22. Constantes cinéticas, k ₁ y k ₂ , en función del método de síntesis a 170 °C y 800 psi H ₂ y 11h de reacción.....	34
Figura 23. Constantes cinéticas, k ₁ y k ₂ , con el catalizador PS1 fresco y usado a 170 °C y 800 psi H ₂ y 11h de reacción.	34
Figura 24. Distribución de moles totales de los principales productos de reacción con y sin adición inicial de 1,3-PDO (líneas continuas y punteadas, respectivamente), en función del tiempo con el catalizador Pt-WO _x /ZrO ₂ sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H ₂	35
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con diferentes contenidos de W de los catalizadores sintetizados por reacción en solución. M y T representan la fase monoclinica y tetragonal, respectivamente.	37

Figura 26. Comportamiento de los parámetros de red a y c y del diámetro promedio de cristalitas de la fase tetragonal del ZrO_2 en función de la concentración de W de los materiales sintetizados por reacción en solución.	38
Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con diferentes métodos de síntesis con 30% W y ZrO_2 calcinados a $650^\circ C$ por 4h. M y T representan la fase monoclinica y tetragonal, respectivamente.	39
Figura 28. Curvas termogravimétricas para catalizadores preparados por Reacción en Solución con diferente contenido de W	40
Figura 29. Espectros de UV-Vis-NIR de catalizadores con diferente contenido de W sin la presencia de Pt así como ZrO_2 y WO_3 cristalino.	43
Figura 30. Espectros de UV-vis de los catalizadores con diferente % de W sin Pt restando la contribución de ZrO_2	44
Figura 31. Espectros de UV-vis del catalizador preparado por precipitación selectiva 1: sin Pt (WO_x/ZrO_2), con Pt sin reducir ($Pt-WO_x/ZrO_2-O$) y reducido ($Pt-WO_x/ZrO_2-R$).	44
Figura 32. Espectros UV-vis de reflectancia difusa para los catalizadores con diferente contenido de W en peso, además del MWA y el WO_3	46
Figura 33. Resultados de la deconvolución de espectros de absorción UV para materiales de WO_x/ZrO_2 con diferente % en peso de W . a: 13% W , b: 20% W , c: 30% W y d: 40% W	49
Figura 34. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa para los catalizadores preparados utilizando diferente método de síntesis, además de ZrO_2 , MWA y el WO_3	50
Figura 35. Resultados de la deconvolución de espectros de absorción UV para materiales de WO_x/ZrO_2 sintetizados por diferente método de síntesis. a: Incipiente, b: reacción en solución, c: PS2 y d: PS1.	51
Figura 36. Espectros Raman para ZrO_2 , WO_3 cristalino y los catalizadores con diferente contenido de W en peso.	53
Figura 37. Espectros Raman para los catalizadores sintetizados por diferente método, WO_3 cristalino y ZrO_2	56

Lista de Tablas

Tabla 1. Influencia del contenido de W en la selectividad a los productos de reacción con el catalizador preparado por reacción en solución a 11 h, 170 °C y 800 psi de H ₂	17
Tabla 2. Influencia de la temperatura en la conversión de glicerol y selectividad a los diferentes productos después de 11 horas de reacción a 800 psi H ₂ con el catalizador de 30% W preparado por Rxn-Sln.	21
Tabla 3. Influencia de la presión inicial de H ₂ en la conversión de glicerol y selectividad a los diferentes productos después a 170 °C de 11 h de reacción con el catalizador de 30% W preparado por Rxn-Sln.	21
Tabla 4. Influencia método de síntesis en la conversión de glicerol y selectividad a los diferentes productos a 170 °C y 800 psi H ₂ después de 11 horas de reacción.	26
Tabla 5. Resultados reportados en la literatura sobre la hidrogenólisis de glicerol catalizada por el sistema Pt/WO _x /ZrO ₂ y Pt/WO ₃ /TiO ₂ /SiO ₂ . ET= Este trabajo.	30
Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores con diferentes contenidos de W sintetizado mediante el método de reacción en solución.	41
Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores preparados por diferentes métodos de síntesis.	42
Tabla 8. Asignación de bandas UV-Vis de distintas especies de WO _x y ZrO ₂ [46, 47, 49-51].	47
Tabla 9. Resultados de deconvolución de los espectros UV-Vis para diferentes % de W sintetizados por reacción en solución.	48
Tabla 10. Resultados de deconvolución de los espectros UV-Vis para materiales de WO _x /ZrO ₂ sintetizados por diferente método de síntesis.	52
Tabla 11. Asignación de bandas en espectros Raman con especies presentes en los distintos materiales analizados [40, 42, 46, 54-57].	54

Resumen

En el presente trabajo se desarrolló un catalizador, Pt-WO_x/ZrO₂, activo y selectivo para la obtención de 1,3-PDO mediante la hidroximetilación en fase líquida de glicerol. La preparación se hizo mediante anclaje de especies WO_x sobre ZrO₂ por diferentes métodos de síntesis. Inicialmente con el método de síntesis de reacción en solución se observó que la actividad y selectividad catalítica variaron con el contenido de W, éste se estudió desde 13% hasta 40% W. La conversión de glicerol después de 11 h de reacción aumentó de 22% a 39% al pasar de 13% a 30 %W, para disminuir hasta un 15% a mayores contenidos de W. La selectividad a 1,3-PDO fue prácticamente constante de 58 y 59% a valores intermedios de W, 20% y 30% en peso de W respectivamente, disminuyendo hasta 44% cuando el contenido de W fue 40% en peso.

Para determinar el tipo y estructura de las especies de WO_x que favorecen la formación de 1,3-PDO, el catalizador Pt-WO_x/ZrO₂ con 30 %W se preparó usando otros métodos de síntesis, en particular impregnación incipiente y precipitación selectiva, la cual a su vez tuvo dos variantes de acuerdo con el orden de adición de los reactivos. Igualmente, se evaluaron otros materiales como Pt/ZrO₂ con adición física de WO₃ cristalino (Pt/ZrO₂+WO₃) y Pt/ZrO₂ sin W. La conversión de glicerol y selectividad a 1,3-PDO variaron considerablemente en función del método de síntesis, obteniéndose un valor máximo de 80% de conversión y 57% de selectividad a 1,3-PDO, con el catalizador sintetizado por precipitación selectiva-1 (PS1), y un mínimo de 8% y 23%, respectivamente con el sistema Pt/ZrO₂.

De los resultados de caracterización superficial de especies de tungsteno dispersas sobre ZrO₂ se puede concluir que al menos tres tipos de especies están presentes en los catalizadores dependiendo del contenido de tungsteno y del método de síntesis: WO₃ cristalino, poliespecies tridimensionales de tungsteno y especies de WO_x que forman la llamada monocapa bidimensional. Así se demostró que la actividad y selectividad catalítica a 1,3-PDO se mejoró por la presencia de especies de WO_x en los catalizadores preparados PS1, en lugar de WO₃ cristalino. De acuerdo con lo anterior, las especies de politungstato favorecen la formación selectiva de 1,3-PDO en la hidroximetilación de glicerol acuoso en fase líquida, lo cual es un punto que hasta el momento no ha sido abordado ampliamente en la literatura para este sistema en particular.

Introducción

El aumento en la producción mundial de biodiesel ha conllevado a una sobreoferta de su principal subproducto; el glicerol, lo cual implica la disminución en el precio de este último. Sumado a esto, el costo elevado de la producción de biodiesel lo hace poco competitivo frente al diesel convencional. Recientemente [1] se reportó que en el 2011 se produjeron 1.5 millones de toneladas de glicerol, lo cual implicó que el costo del mismo alcanzara un precio de 0.15 y 0.75 USD/kg para el glicerol crudo y refinado, respectivamente. Debido a lo anterior, una alternativa para mejorar la economía del proceso de producción del biodiesel consiste transformar el glicerol; considerado como uno de los mejores 12 potenciales compuestos químicos derivados de la biomasa, en compuestos de alto valor agregado como los propanodiolos [2].

Entre los compuestos derivados del glicerol, el 1,3-propanodiol (1,3-PDO) es de interés debido a sus aplicaciones industriales, principalmente en la fabricación de polímeros biodegradables, con resistencia química y térmica, fotoestables y elásticos [3-7]. Se estima que la producción anual de 1,3-propanodiol es superior a las 120000 ton/año [8, 9]. Según datos reportados en la literatura, el mercado global del 1,3-PDO en el año 2012 tenía un valor de 235.9 millones de dólares y se tiene pronosticado que llegue a 683.2 millones de dólares para el año 2019, un crecimiento anual de 16.6% [10].

El 1,3-PDO se produce principalmente mediante rutas petroquímicas como hidroformilación de óxido de etileno (ruta Shell) o hidratación de acroleína (ruta Degussa-DuPont) Ambas son altamente contaminantes. Se ha calculado que la producción anual de 1,3-PDO consume más del 20% del óxido de etileno producido anualmente, con un costo aproximado de 6 USD por kg 1,3-PDO producido [9]. El 1,3-PDO también se puede obtener mediante fermentación bacteriana de glicerol, con un costo de 2 USD/kg de 1,3-PDO (Proceso Dupont), pero aún se tiene baja eficiencia y poca estabilidad metabólica [2,5,11,12].

El uso de glicerol como materia prima para la producción de 1,3-PDO resulta interesante debido a su bajo costo, aproximadamente 0.15 USD/kg, en comparación con los costos del óxido de etileno y la acroleína reportados actualmente en 1.5 y 3.0 USD/kg, respectivamente [13]. Debido a lo anterior y a la demanda global del mercado para este

producto, resulta importante desarrollar alternativas catalíticas para la producción de 1,3-PDO a partir de glicerol.

La hidrogenólisis de glicerol para obtener 1,3-PDO mediante catalizadores heterogéneos se ha estudiado como una ruta deseable, ya que evita los procesos de separación necesarios con catalizadores homogéneos, y no presenta las desventajas que implican los procesos biocatalíticos [2,14]. Un proceso que se ha estudiado ampliamente consiste en la conversión a 1,3-PDO utilizando catalizadores y promotores ácidos [2,5,11,12,14-18]. Entre estos, el sistema Pt/WO_x/ZrO₂ ha despertado gran interés en los últimos años [12,18,19]. La actividad y selectividad de este material se ha asignado de manera general a la formación de centros ácidos superficiales de WO_x [18,19]. Sin embargo, a la fecha los valores en la conversión y selectividad siguen siendo poco alentadores desde un punto de vista económico y energético debido a las condiciones de reacción necesarias para obtener este producto, especialmente si se piensa en una aplicación industrial. Además, no se tiene claridad sobre el tipo y estructura de las especies de WO_x que favorecen la obtención selectiva del 1,3-PDO.

En el presente trabajo se reporta la síntesis y uso de catalizadores para la producción selectiva de 1,3-PDO a partir de glicerol. Se estudió el efecto de la presión de H₂, temperatura de reacción, contenido de W en el catalizador y el método de síntesis del catalizador. Se caracterizaron las estructuras superficiales de WO_x para establecer una relación aproximada estructura-reactividad.

Revisión bibliográfica

Las alternativas para la producción del 1,3-PDO a partir de glicerol aún son limitadas, a pesar de su valor económico [11]. Esto obedece principalmente a la dificultad para obtener el 1,3-PDO, ya que el grupo hidroxilo central del glicerol es más difícil de eliminar [3]. Debido a ello, en la mayoría de los sistemas se favorece la formación de 1,2-PDO [15,20,21], una excepción se tiene cuando hay presentes especies W, Re o condiciones de acidez elevada durante la reacción [2,6,7,11,12,14,16,17], unido a la presencia de un metal noble y altas presiones de H₂ [2,6,7,12,14-17,22].

El grupo de Keiichi Tomishige ha trabajado significativamente en el tema y reportó que el catalizador Ir-ReO_x/SiO₂ a 8 MPa de H₂ y 120 °C favorece la formación de 1,3-PDO a partir del glicerol en presencia de H₂SO₄, obteniéndose una selectividad inicial de ≈67% y una conversión y selectividad de 81% y 47%, respectivamente, después de 36 h de reacción [7], en dicho trabajo los resultados fueron explicados por el crecimiento de grandes clusters metálicos oxidados como ReO_x inducen un efecto estérico y favorecen la formación de un alcóxido terminal. Por otro lado, los mismos investigadores, evaluaron este catalizador bajo condiciones de presión y temperatura similares 4 h de reacción para comparar la conversión de glicerol con y sin H₂SO₄ y encontraron una disminución de la misma de 17.1% a 8.4%, respectivamente. Con lo cual, sugieren que es necesaria la presencia de un medio ácido que facilite la conversión selectiva de glicerol a 1,3-PDO, [7,24]. Así, estudios en los que se utilizaron sólidos ácidos como Amberlita y HZSM5 en comparación con los realizados en presencia de H₂SO₄, mostraron comportamientos similares, sin embargo, con este último se reporta una rápida desactivación [24].

A fin de evitar el uso de ácidos corrosivos como el H₂SO₄, algunos investigadores [2,4,7,18,23,25] han empleado promotores sólidos de naturaleza ácida como óxidos y ácidos de tungsteno como aditivos, junto con Pd o Pt como metal de hidrogenación. Por ejemplo, se reportó un sistema de Pt/Al₂O₃ más compuestos de tungsteno en la solución [4]. Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador de Pt/Al₂O₃ + ácido silicotúngstico. A 18 de reacción la conversión y selectividad hacia 1,3-PDO fueron 49 y 28%, respectivamente. Donde se afirma que, dependiendo del tipo ácido usado se modifica la actividad y selectividad al producto deseado. Además en dicho estudio, esos autores

propusieron un mecanismo de reacción para la hidrogenólisis de glicerol involucrando dos etapas: i) deshidratación del glicerol catalizada por sitios ácidos, y ii) una posterior hidrogenación en presencia de un metal hidrogenante. La deshidratación inicial es considerada la etapa controlante así como responsable de la selectividad a 1,3-PDO; se considera también que la reacción está controlada cinéticamente [4].

Aunque, se ha reportado que los ácidos que contienen W favorecen la obtención selectiva de 1,3-PDO[12,18,19], a la fecha no se tiene claridad sobre cuál es la relación más favorable entre el ácido y el glicerol que permita incrementar la selectividad al producto deseado. Además existen problemas de estabilidad debido al sinterizado de las partículas de Pt, observado al analizar catalizadores reusados [4].

Con objeto de esclarecer cuál es el papel y estructura de los sitios ácidos en la obtención selectiva de 1,3-PDO, otro grupo de investigación reportó recientemente [14] el uso de catalizadores bifuncionales de Pt soportado sobre óxido de circonio modificado con diferentes heteropoliácidos (HPA). En dicho trabajo se postula una posible relación entre la acidez Brönsted de los diferentes HPA con el desempeño catalítico de la hidrogenólisis de glicerol a 1,3-PDO, mientras que se atribuye a la acidez Lewis la formación del 1,2-PDO. Posteriormente, modificaron el sistema $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ con metales alcalinos a fin de relacionar las propiedades ácidas superficiales con la selectividad a 1,3-PDO, con lo cual se encontró una evidencia de la relación entre los sitios ácidos Brönsted y la formación selectiva del 1,3-PDO. El material Pt-LiSiW/ZrO₂ mostró los mejores resultados con una conversión y selectividad al 1,3-PDO de 43.5 y 53.6 %, respectivamente[11]. En dicha investigación se propone la deshidratación del hidroxilo secundario para formar 3-hidroxiopropanal sobre sitios ácidos Brönsted y la subsecuente hidrogenación para producir 1,3-PDO mediante el sitio metálico, aunque no se reporta haber observado dicho compuesto. Además, se reportó una relación lineal entre el rendimiento al 1,2-PDO y 1,3-PDO y la acidez Lewis y Brönsted respectivamente. De esta forma, los resultados son atribuidos a la presencia de sitios ácidos tipo Brönsted y a la estabilidad térmica que proporcionan los HPAs empleados.

De forma análoga, otros estudios que implican propiedades ácidas fuertes han comprobado la actividad de un catalizador de Pt soportado sobre zirconia sulfatada. En dicha investigación se detalla un efecto de solvente en la actividad y selectividad a 1,3-PDO. Por

ejemplo, utilizando 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) como solvente la conversión y selectividad a 1,3-PDO fueron 66.5 y 83.6 % respectivamente a 24 h de reacción, comparado con los valores obtenidos usando agua 62.9 y 19.6% para la conversión y selectividad. Estos resultados sugieren que la elección del tipo de solvente juega un papel importante en la actividad y selectividad catalítica de este tipo de sistemas [6]. Por otra parte, se evaluó la cantidad de sitios ácidos y el tipo de acidez (Brönsted y Lewis), de esta forma, se reportó que el rendimiento a 1,3-PDO es aproximadamente proporcional a la cantidad de sitios ácidos Brönsted, indicando que la acidez Brönsted fuerte promueve la activación del grupo hidroxilo secundario del glicerol [12].

Siguiendo con la misma temática se evaluado la actividad de catalizadores conteniendo diversos metales nobles sobre óxidos de tungsteno soportados, así como la influencia del soporte en el sistema Pt/WO₃ [12]. Además en dicho estudio se encontró que el catalizador Pt/WO₃/ZrO₂ sintetizado mediante impregnación incipiente sucesiva arrojó los mejores resultados, con un rendimiento a 1,3-PDO y 1,2-PDO igual a 24.4 y 12.5 %, respectivamente utilizando DMI como solvente a 1160 psi (8 MPa) de H₂ y 18 horas de reacción. Mediante pruebas de caracterización por difracción de rayos X se encontró que los materiales más activos no evidenciaron picos significativos referentes al WO₃, de esta forma, en este estudio se indica la necesidad de alta dispersión de las partículas de WO₃ para favorecer la actividad catalítica.

Datos de reactividad y afinidad protónica de los grupos hidroxilos en la molécula de glicerol muestran que para los grupos hidroxilo primarios y secundario poseen energías de afinidad protónica de 194.8 kcal/mol y 195.4 kcal/mol respectivamente, dichos valores pueden considerarse casi idénticos [26], sin embargo, otros autores [18] afirman que estos valores implican que el grupo hidroxilo secundario es más fácil de activar cuando ambos se encuentran igualmente expuestos, con lo cual sugieren la necesidad de contar con una acidez adecuada en el medio para activar selectivamente los grupos hidroxilo en la molécula de glicerol, además la, dificultad en obtener el producto de interés se relaciona con impedimentos estéricos o de accesibilidad. Esta afirmación llevó a varios investigadores a suponer que el uso de solventes próticos con capacidades de transferir protones en el medio podría facilitar la activación del grupo hidroxilo central y por lo tanto favorecer la obtención selectiva de 1,3-PDO [18]. Con base en lo anterior, se han realizado

varias investigaciones con el fin de conocer la influencia de dichos solventes y su efecto en la producción de 1,3-PDO a partir de glicerol. Por ejemplo, se encontró una selectividad a 1,3-PDO igual a 15.2, 25.7 y 34.9% al usar DMI, agua y DMI-agua, usando el catalizador Pt/WO₃/ZrO₂. [18]. De esta forma, lo anterior no provee la información suficiente para esclacrer esta posición al respecto.

Posteriormente, los mismos investigadores con el fin de desarrollar un sistema más económico y de menor impacto ambiental, reportaron el estudio de varios soportes con diferentes propiedades ácidas usando agua como solvente. El sistema Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ arrojó los mejores resultados con una conversión y selectividad a 1,3-PDO igual a 15.3 y 50.5 %, respectivamente a 12 h de reacción [2]. En este trabajo se encontró que la naturaleza ácido-base del soporte afecta más drásticamente la actividad catalítica que su área específica superficial. La presencia de sitios ácidos Brönsted así como la interacción entre el WO₃ y Pt, donde se promueven efectos de óxido-reducción fueron clave en la formación selectiva de 1,3-PDO. Las conclusiones anteriores se fundamentan a que con la presencia del WO₃ la selectividad al 1,3-PDO incrementó de 0 a 35.6% para el sistema Pt/WO₃/SiO₂ en comparación con Pt/SiO₂. El mejoramiento en la actividad con el catalizador Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ en comparación con Pt/WO₃/TiO₂ se relacionó con el aumento de la dispersión del Pt provocado por la influencia de TiO₂, también se reportó que utilizando H₂O como solvente obtuvieron mejores resultados debido a que ésta podría facilitar la transferencia de los protones producidos en los sitios ácidos Brönsted del WO₃. El catalizador Pt/WO₃/ZrO₂ sintetizado por impregnación sucesiva con diferentes concentraciones de tungsteno entre 5% y 15% en peso de W, fue también evaluado en un sistema en flujo con una alimentación de glicerol en agua al 60% en peso a 0.5ml/h y 2 ml de catalizador [19]. Los mejores resultados reportados en este estudio para la conversión y selectividad fueron de 70 y 32 %, respectivamente con 10 y 3% en peso de W y Pt respectivamente. La actividad se relacionó con la acidez, y ésta a su vez se relacion con el contenido de W. Los mejores resultados se obtuvieron con un máximo en la acidez total obtenida con 10% W, en este caso dicha carga se reportó como la correspondiente a la monocapa de W sobre ZrO₂.

Recientemente [3] se reportó un método de síntesis de óxidos mesoporosos de Ti-W, de esta forma, se investigó el impacto de la introducción de especies de óxido de tungsteno (0-

50% en peso) en el comportamiento catalítico. La mejor conversión y selectividad (40.3% y 24.2%, respectivamente) fueron obtenidas con 20% W. Estos resultados se atribuyen a la gran cantidad de sitios ácidos Brønsted generados debido a la alta dispersión de los oxoespecies de tungsteno.

De los resultados obtenidos a la fecha se concluye que la presencia de especies de óxidos de tungsteno en el sistema acuoso glicerol/catalizador es necesaria para la obtención de 1,3-PDO con alta selectividad sin la adición de otros compuestos ácidos en el medio de reacción [2,3]. Además que el sistema Pt/WO₃/ZrO₂ puede ser promisorio para la obtención de 1,3-PDO debido a sus propiedades ácidas y su estabilidad bajo las condiciones de reacción empleadas, donde la actividad y selectividad catalítica de este material se ha asignado de manera general a la formación de centros ácidos superficiales de WO_x. Sin embargo, todavía no es clara la relación que guarda la selectividad al producto deseado con el tipo de especies de tungsteno presentes en los catalizadores estudiados, sumado a esto, se observa que los catalizadores de Pt/WO₃/ZrO₂ reportados para esta reacción han sido caracterizados principalmente por TPD de NH₃ para conocer la acidez total relativa [19] y XRD para determinar un estimado de la dispersión de Pt y WO₃ [12], técnicas de caracterización principalmente de bulk, por lo tanto, no resulta clara una caracterización de las especies superficiales de dichos materiales. De esta forma, en la literatura no son suficientemente claros los aspectos relacionados con la estructura de las especies de WO_x en la superficie del ZrO₂ y su relación con la actividad y selectividad a 1,3-PDO.

Por otra parte, una revisión detallada de los métodos utilizados para la síntesis de estos catalizadores muestra que dichos materiales se han preparado generalmente por impregnación incipiente de un oxihidróxido de Zr (ZrO_{2-x}(OH)_{2x}) con metatungstato de amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀), (MWA) [12,16,18,24]. Una de las desventajas de este método de síntesis es una limitación para lograr una dispersión eficiente y por lo tanto, controlar las especies de WO_x superficiales, [27,28]. Lo anterior resulta particularmente interesante ya que puede ser un indicador de que la reactividad en este sistema está ligada principalmente con la estructura de las especies de WO_x en la superficie del ZrO₂ y ésta con la ruta de síntesis utilizada para preparar los catalizadores. De ahí que la síntesis de estos materiales por diferentes rutas y su posterior caracterización y relación con la actividad y selectividad catalítica es vital para la elección adecuada de un método de

síntesis que permita obtener materiales que cumplan con las exigencias propias de la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,3-PDO.

De acuerdo con diferentes estudios realizados sobre este tipo de materiales, la formación de los centros ácidos superficiales se relaciona con la presencia de especies de WO_x . Se ha reportado que la coordinación del W^{6+} en estos dominios es mayoritariamente octaédrica distorsionada y que el tamaño de los dominios depende de la concentración de tungsteno[29]. Además, la abundancia relativa de una u otra de estas especies está ligada al método de síntesis de los materiales [30]. La existencia de un complejo equilibrio de especies en la disolución de impregnación conduce a una distribución heterogénea de especies de WO_x sobre el soporte y puede afectar el grado de dispersión final de dichas especies, así como la abundancia relativa de la especie activa. Por otro lado, se ha reportado que un método que permite mayor control de la dispersión y el tipo de especies de WO_x presentes en este tipo de catalizadores en comparación con la impregnación incipiente, es el método de deposición por reacción en solución y precipitación selectiva [28]. De acuerdo con lo anterior resulta particularmente interesante hacer un análisis detallado de la relación actividad y selectividad catalítica versus el tipo de método de síntesis utilizado.

1. Objetivos

1.1. General

- Desarrollar un sistema catalítico Pt-WO_x/ZrO₂ activo y selectivo para la producción selectiva de 1,3-PDO partiendo de una solución acuosa de glicerol.

1.2. Específicos

- Estudiar la relación entre la estructura de los catalizadores Pt/WO_x/ZrO₂, por variación del contenido de tungsteno y su actividad en la conversión de glicerol y selectividad a 1,3-PDO.
- Establecer la influencia de la presión de H₂ y la temperatura de la reacción sobre la conversión del glicerol y la selectividad al producto deseado.
- Determinar el efecto del método de síntesis del material Pt/WO_x/ZrO₂ en la actividad y selectividad catalítica a 1,3-PDO.

2. Sección experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

Para la evaluación catalítica de los sólidos, primero se estudió el efecto del contenido de W, para lo cual se sintetizaron catalizadores por el método de anclaje mediante reacción en solución (Rxn-Sln) reportado en la literatura [28]. Así, se prepararon sistemas de Pt-WO_x/ZrO₂ con concentraciones equivalentes a 13, 20, 30 y 40% en peso de W y 2% de Pt en relación al ZrO₂. Posteriormente para investigar el efecto del método de síntesis del sistema Pt-WO_x/ZrO₂ en la actividad y selectividad catalítica, se sintetizó WO_x/ZrO₂ por impregnación incipiente y precipitación selectiva 1 y 2 [28], debido a que el catalizador sintetizado por Rxn-Sln con 30% W evaluado inicialmente mostró los mejores resultados, se fijó esta carga de W para los materiales preparados por los diferentes método. Todas las muestras se secaron a 110 °C durante 12 h y se calcinaron a 650 °C en atmósfera de aire estático por 3 h. Se usó una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en todos los casos se depositó el 2% en peso de Pt por impregnación incipiente del H₂PtCl₆·6H₂O.

2.1.1. Impregnación mediante reacción en solución (Rxn-Sln)

El soporte ZrO_{2-x}(OH)_{2x} de alta área específica superficial (286 m²/g) se sintetizó por hidrólisis de una solución 0.5M de ZrOCl₂ (Sigma Aldrich 98%) mediante la adición controlada de NH₄OH al 28% en peso (Sigma Aldrich) hasta un pH=10. El precipitado se mantuvo bajo agitación durante 1h, manteniendo constante el pH = 10. El precipitado obtenido un sólido blanco gelatinoso, se filtró posteriormente y se lavó repetidas veces por re-dispersión con disolución amoniacal de pH=10, hasta la eliminación de iones cloruro (< 10 ppm de iones Cl⁻ residual). Esto fue comprobado en las aguas de lavado con solución de AgNO₃ (Sigma Aldrich 99%) de concentración 3M. El gel blanco resultante se secó a 110 °C durante 12 h.

Para anclar el MWA ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·nH₂O) (Aldrich, 99.99%), sobre el soporte ZrO_{2-x}(OH)_{2x}, éste último se embebió en una solución amoniacal de pH=10, posteriormente se agregó el MWA, en cada etapa el pH se ajustó a un valor de 10 con gotas de NH₄OH al

28%, se mantuvo bajo agitación constante por 1 h. Posteriormente la solución se evaporó hasta sequedad.

2.1.2. Impregnación incipiente (Incip)

En este método la impregnación del MWA sobre $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ previamente sintetizado, se llevó a cabo mediante el método de mojado incipiente del soporte $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ (0.25 mL de solución/g $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$) dicho valor asumido como el volumen de poro fue comprobado mediante pruebas de fisorción de N_2 , valor congruente con lo reportado en la literatura. El sólido WO_x/ZrO_2 se secó y calcinó a 110 °C (12 h) y 650 °C (3 h) respectivamente, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.1.3. Precipitación selectiva (PS1 y PS2)

Para la preparación del sólido WO_x/ZrO_2 sintetizado por precipitación selectiva 1 (PS1), inicialmente se prepararon soluciones 0.5 M de ZrOCl_2 y de MWA. Dichas soluciones se mezclaron bajo agitación constante. Posteriormente, se llevó a cabo la precipitación al incrementar el pH de la solución a 10 por adición controlada de NH_4OH al 28% en peso (Sigma Aldrich). En el caso del método por precipitación selectiva 2 (PS2) se adicionaron simultáneamente bajo agitación constante soluciones de ZrOCl_2 0.5M y NH_4OH al 28% a una solución 0.01M de MWA de pH=10. Este pH se mantuvo constante durante toda la reacción. En ambos procedimientos se mantuvo la agitación constante por 1 h. El gel resultante se lavó por re-dispersión con el mismo procedimiento utilizado en la síntesis de $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$.

2.1.4. Deposición de Pt por impregnación incipiente

El Pt se incorporó en todos los sólidos de WO_x/ZrO_2 por impregnación incipiente utilizando una solución acuosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99%) con la cantidad (0.053 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / g WO_x/ZrO_2) necesaria de precursor para lograr una carga nominal de 2% p/p de Pt. Los materiales obtenidos se secaron a 110 °C durante 12 h y posteriormente calcinados a 10 °C/min hasta 450 °C por 3 h. Finalmente, todos los catalizadores se redujeron en un flujo de 25 mL/min de 10% H_2/Ar calentando a 10 °C/min hasta 350 °C manteniendo esta temperatura por 3 h.

2.2. Caracterización fisicoquímica de catalizadores

Los catalizadores frescos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), fisisorción de N₂, espectroscopía ultravioleta visible con infrarojo cercano (UV-Vis-NIR), análisis termogravimétrico (TGA-DSC) y espectroscopia Raman.

Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Bruker, modelo D-8, empleando una fuente de radiación Cu-K α con filtro de Ni, a 40kV y 40 mA y una longitud de onda igual a 1.54 Å. La velocidad de barrido fue de 1.5°/min. Se obtuvieron patrones de difracción del soporte (con y sin W) y de los catalizadores en el intervalo 2 θ de 15-70° grados, con paso de 0.02°. Los difractogramas obtenidos se compararon con la base de datos PDF de Internacional Centre of Diffraction Data (ICDD) 2000.

Las medidas de área específica superficial y porosidad de los catalizadores se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb Automated. Antes de realizar el análisis, aproximadamente 70 mg de cada muestra se desgasicaron durante 6 h a 150 °C a una presión de vacío de 708.5 mmHg. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes y los catalizadores se determinaron a 75.2 K.

Los UV-Vis-NIR se obtuvieron por reflectancia difusa en un equipo dispersivo (Varian, modelo 5000, Cary) en el intervalo de 200 a 3000 nm. Los espectros UV-Vis-NIR se obtuvieron en una celda de reflectancia difusa (Harrick: Praying Mantis) a temperatura ambiente y se presentan con la función Kubelka- Munk F(R), a dichos espectros se les restó el espectro de ZrO₂.

El estudio de análisis térmico (TGA-DSC) se realizó en una termobalanza (NEZTZSCH STA 409 PC) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en el intervalo 25 a 800 °C. El flujo de aire ultra seco fue de 100 mL/min.

La espectroscopia Raman se realizó en un equipo de doble monocromador (SPEX modelo 1403), con láser de Ar (Ionics modelo 1400-5A) y potencia de 30 a 40 mW y la línea de excitación de 514.5 nm. El intervalo del número de onda obtenido fue de 100 a 1100 cm⁻¹. Todos los registros se obtuvieron a temperatura ambiente en atmósfera de aire.

2.3. Actividad catalítica

Las reacciones de glicerol en fase líquida se llevaron a cabo en un autoclave de alta presión (Reactor Parr Instruments) de acero inoxidable de 320 mL de capacidad, equipado con controladores de temperatura, agitación y presión; y válvulas para la toma de muestras líquidas y gaseosas. En cada experimento se introdujeron en el reactor 40 mL de solución acuosa de glicerol (10% w/w) y 2.0 g de catalizador previamente reducido. Posteriormente el reactor se purgó 3 veces con N₂ puro y se presurizó con H₂ hasta la presión deseada de 200, 400 o 800 psi (1.4, 2.8 o 5.5 MPa). Posteriormente, se calentó hasta la temperatura de reacción (130, 150, 170 o 190 °C). Finalmente, la reacción se llevó a cabo manteniendo la agitación mecánica a una velocidad constante en 480 rpm. Todas las reacciones se llevaron a cabo durante 11 h extrayendo muestras cada h.

La cuantificación de las muestras líquidas se realizó por cromatografía de gases empleando como estándar interno *n*-butanol. Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6850 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar HP-INNOWAX. La conversión del glicerol, y la selectividad y rendimiento a los productos se calcularon usando las ecuaciones 1-3.

$$\text{Conversión de glicerol (\%)} = \frac{\text{Moles de glicerol consumidas}}{\text{Moles de glicerol iniciales}} (100) \quad \text{Ec. 1}$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Moles de carbono del producto específico}}{\text{Moles de carbono contenidos en el glicerol consumido}} (100) \quad \text{Ec. 2}$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Moles de carbono del producto específico}}{\text{Moles de carbono contenidos en el glicerol inicial}} (100) \quad \text{Ec. 3}$$

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto del contenido de W

En la **Fig. 1** se muestra el efecto del contenido de W en la conversión de glicerol y la selectividad a 1,3-PDO se estudió empleando catalizadores sintetizados por el método de reacción en solución a 170 °C y 800 psi de H₂ y 40 mL de solución acuosa de glicerol 10% peso. La actividad y selectividad catalítica varía significativamente con el contenido de W en peso. Así, la conversión de glicerol aumentó de 21 a 32 y 39% al incrementar el contenido de W de 13 a 20 y 30 %W en peso respectivamente, sin embargo, a un contenido de W en peso equivalente a 40% la conversión de glicerol disminuyó hasta 14%.

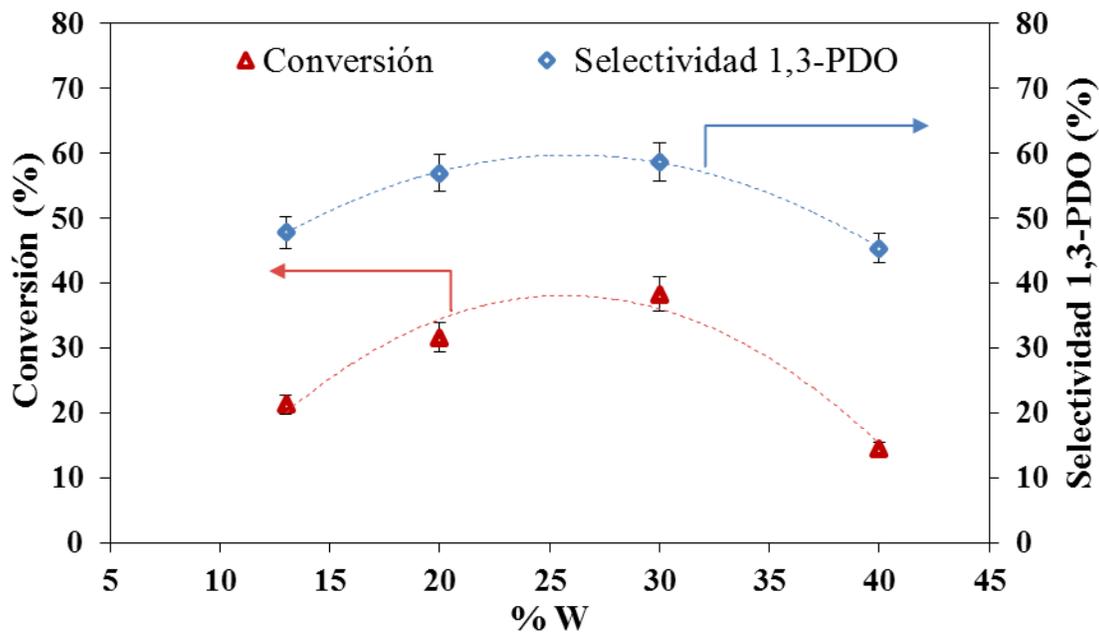


Figura 1. Conversión de glicerol y selectividad a 1,3-PDO a diferente % de W a 170°C, 800psi de H₂ y 11 h de reacción.

Se observó un comportamiento similar con la selectividad a 1,3-PDO, obteniéndose un máximo de 59% con un contenido de 30% en peso de W, sin embargo, la misma disminuyó a un mínimo de 44% con un 40% en peso de W. En términos de rendimiento del 1,3-PDO, el mayor valor fue de 22% (**Fig. 2**). Estos resultados sugieren que el contenido de W y por lo tanto, el tipo de oxoespecies de W presentes, tienen un papel importante en la formación selectiva y efectiva del 1,3-PDO durante la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida.

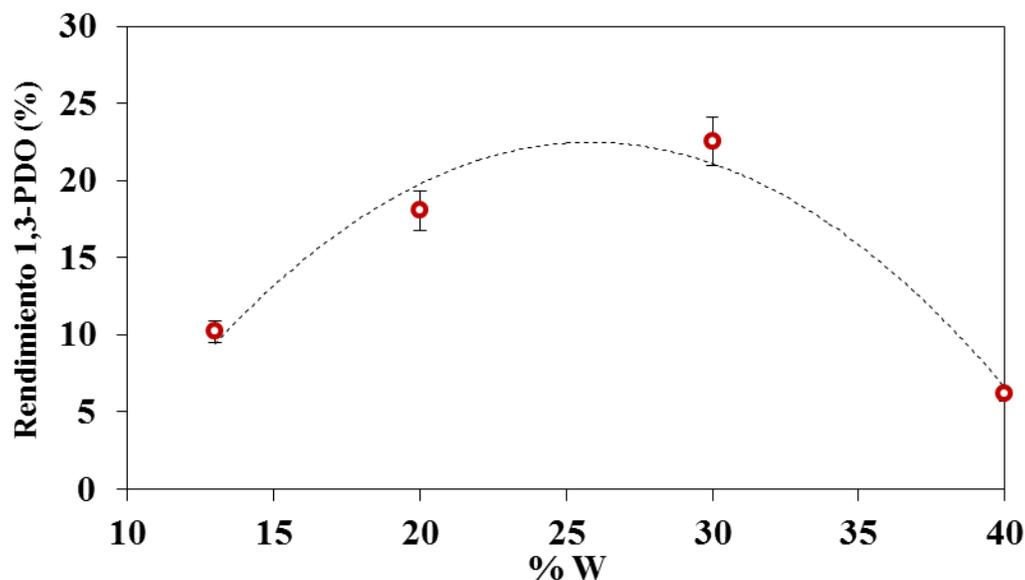


Figura 2. Efecto del contenido de W sobre el rendimiento de 1,3-PDO a 170°C, 800psi de H₂ después de 11h de reacción.

Según reportes de la literatura [19] la conversión aumenta con el incremento de la concentración de W hasta valores cercanos a la monocapa, esto se explicó debido a la relación entre el contenido de W y la acidez, donde dicha acidez aumenta con el contenido de W hasta una carga correspondiente a la monocapa y posteriormente tiende a disminuir a concentraciones de W mayores [31]. Por otra parte, se ha reportado que cargas superiores a la capacidad de la monocapa favorecen la formación de conglomeradas tridimensionales de WO₃ cristalino [32]. de las cuales se desconoce su actividad en relación con las especies de WO_x formadas a concentraciones bajas de W, sumado a esto, el área específica superficial disminuye al formarse WO₃ lo cual en principio podría afectar la actividad catalítica por gramo de catalizador.

Los resultados a tiempo de reacción fijo de reacción nos da información parcial sobre la reacción química. En ls **Fig. 3** y **4** se muestran los resultados de conversión y selectividad a 1,3-PDO en función del tiempo para los diferentes contenidos de W a 170 °C y 800 psi de H₂. En la **Fig. 3** se observa que la mayor conversión se obtuvo con 30%W durante toda la reacción, mientras que en la **Fig. 4**, se observa que la la mayor selectividad a 1,3-PDO se obtuvo también con 30%W, se observa alta selectividad inicial (~70%) misma que disminuye en las primeras 3 horas y se mantiene relativamente constante a lo largo de la reacción, dicho valor es comparable al reportado en la literatura con adición de compuestos

ácidos al medio de reacción [7]. Además, los resultados indican que estas tendencias se mantienen durante todo el tiempo que se llevó a cabo la reacción.

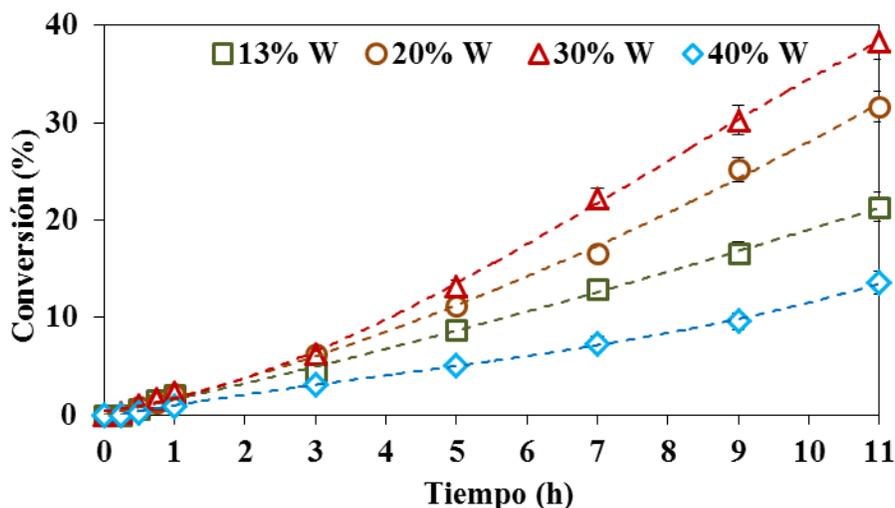


Figura 3. Conversión de glicerol a diferentes contenidos de W en función del tiempo a 170°C, 800psi de H₂ y 11 h de reacción.

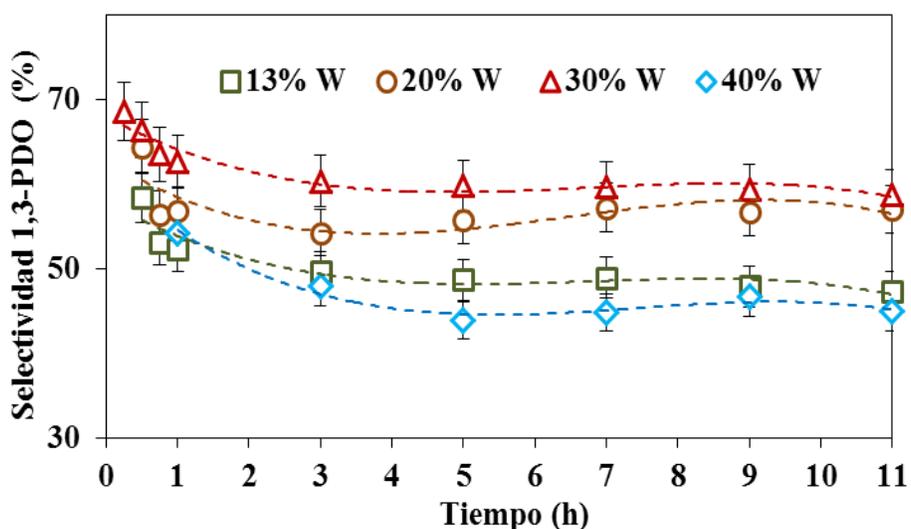


Figura 4. Selectividad a 1,3-PDO con el catalizador Rxn-SIn a diferentes contenidos de W en función del tiempo a 170°C, 800psi de H₂ y 11 h de reacción.

Por otra parte, como se mencionó en la revisión bibliográfica podría considerarse que es más fácil obtener 1,2-PDO, además, la obtención de 1,3-PDO está acompañada de la producción de su isómero, 1,2-PDO, y en caso de que todos los grupos hidroxilos sean activados indistintamente de forma estadística implicaría un valor ~ 0.3 para la relación 1,3-PDO/1,2-PDO, lo cual hasta el momento en nuestros resultados mostrados en las tablas 1-4

dicha relación no ha sido encontrada. Así, un punto de particular interés resulta al obtener una alta relación 1,3-PDO/1,2-PDO, siendo el 1,3-PDO de mayor valor agregado y actualmente más difícil de obtener que el 1,2-PDO, además del hecho que la separación de una mezcla de estos compuestos implica un costo energético y económico adicional[33].

En la **Tabla 1** se muestra la selectividad a los productos más importantes obtenidos con los catalizadores con diferente contenido de W después de 11 h de reacción. Los productos detectados fueron 1,3-PDO, 1-propanol (1-PrOH), 1,2-PDO, 2-propanol (2-PrOH) y trazas de otros productos no identificados, también se observa la relación 1,3-PDO/1,2-PDO, de la cual se puede observar dependencia con el contenido de W. De esta forma, para este estudio, los mejores resultados fueron obtenidos con valores de 30% en peso de W, valor superior a la monocapa (~13%W estimado experimentalmente mediante espectroscopía Raman).

Tabla 1. Influencia del contenido de W en la selectividad a los productos de reacción con el catalizador preparado por reacción en solución a 11 h, 170 °C y 800 psi de H₂.

Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%)				1,3-PDO/1,2-PDO
		1,3-PDO	1,2-PDO	1-PrOH	2-PrOH	
Pt/13%W/ZrO ₂	22	47	5	40	8	9.4
Pt/20%W/ZrO ₂	32	57	8	32	3	7.1
Pt/30%W/ZrO ₂	39	59	7	28	5	8.4
Pt/40%W/ZrO ₂	15	46	8	37	9	5.8

3.1.1. Resultados de selectividad a 1,3-propanodiol a iso-conversión

Debido a que la selectividad a cada producto depende del grado de conversión de glicerol, al realizar un análisis a iso-conversión se busca comparar los valores de selectividad a concentraciones similares de glicerol convertido y de esta forma evitar errores en su comparación. Por lo tanto, con el fin de observar con mayor claridad el efecto de los diferentes contenidos de tungsteno en la selectividad a 1,3-PDO, se obtuvieron datos de selectividad al producto de interés a diferentes valores de iso-conversión de glicerol. En la **Fig. 5** se observa de nuevo que la selectividad al 1,3-PDO incrementa conforme se incrementa el contenido de W obteniendo el mayor valor con un 30% W, para disminuir con 40% W en todos los casos de iso-conversión analizados

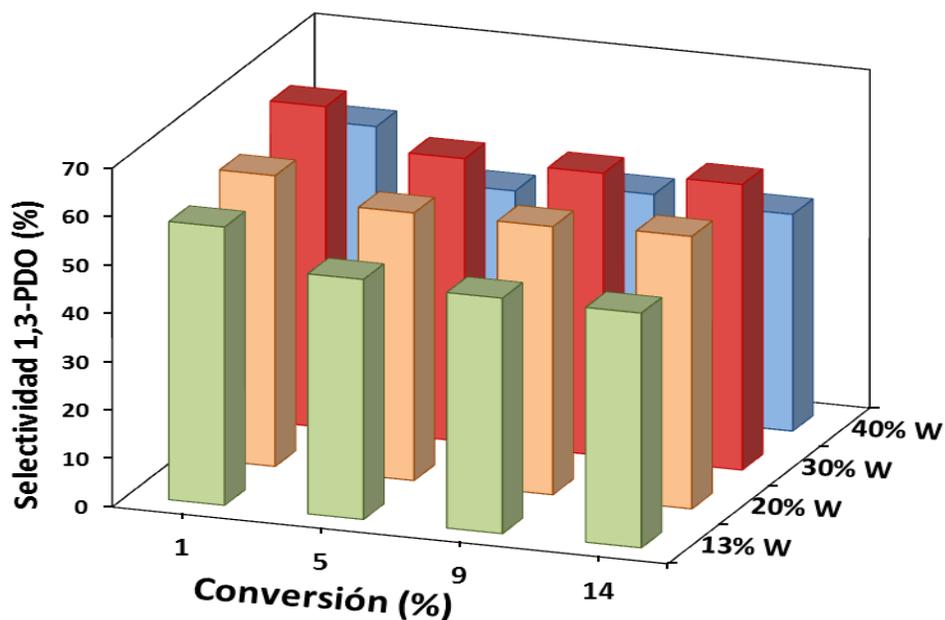


Figura 5. Selectividad a 1,3-PDO a iso-conversión de glicerol en función del contenido de W con el catalizador preparado por reacción en solución a 11 h, 170 °C y 800 psi de H₂.

3.2. Efecto de la temperatura

En el presente estudio se analizó la influencia de la temperatura sobre la conversión, selectividad y rendimiento a 1,3-PDO, en el intervalo de 130-190 °C con 800 psi de H₂ usando el catalizador con 30% de W en peso preparado por reacción en solución. El rendimiento a 1,3-PDO (**Fig. 6**) mejoró con el incremento en la temperatura de reacción en el intervalo estudiado. El mayor valor obtenido fue 31% a 190 °C.

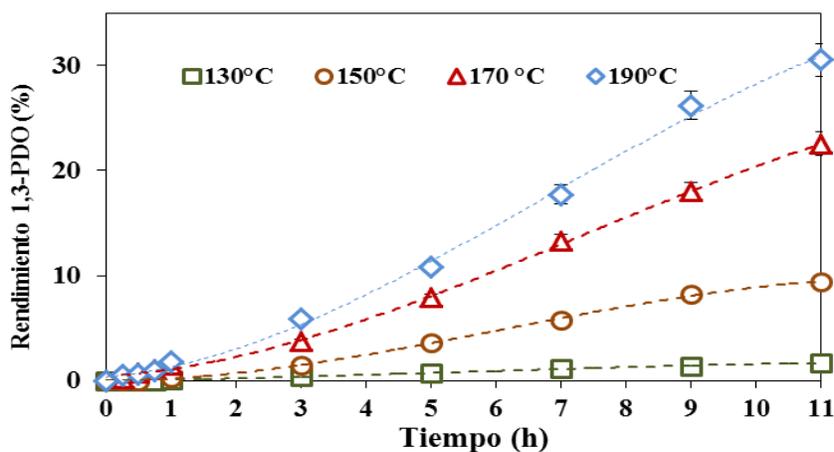


Figura 6. Rendimiento a 1,3-PDO en el tiempo a diferentes temperaturas de reacción con el catalizador con 30% W preparado por reacción en solución a 11 h y 800 psi de H₂.

Con el catalizador de 30%W a 800 psi de H₂ (**Fig. 7** y **8**) se realizó un análisis de la influencia de la temperatura en la conversión de glicerol y selectividad a 1,3-PDO en función del tiempo. Se observa un incremento significativo de la conversión como función de la temperatura durante toda la reacción, obteniéndose un incremento desde 3 hasta 54% a 11 h para reacciones evaluadas a 130 y 190 °C respectivamente, dicha tendencia concuerda con la literatura [2, 4, 11, 14, 19].

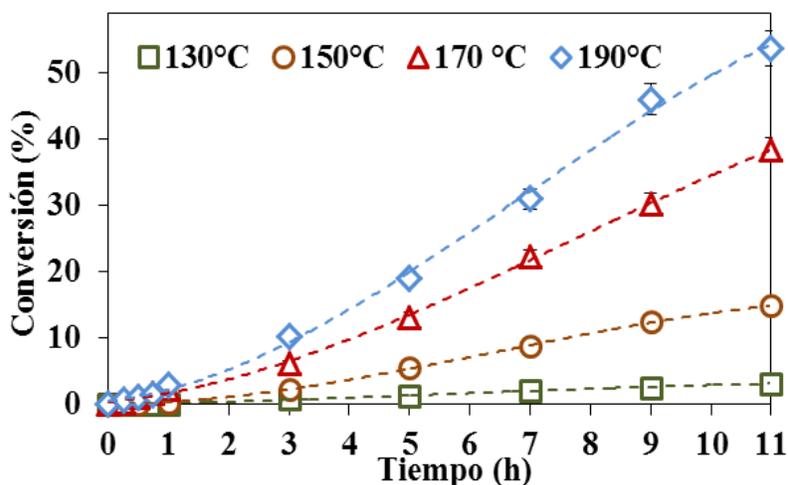


Figura 7. Conversión de glicerol a diferentes temperaturas en función del tiempo con el catalizador con 30%W preparado por Rxn-SIn a 800 psi H₂.

Respecto a la selectividad hacia 1,3-PDO, en la **Fig. 8** se observa que los valores más altos se obtuvieron cuando la reacción se realizó a 150 °C. Por ejemplo, a dicha temperatura se obtuvo un valor aproximado de 70% en la primera hora y de 63% después de 11 h de reacción. Estos resultados sugieren que es importante encontrar el valor óptimo para la temperatura de reacción, ya que una temperatura muy baja puede no ser suficiente para activar los grupos hidróxilos de la molécula de glicerol, pero una temperatura suficientemente alta puede favorecer la activación de los distintos grupos hidroxilos de las moléculas presentes, de forma que afecte la selectividad al producto de interés. Por ejemplo, en la **Tabla 2** se muestra que la selectividad total a propanoles disminuyó de 40% a 29% cuando la temperatura de reacción se incrementó de 130 a 150 °C. Aunque la diferencia entre estos dos valores no está muy alejada, esto nos permite confirmar que a mayores temperaturas de reacción, probablemente se obtengan mayores selectividades a los productos de hidrogenación del 1,2-PDO y 1,3-PDO.

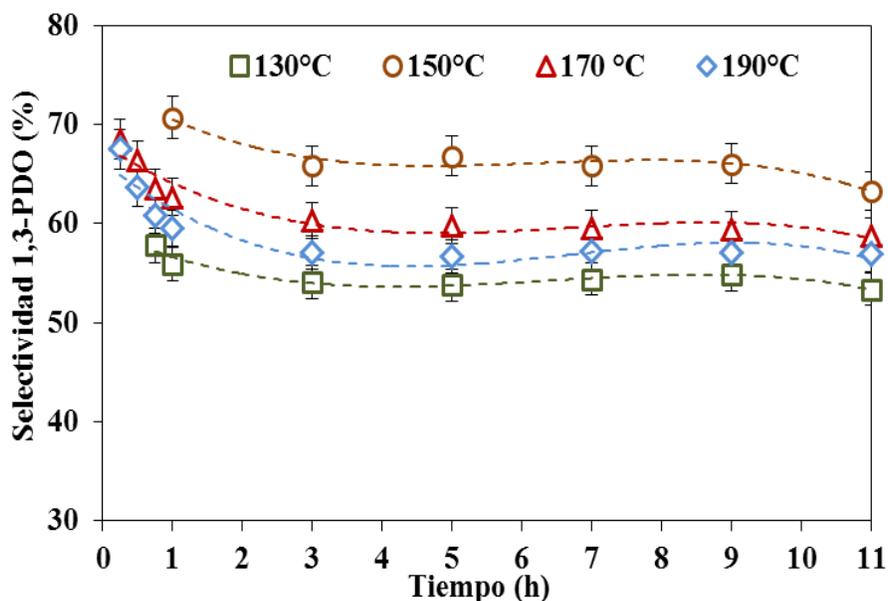


Figura 8. Selectividad a 1,3-PDO a diferentes temperaturas en función del tiempo, con el catalizador con 30%W (Rxn-Sln), 800 psi H₂ y 11 h de reacción.

En la literatura se ha reportado una relación estrecha entre la temperatura y la selectividad a 1,3-PDO. De esta forma, se ha investigado el efecto de la temperatura de reacción en intervalos de 160-190 °C [2] y 160-220 °C [11], y encontraron una máxima selectividad a 1,3-PDO de 53 % a 170 °C [2] y 55 % a 180 °C [11]. Además se ha reportado una disminución significativa en la selectividad a 1,3-PDO de 54% a 15% al incrementar la temperatura de reacción de 180 a 220 °C [4], esto según los autores se atribuyó a que el incremento significativo en la temperatura de reacción, promovió la degradación de 1,2-PDO y 1,3-PDO a alcoholes como 1-PrOH y 2-PrOH [11,14]. Sin embargo, en nuestro estudio no observamos un cambio tan drástico en la selectividad a 1,3-PDO en el intervalo de temperatura estudiado (130-190 °C) como se menciona anteriormente.

En la **Tabla 2** se muestra la selectividad de los productos predominantes obtenidos después de 11 h de reacción a diferentes temperaturas usando el catalizador Pt/30%W/ZrO₂ sintetizado por Rxn-Sln. Los productos obtenidos fueron 1,3-PDO, 1,2-PDO, 1-PrOH, 2-PrOH y trazas de otros productos no identificados. Según nuestros resultados, no se observó una diferencia significativa entre la selectividad a los diferentes sub-productos de reacción, lo cual sugiere que probablemente el incremento en la temperatura no

necesariamente favorece la hidrogenación de 1,2-PDO y 1,3-PDO a sus alcoholes menores sino que principalmente promueve la activación de la molécula de glicerol que.

Tabla 2. Influencia de la temperatura en la conversión de glicerol y selectividad a los diferentes productos después de 11 horas de reacción a 800 psi H₂ con el catalizador de 30% W preparado por Rxn-Sln.

Temp. (°C)	Conv. (%)	Selectividad (%)				1,3-PDO / 1,2-PDO
		1,3-PDO	1,2-PDO	1-PrOH	2-PrOH	
130	3	53	7	35	5	8.1
150	15	63	8	25	4	7.9
170	39	59	7	28	5	8.4
190	54	57	11	27	5	5.2

3.3. Efecto de la presión de H₂

A la fecha, en la literatura se ha reportado la necesidad de altas presiones de hidrógeno para alcanzar conversiones de glicerol y selectividades a 1,3-PDO aceptables. Esto se atribuye principalmente a la baja solubilidad del H₂ en soluciones acuosas [16]. En algunos trabajos se ha evaluado el efecto de la presión de H₂ para la obtención de 1,3-PDO y se ha reportado una relación directa entre la conversión y la presión de H₂ [2,19,25]. Por ejemplo, se logró un aumento de 15 hasta 45% en conversión al incrementar la presión de H₂ de 290 hasta 725 Psi [19], aunque, en dichos trabajos no se establece una relación clara entre la presión de H₂ y la selectividad a 1,3-PDO.

Tabla 3. Influencia de la presión inicial de H₂ en la conversión de glicerol y selectividad a los diferentes productos después a 170 °C de 11 h de reacción con el catalizador de 30% W preparado por Rxn-Sln.

Presión H ₂ (psi)	Conv. (%)	Selectividad (%)				1,3-PDO/1,2-PDO
		1,3-PDO	1,2-PDO	1-PrOH	2-PrOH	
200	18	56	8	29	7	7.0
400	25	58	7	29	6	8.3
800	39	59	7	28	5	8.4

En la **Tabla 3** se muestra la conversión de glicerol y selectividad de los productos de reacción a diferentes presiones de H₂ usando el catalizador Pt/30%WO_x/ZrO₂ preparado por Rxn-Sln. Contrastando con los datos de la literatura [2,19,25], se observa una relación directa de la presión de H₂ con la conversión, pero no para la selectividad al 1,3-PDO, en contraste con estudios donde se muestra un incremento en la selectividad a 1,3-PDO de 33 hasta 48% para un incremento de 290 hasta 725 psi de H₂ respectivamente[19]. Por lo tanto, con base a los resultados obtenidos para este estudio, no existe dependencia de la selectividad con la presión de H₂.

En la **Fig. 9** se observa la conversión de glicerol en función del tiempo para diversas presiones de H₂, en dicha gráfica se aprecia una relación directa entre la la presión de H₂ y la conversión de glicerol, además, la mayor conversión se obtuvo a 800 psi de H₂ durante todo el tiempo de la reacción.

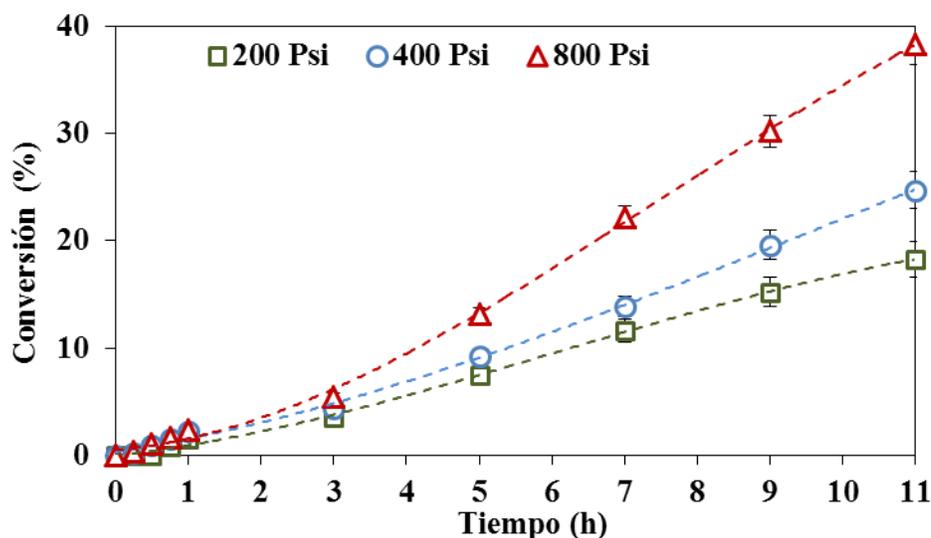


Figura 9. Conversión de glicerol en el tiempo a diferentes presiones de H₂, a 170 °C, con el catalizador de 30% W preparado por Rxn-Sln.

La Fig. 10 muestra la selectividad a 1,3-PDO en función de la presión de H₂. Aunque existe un aumento menor de dicha selectividad, los valores obtenidos para 200 y 800 psi de H₂ pueden considerarse dentro del margen de error de los valores de selectividad con 600 psi de H₂. Por lo tanto, se asume que la selectividad a 1,3-PDO no se afecta significativamente por la presión de H₂.

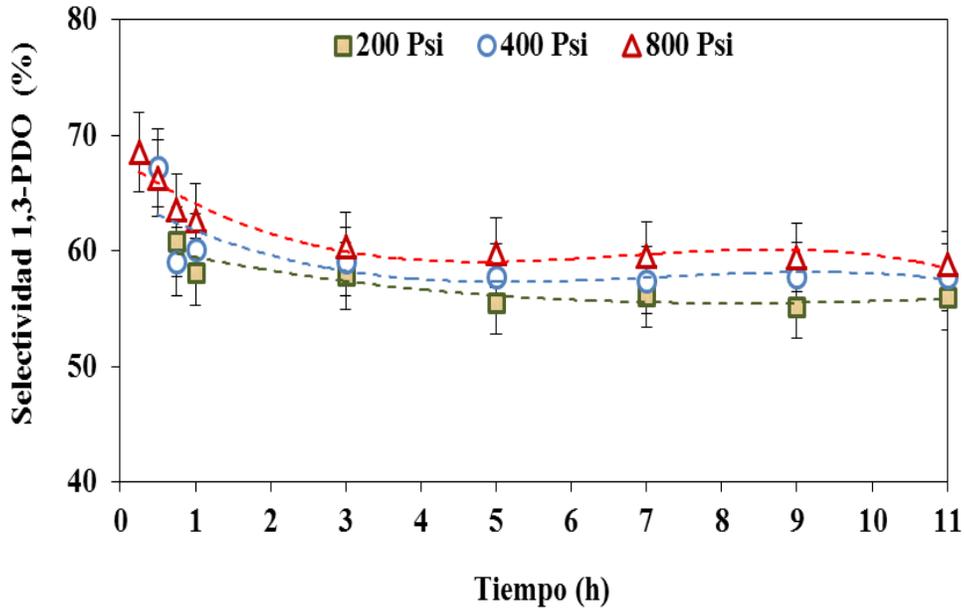


Figura 10. Selectividad a 1,3-PDO en el tiempo a diferentes presiones de H₂, a 170 °C, con el catalizador de 30% W sintetizado por Rxn-SIn.

La concentración de H₂ en la mezcla glicerol-agua bajo las condiciones de reacción utilizadas se calculó usando la Ley de Henry para una mezcla binaria [34] (Ec. 4), donde la constante α_{12} se tomó igual a cero para mezclas ideales. También se incluyeron los cambios en la temperatura para los cálculos de la constante de Henry usando la ecuación de Van't Hoff (Ec. 5).

$$\ln K_{H_2mix} = X_1 \ln K_{H_2Glic} + X_2 \ln K_{H_2Agua} - a_{1,2} X_1 X_2 \quad \text{Ec.4}$$

Donde:

T = Temperatura de la reacción

T° = Temperatura estándar (298K)

$C = \frac{\Delta H_{solución}}{R_{gases}}$, constante para el gas en un solvente dado

$K_H(T°)$ = Constante de solubilidad del gas en el líquido a T_{ref} (298 K)

$$K_H(T) = K_H(T°) \text{Exp} \left[-C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T°} \right) \right] \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

K_{H_2mix} = Constante de Henry del H₂ en la mezcla Glicerol-Agua

X₁ = Fracción molar de glicerol en la mezcla

K_{H_2Glic} = Constante de Henry del H₂ en glicerol a la temperatura deseada

X_2 = Fracción molar de agua en la mezcla

$K_{H_2\text{Agua}}$ = Constante de Henry del H_2 en agua a la temperatura deseada

$a_{1,2}$ = Constante para las mezclas de solventes, para mezclas ideales $a_{1,2} = 0$

La **Fig. 11** muestra la relación entre la presión parcial de H_2 y la concentración de H_2 en la fase líquida así como los datos de conversión y por consiguiente el rendimiento con el catalizador Pt/30%W/ZrO₂ (el cual mostró el mejor rendimiento de 1,3-PDO a 170 °C y 11h de reacción). En dicha figura se observa que el incremento en la concentración de H_2 en la fase líquida afecta positivamente el rendimiento de 1,3-PDO debido al aumento en la conversión en el intervalo estudiado, por lo tanto, un factor determinante en esta reacción es efectivamente la disponibilidad de hidrógeno en el medio, así, la presión de hidrógeno juega un papel importante en la tasa de reacción.

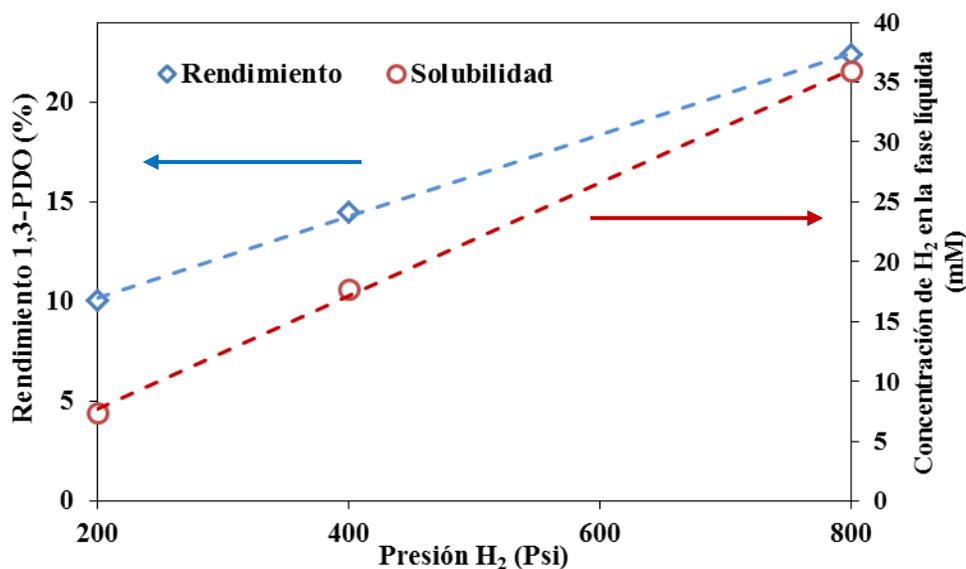


Figura 11. Rendimiento a 1,3-PDO y concentración de H_2 en la fase líquida a diferentes presiones de H_2 a 170°C y 11 h de reacción con el catalizador de 30% W (Rxn-SIn).

3.4. Efecto del método de síntesis

Una vez optimizados los parámetros anteriormente descritos, se estudió el efecto del método de síntesis de los catalizadores evaluados en reacciones de hidrogenólisis de glicerol a 170 °C y 800 psi de H_2 , usando un contenido de W equivalente al 30% en peso,

ya que éste valor se obtuvo la mejor conversión y selectividad al 1,3-PDO sintetizado por el método de reacción en solución. Se sintetizaron en total 5 catalizadores con 30% W y uno sin W, con lo cual se evaluaron en total 6 materiales distintos: impregnación incipiente del W (Incip), anclaje del W por reacción en solución (Rxn-Sln), precipitación selectiva 1 (PS1), precipitación selectiva 2 (PS2), Pt sobre zirconia con adición física de WO₃ cristalino (Pt/ZrO₂+WO₃) y, Pt/ZrO₂ sin W.

Como se observa en las **Fig. 12** y **13**, la conversión de glicerol y selectividad a 1,3-PDO dependieron fuertemente de la presencia del W en el sistema catalítico. Además, las mismas variaron considerablemente en función del método de síntesis. Así, los valores mínimos para ambas se obtuvieron con el sistema Pt/ZrO₂, lo cual confirma que es indispensable la presencia del W. Además se observa un incremento significativo en la conversión con los materiales preparados por PS1 y PS2, los cuales también presentan los valores más altos para la selectividad al producto de interés.

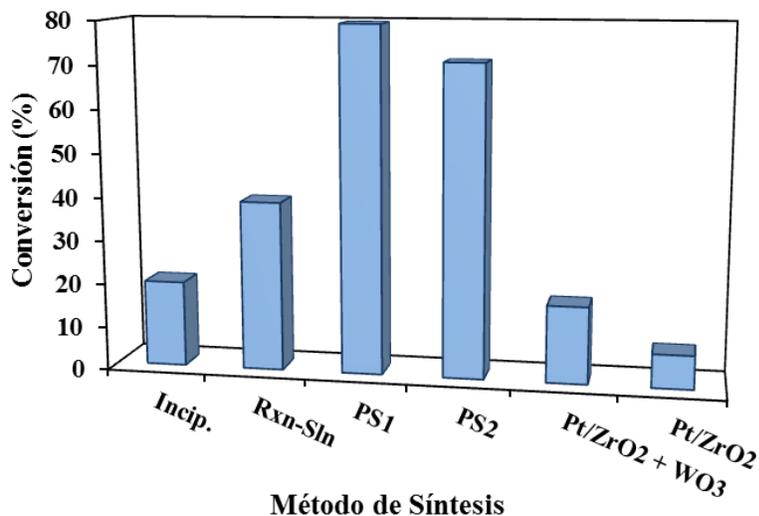


Figura 12. Conversión de glicerol a 170 °C, 800 psi H₂ y 11h de reacción con los catalizadores sintetizados por diferentes métodos.

Por otro lado, entre los materiales que contenían W, se observó un valor máximo de conversión de 80 % con el catalizador sintetizado por PS1, y un mínimo de 15.4 % para el sistema Pt/ZrO₂+WO₃, lo cual indica la importancia no sólo de la cantidad de W presente en el sistema sólido sino también con el método de síntesis.

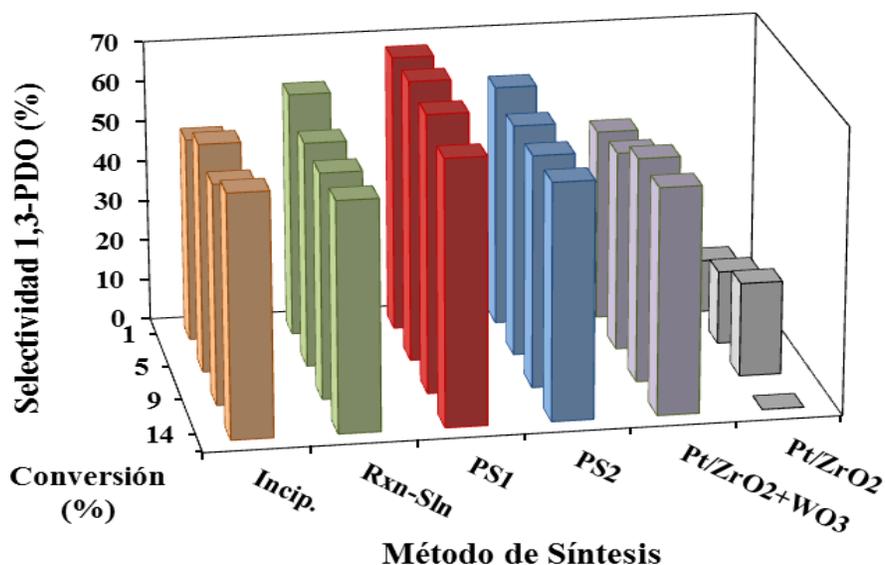


Figura 13. Selectividad a 1,3-PDO a iso-conversión a 170 °C y 800 psi H₂ en función del método de síntesis del catalizador.

En relación a la selectividad se observa que el catalizador sintetizado por PS1 también mostró la mayor selectividad al 1,3-PDO a todos los puntos de iso-conversión analizado. Por otro lado, en el caso del material Pt/ZrO₂ se observó que el producto de reacción principal fue el 1,2-PDO. En la **Tabla 4** se detallan los valores de conversión y selectividad final de los productos principales a 11 horas de reacción, así como la relación 1,3-PDO/1,2-PDO, cuyo valor máximo se obtuvo con el catalizador sintetizado por PS1.

Tabla 4. Influencia método de síntesis en la conversión de glicerol y selectividad a los diferentes productos a 170 °C y 800 psi H₂ después de 11 horas de reacción.

Presión H ₂ (psi)	Conv. (%)	Selectividad (%)				1,3-PDO/1,2-PDO
		1,3-PDO	1,2-PDO	1-PrOH	2-PrOH	
Incip.	21	54	11	24	6	4.9
Rxn-Sln	39	59	7	28	5	8.4
PS1	80	60	3	35	5	19.0
PS2	71	49	6	39	6	8.2
Pt/ZrO ₂ + WO ₃	18	56	25	16	3	2.2
Pt/ZrO ₂	8	23	69	8	0	0.3

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran que la conversión de glicerol y la selectividad a 1,3-PDO varían de acuerdo con el método de síntesis del catalizador. Esto

puede deberse a que el método de síntesis cambia considerablemente las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y de especiación entre otras, y por ende la reactividad de los materiales catalíticos [28]. De esta forma, los datos obtenidos muestran que las especies de WO_3 son selectivas para obtener el 1,3-PDO en relación con el catalizador Pt/ ZrO_2 .

En la **Fig. 14** se muestra la selectividad a los diferentes productos en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a cortos tiempos de reacción, 170 °C y 800 psi de H_2 , catalizada con el sólido sintetizado por PS1. La selectividad inicial a 1,3-PDO fue $78 \pm 5\%$, sin embargo, a tiempos largos de reacción (**Fig. 15**) dicha selectividad disminuyó hasta $57 \pm 5\%$ después de 14 h de reacción, con lo cual se obtuvo un rendimiento de $50 \pm 3\%$ para el 1,3-PDO y una relación 1,3-PDO/1,2-PDO de 22.

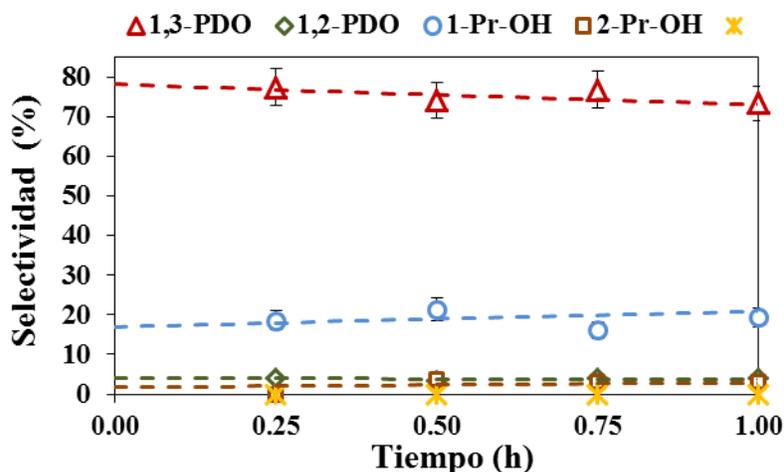


Figura 14. Distribución de productos de reacción a cortos tiempos, con el catalizador Pt- WO_x/ZrO_2 sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H_2 .

En la **Fig. 15**, se puede observar que la disminución en la selectividad a 1,3-PDO en función del tiempo es proporcional al incremento en la selectividad del 1-PrOH, lo que nos llevaría a suponer inicialmente que la mayor parte del 1-PrOH es producido a partir del 1,3-PDO. No obstante, el perfil de los moles totales de cada productos formados en función del tiempo (**Fig. 16**), nos muestra que ambos productos (1,3-PDO y 1-PrOH) se producen simultáneamente desde el inicio de la reacción, lo cual no permite suponer que el 1-PrOH puede ser producido por diferentes rutas en el presente sistema de reacción. Por ejemplo, la hidrogenación del 1,2-PDO conduce también a la formación de 1-PrOH, además, no se

puede descartar por completo la posibilidad de la formación directa de dicho alcohol a partir de la molécula de glicerol. Sin embargo, esto es algo que no podemos comprobar a partir de los resultados de reacción obtenidos a la fecha.

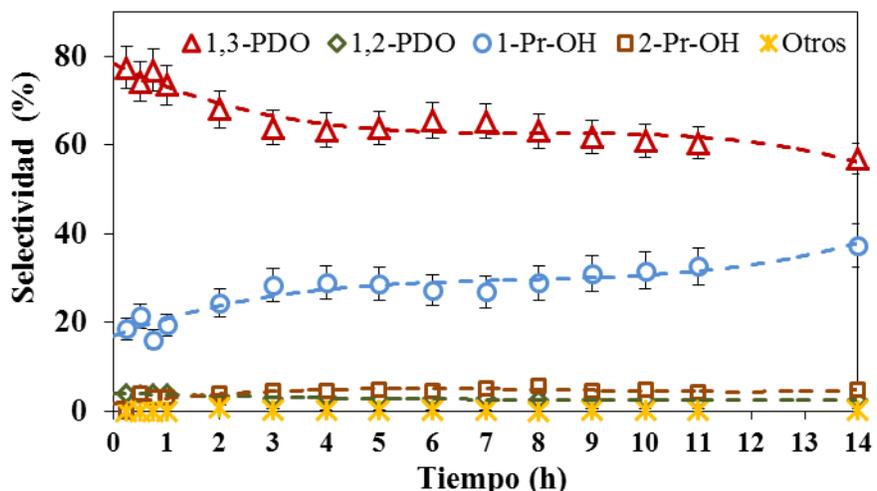


Figura 15. Distribución de selectividades de los principales productos de reacción a lo largo del tiempo con el catalizador Pt-WO_x/ZrO₂ sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H₂.

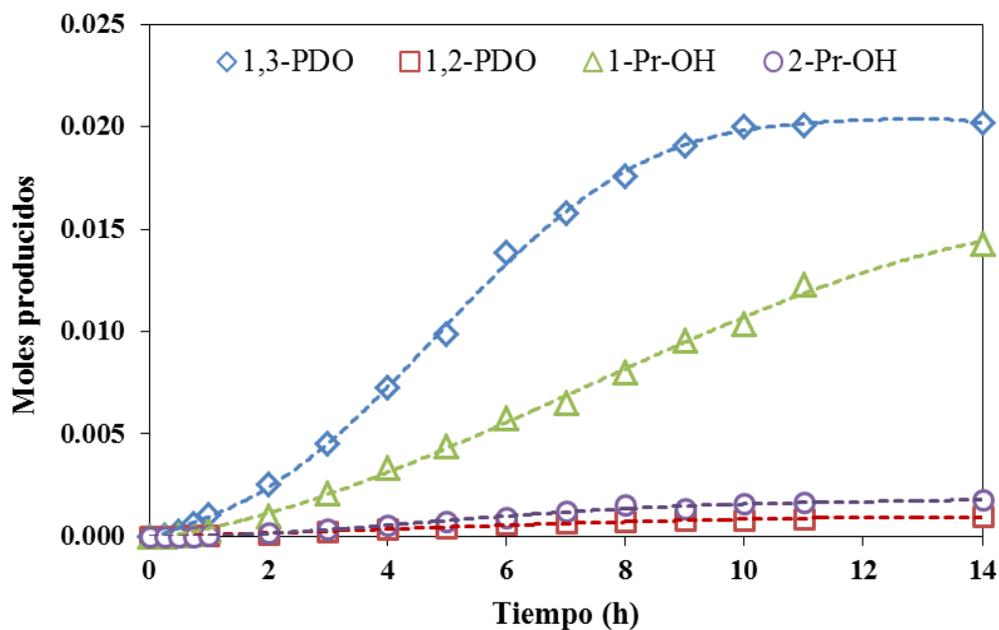


Figura 16. Distribución de moles totales de los principales productos de reacción en función del tiempo con el catalizador Pt-WO_x/ZrO₂ sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H₂.

En las **Fig. 17** y **18** se muestra la conversión de glicerol y selectividad al 1,3-PDO utilizando el catalizador sintetizado por PS1 fresco (el cual mostró los mejores resultados) y usado (sin tratamiento reducción antes de su reuso) en donde se puede observar la similitud entre ambos perfiles. En la **Fig. 17** se observa que el catalizador no se ha desactivado después dos ciclos, al menos 28 h de uso.

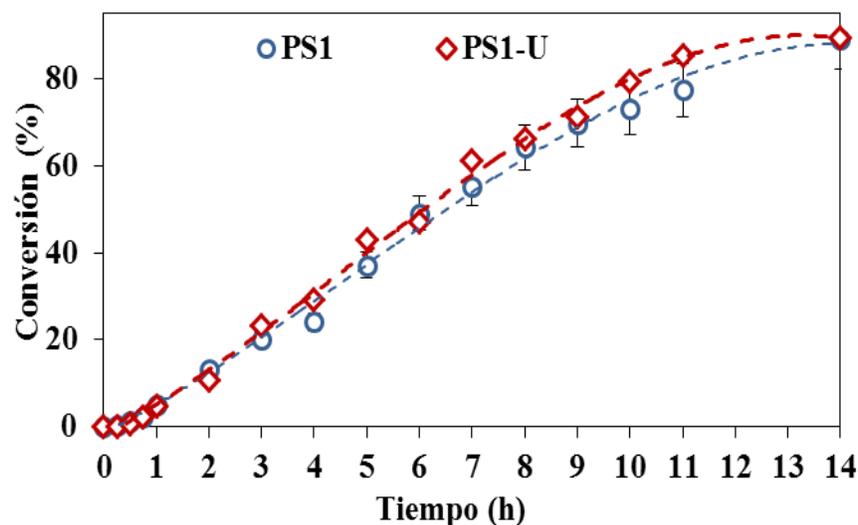


Figura 17. Conversión de glicerol en función del tiempo con el catalizador Pt-WO_x/ZrO₂ PS1 fresco (PS1) y usado (PS1-U) a 170 °C y 800 psi H₂.

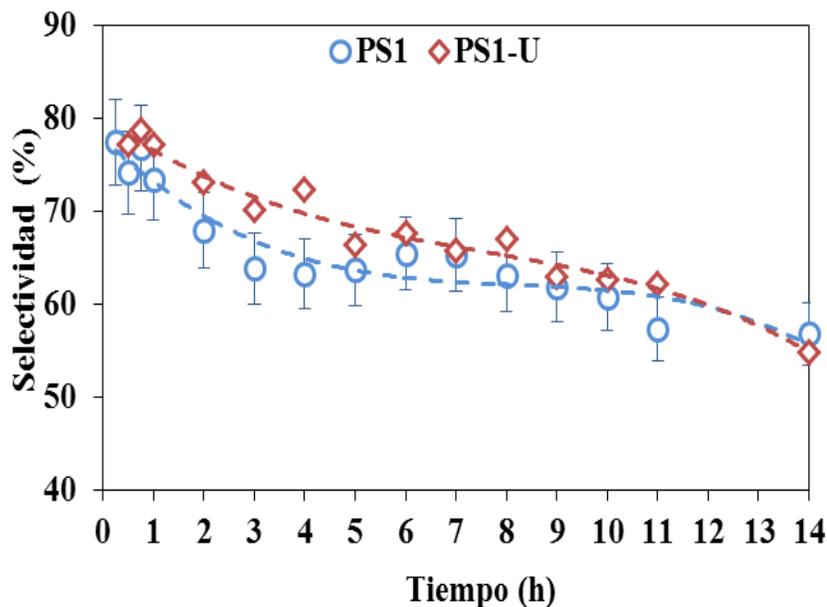


Figura 18. Selectividad a 1,3-PDO en función del tiempo con el catalizador Pt-WO_x/ZrO₂ PS1 fresco (PS1) y usado (PS1-U) a 170 °C y 800 psi H₂.

Nuestros resultados muestran que el catalizador Pt-WO_x/ZrO₂ preparado por precipitación selectiva 1 conteniendo 30% de W en peso, tiene el mejor desempeño catalítico para la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa a 1,3-PDO con alto rendimiento. Parece que la actividad y selectividad de estos catalizadores involucran un efecto entre el Pt y especies particulares de WO_x, lo cual se comprueba con los ensayos catalíticos realizados con el material sin W. El valor obtenido para el rendimiento del 1,3-PDO (46%) es superior al reportado en la literatura para sistemas similares al nuestro

Tabla 5. Resultados reportados en la literatura sobre la hidrogenólisis de glicerol catalizada por el sistema Pt/WO_x/ZrO₂ y Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂. ET= Este trabajo.

Catalizador	Presión (psi)	Temp. (°C)	Solvente	Tiempo (h)	Relación Glic./Cat.	Rendimiento 1,3-PDO (%)	Relación 1,3-PDO /1,2-PDO	Ref
2%Pt-30%WO _x /ZrO ₂	800	170	Agua	11	2	46.0	19	ET
2%Pt/20%WO ₃ /ZrO ₂	800	170	Agua	12	2	6.3	1.7	18
Pt/WO ₃ /TiO ₂ /SiO ₂	800	170	Agua	12	2	7.7	5.5	2
2%Pt/20%WO ₃ /ZrO ₂	1160	170	DMI	24	5.3	24.4	1.9	12

De acuerdo a lo anterior se puede observar que nuestros resultados son significativamente mejores en comparación a los reportados en la literatura, tanto en rendimiento a 1,3-PDO como en la relación 1,3-PDO/1,2-PDO para sistemas de hidrogenólisis de glicerol catalizados por Pt/WO₃/ZrO₂ bajo condiciones de reacción similares. Además debido a que no es necesario utilizar compuestos ácidos en la reacción puede favorecer la estabilidad del catalizador.

3.5. Ajuste cinético preliminar

Como se puede observar en la **Fig. 17**, el perfil de la concentración de glicerol en función del tiempo tiene una forma sinusoidal, lo cual indica la presencia de un periodo de inducción. Esto no ha sido reportado hasta ahora en este tipo de reacciones. Existen diferentes fenómenos o mecanismos de reacción que podrían explicar este comportamiento, uno de ellos implica que se lleve a cabo una reacción autocatalítica, ya que este tipo de reacciones presenta un comportamiento similar al observado. Debido a lo anterior, como

primera aproximación se realizó un ajuste a una ecuación cinética autocatalítica utilizando los valores obtenidos para la conversión global, de forma que, el cálculo de constantes cinéticas permita extraer información para hacer una comparación entre los diferentes materiales sintetizados.

De acuerdo con la literatura [35], para explicar este mecanismo se asume que dos etapas deben participar en el proceso, una de ellas es responsable del inicio de la reacción para la formación inicial de los intermediarios y posteriormente se usa uno de éstos para acelerar la reacción [35]. Estas dos etapas se pueden designar como No-autocatalítica y Autocatalítica. Inicialmente sólo se considera el producto mayoritario (1,3-PDO) para realizar el ajuste cinético, además se considera el uso de una constante de pseudo-1er orden para la etapa no autocatalítica, además se supone una reacción global $A \rightarrow B$, siendo A el glicerol y B el 1,3-PDO. La expresión de la velocidad de reacción se puede presentar como:

$$r = k_1 C_A + k_2 C_A \cdot C_B \quad \text{Ec. 6}$$

Donde k_1 [t^{-1}] y k_2 [$t^{-1} \text{ mol}^{-1}$] son las constantes no autocatalítica y autocatalítica, respectivamente, además C_A y C_B corresponden al reactivo y al producto respectivamente [35,36]. Tomando en cuenta que se asume $A \rightarrow B$, lo cual implica que: la concentración del producto $C_B = (C_0 - C_A)$, donde C_0 es la concentración del reactivo en el tiempo inicial, esto siempre y cuando una molécula del producto autocatalítico se genera cuando se consume una molécula del reactivo, de esta forma, sustituyendo la expresión para C_B en **Ec 6**, dicha ecuación en su la forma diferencial se expresa como:

$$\frac{-dC_A}{C_A (k_1 + k_2 C_0) + (-k_2) C_A^2} = dt \quad \text{Ec. 7}$$

Una vez desarrollada la **Ec. 7** e integrando en $t=0$ ($C_A=C_0$) y $t=t$ ($C_A=C_A$) se obtiene una expresión en función de la conversión en el tiempo:

$$C_A = \frac{C_0 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} C_0 \right) e^{-[(k_1 + k_2 \cdot C_0) \cdot t]}}{1 + \frac{k_2 \cdot C_0}{k_1} e^{-[(k_1 + k_2 \cdot C_0) \cdot t]}} \quad \text{Ec.8}$$

De forma que la conversión definida como $X_A(\%) = \left(1 - \frac{C_A}{C_0}\right)$ se expresa como:

$$X_A(\%) = 100 \left[\frac{1 - e^{-(k_1 + k_2 \cdot C_0) \cdot t}}{1 + \frac{k_2 \cdot C_0}{k_1} e^{-(k_1 + k_2 \cdot C_0) \cdot t}} \right] \quad \text{Ec. 9}$$

Los resultados de reacción para los diferentes estudios de materiales y condiciones de reacción fueron ajustados empleando el Software Mathematica, utilizando todos los valores obtenidos para cada caso (incluyendo las réplicas), el valor obtenido para el ajuste fue de $R^2 = 0.99 \pm 0.007$.

En relación al contenido de W en los catalizadores preparados por el método de reacción en solución se encontró un punto máximo en el valor de ambas constantes k_1 y k_2 no autocatalítica y autocatalítica (**Fig. 18**), de acuerdo a los catalizadores evaluados, dicho punto corresponde al catalizador con 30% de W, lo cual es concordante con lo observado en los perfiles de conversión, selectividad y rendimiento.

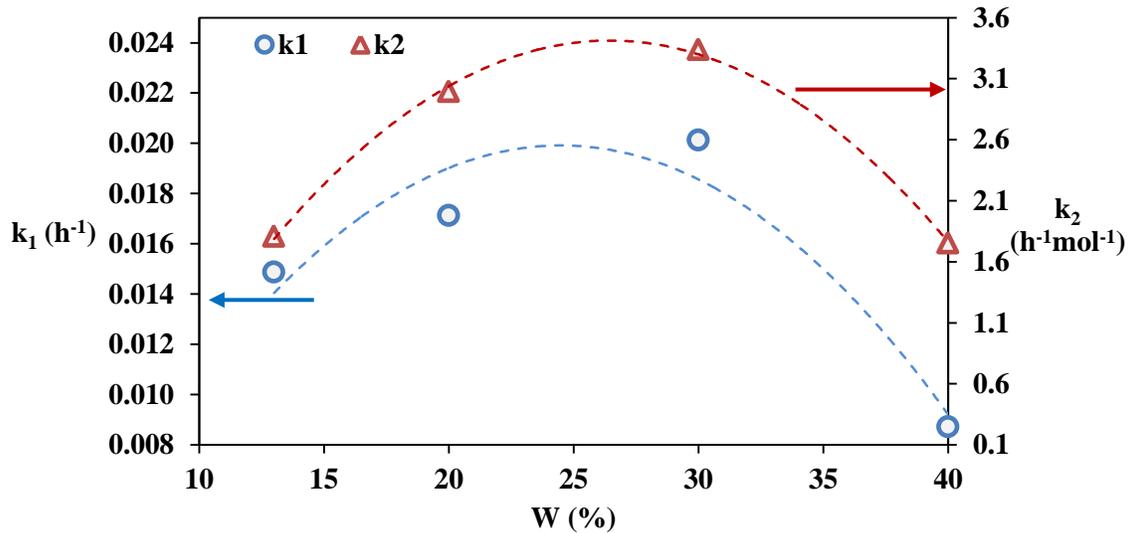


Figura 19. Constantes cinéticas k_1 y k_2 a diferentes contenidos de W preparados mediante el método de reacción en solución 800 psi H_2 y 11 h de reacción.

El efecto de la presión de H_2 en el sistema de reacción se comparó mediante el valor de las constantes cinéticas obtenidas de la ecuación ajustada, para lo cual, se encontró una relación lineal entre la presión de hidrógeno y el valor de ambas constantes k_1 y k_2 (**Fig. 20**), de esta forma se corrobora que la velocidad de reacción es función de la presión de

hidrógeno. De forma análoga, el valor de ambas constantes cinéticas mostró incremento con el aumento de la temperatura de reacción como era de esperarse (**Fig. 21**).

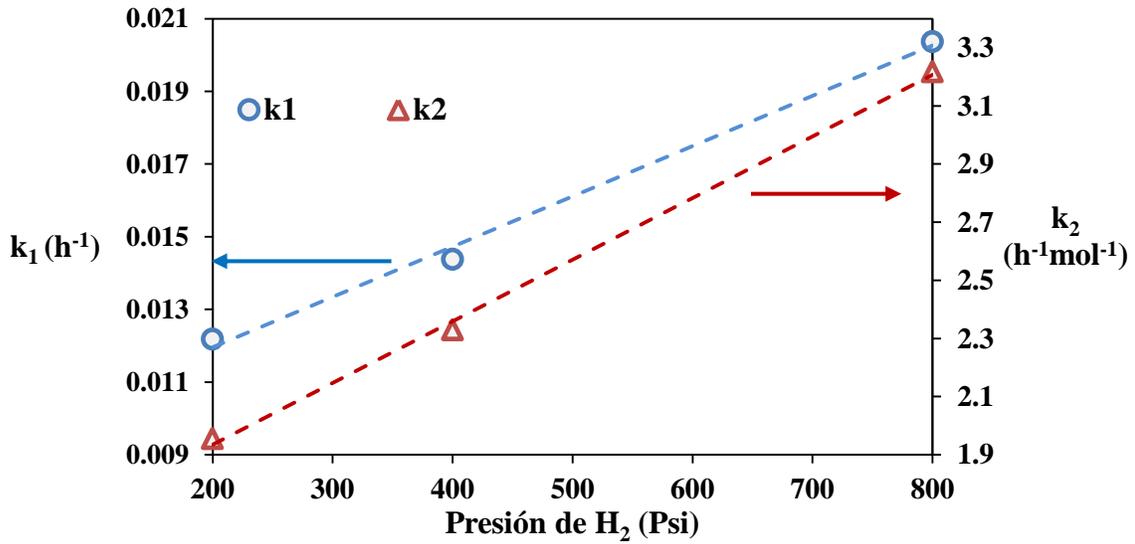


Figura 20. Efecto de la presión de H₂ en las constantes cinéticas con el catalizador, Pt/30%W/ZrO₂ sintetizado por Rxn-Sln, a 170 °C, 800 psi H₂ y 11 h de reacción.

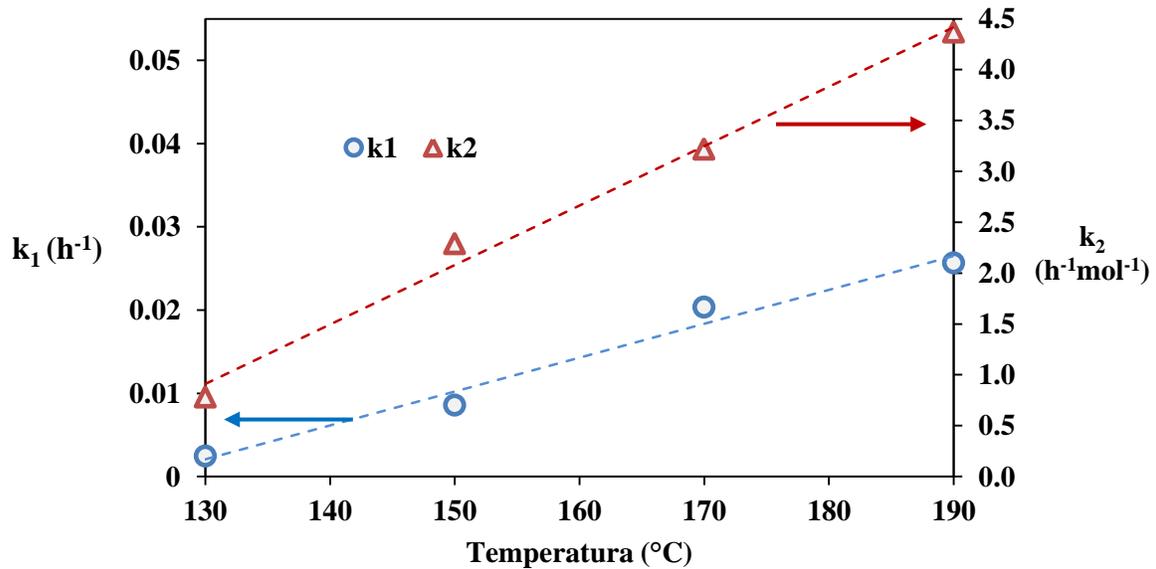


Figura 21. Efecto de la temperatura en las constantes de reacción con el catalizador, Pt/30%W/ZrO₂ sintetizado por Rxn-Sln, 800 psi H₂ y 11 h de reacción.

Por último se estudió en efecto del método de síntesis sobre el valor de las constantes de reacción k₁ y k₂ (**Fig. 22**) confirman que la actividad catalítica varía significativamente con el método de síntesis particularmente el método de precipitación selectiva, de esta forma se

encontró que los catalizadores más activos y selectivos fueron los preparados PS1 y PS2, siendo PS1 el que mostró los mejores resultados de conversión y selectividad de 80 y 57% respectivamente a las 11 horas de reacción. En la prueba de reuso del catalizador PS1 se encontraron resultados similares a los obtenidos con el catalizador fresco (Fig. 23), con lo cual parece que no existe una desactivación al menos durante 48 horas.

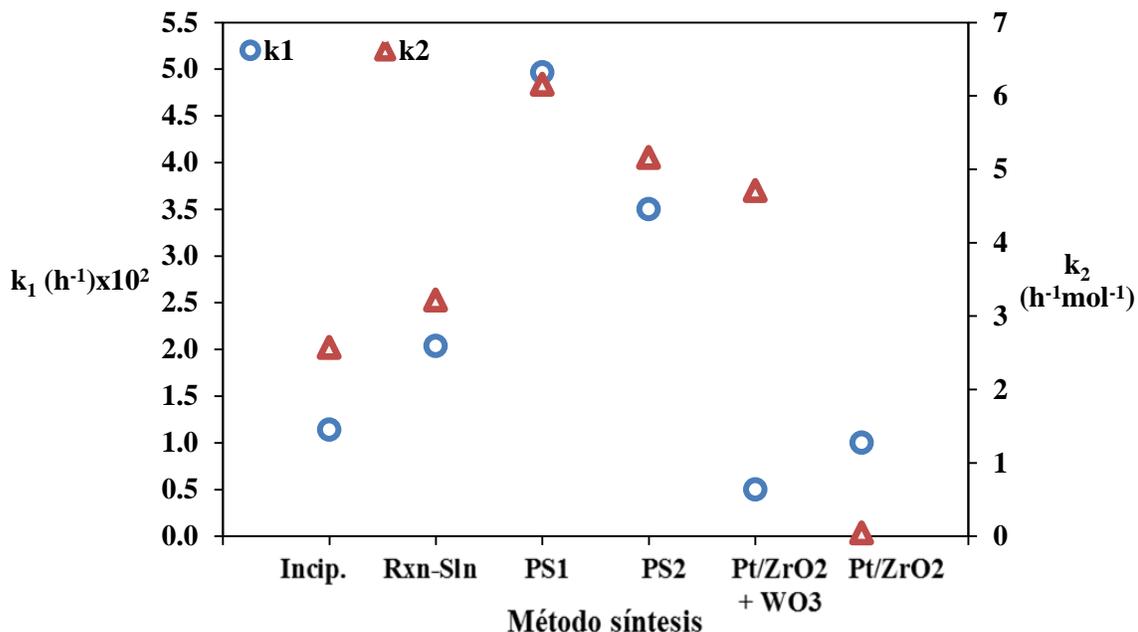


Figura 22. Constantes cinéticas, k_1 y k_2 , en función del método de síntesis a 170 °C y 800 psi H_2 y 11h de reacción.

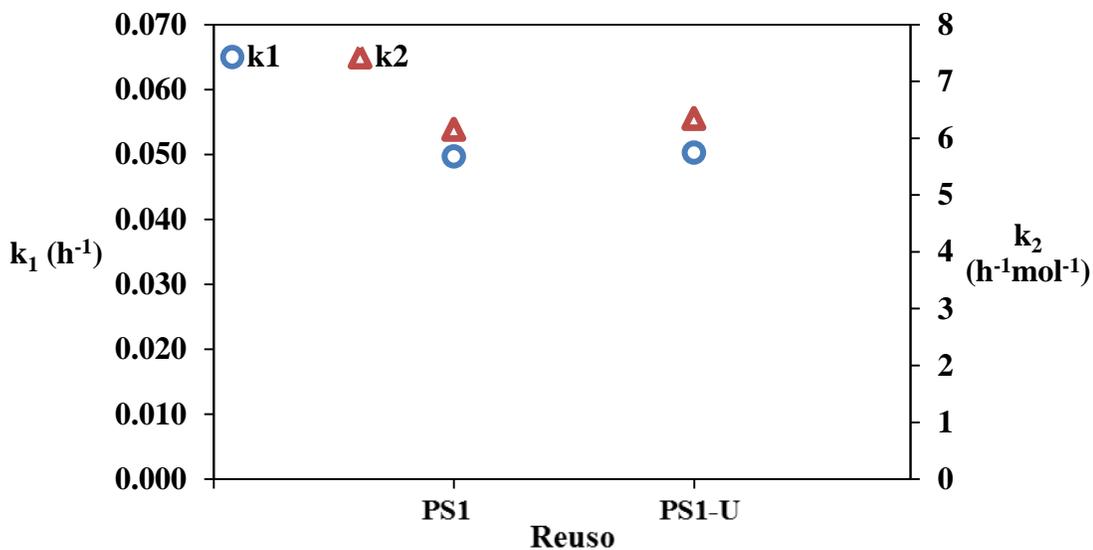


Figura 23. Constantes cinéticas, k_1 y k_2 , con el catalizador PS1 fresco y usado a 170 °C y 800 psi H_2 y 11h de reacción.

Para determinar si el producto principal 1,3-PDO promueve la reacción mediante el mecanismo autocatalítico supuesto se realizaron pruebas en presencia de dicho producto desde el inicio de la reacción. En dichas pruebas el periodo de inducción no fue modificado. En la **Fig. 24** se presenta la distribución de los productos una vez restada la concentración de 1,3-PDO adicionada inicialmente, en esta gráfica se observa que el perfil de formación de los productos no se alteró significativamente y se encuentran dentro del error experimental, lo cual sugiere que la presencia del producto 1,3-PDO no modifica la actividad catalítica. Por lo tanto, los resultados obtenidos a la fecha no son suficientes para corroborar nuestra propuesta, de esta forma, consideramos necesario evaluar tanto los productos de reacción como los posibles intermediarios. Si bien, todavía no es claro que el mecanismo autocatalítico propuesto gobierne esta reacción, lo que sí resulta evidente es la presencia de un periodo de inducción de aproximadamente 1 hora para favorecer la reacción catalítica, lo cual según nuestras investigaciones a la fecha, es un punto que no ha sido reportado en la literatura.

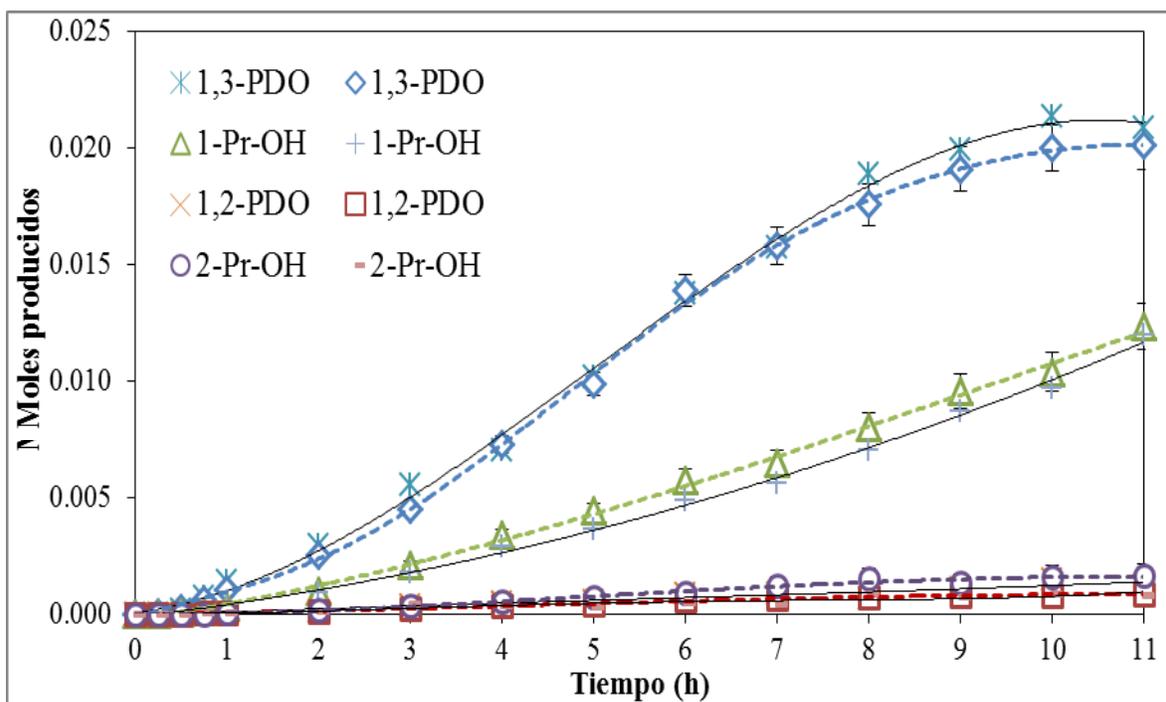


Figura 24. Distribución de moles totales de los principales productos de reacción con y sin adición inicial de 1,3-PDO (líneas continuas y punteadas, respectivamente), en función del tiempo con el catalizador Pt-WO_x/ZrO₂ sintetizado por PS1 a 170 °C y 800 psi H₂.

Entre los mecanismos de reacción reportados en la literatura para producir 1,3-PDO se consideran principalmente dos rutas, la primera, consiste en una hidrogenólisis de glicerol como un proceso de dos etapas en presencia de sustancias ácidas y un metal hidrogenante, en el cual el sitio ácido promueve la deshidratación del glicerol y, los dobles enlaces resultantes son hidrogenados sobre la superficie metálica. La primera etapa, se reporta como el paso clave para definir la selectividad del catalizador. Si uno de los dos grupos hidroxilos primarios es eliminado se formará 1,2-PDO, si el grupo hidroxilo secundario es eliminado se producirá únicamente el 1,3-PDO. La deshidratación inicial para formar acetol (intermediario del 1,2-PDO) se favorece termodinámicamente sobre la formación del 3-hidroxiopropanal (intermediario del 1,3-PDO). De esta forma los autores explican las dificultades para alcanzar altas selectividades al 1,3-PDO en estos sistemas, y por tanto, la producción del 1,3-PDO está controlada cinéticamente[2,4,12,25].

Por otra parte se ha asumido como segundo mecanismo o ruta una hidrogenólisis directa del glicerol a 1,3-PDO en presencia de especies complejas óxido ácido (ReO_x , WO_x)-metal hidrogenante (Rh, Ir, Pt, Pd, etc.), la cual consiste en un proceso de hidruro \rightarrow protón, esto involucra la activación heterolítica del hidrógeno sobre la especie metálica activa del catalizador para formar protón (H^+) e hidruro (H^-) transferidos a la molécula de glicerol para la formación del 1,3-PDO por un mecanismo de formación de alcóxidos[19,61].

De acuerdo con lo anterior, el mecanismo para la hidrogenólisis de glicerol a 1,3-PDO de dos etapas sugiere la participación de los sitios ácidos en la etapa de deshidratación del glicerol y luego la participación del metal hidrogenante para la formación del 1,3-PDO. Con el fin de aclarar el mecanismo de reacción del presente trabajo, se evaluó la reacción en ausencia de metal noble (Pt) y con esto corroborar la posibilidad de una deshidratación inicial del glicerol usando el sistema WO_x/ZrO_2 , sin embargo, no se observó la formación de algún producto bajo estas condiciones de reacción. Esto sugieren que el mecanismo de hidrogenólisis de glicerol en dos etapas bifuncional no es plausible en este sistema. Así, se cree que el sistema Pt- WO_x/ZrO_2 no se comporta como un catalizador bifuncional en el que los sitios ácidos aportados por el compuesto de tungsteno y sitios metálicos de platino desempeñan funciones separadas. Al parecer existe un efecto de modificación entre las especies de Pt y de WO_x . Sin embargo, esto algo que no podemos afirmar inequívocamente a partir de los resultados de reacción obtenidos a la fecha en este estudio.

3.6. Estructura de los catalizadores

3.6.1. Difracción de rayos X (XRD)

En la **Fig. 25** se muestran los patrones de XRD de las muestras calcinadas a 650 °C y con diferente contenido de W, preparadas por reacción en solución. El $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ sin aditivo y seco a 110 °C presenta características amorfas frente a los rayos X. Al calcar a 650 °C, este sólido se transforma en ZrO_2 cristalino. Presenta reflexiones características de baja intensidad a 28.2° y 31.4° en 2θ , correspondientes a la fase monoclinica [37].

Un aspecto común en los difractogramas de las muestras conteniendo W, es la presencia predominante de la fase tetragonal metaestable, diferenciada de la forma cúbica por análisis de los patrones de difracción a altos valores angulares ($2\theta = 34-76^\circ$) [37]. La aparición de reflexiones en la zona $2\theta < 26^\circ$ en los catalizadores con 30 y 40 % en peso de W es atribuida al WO_3 cristalino.

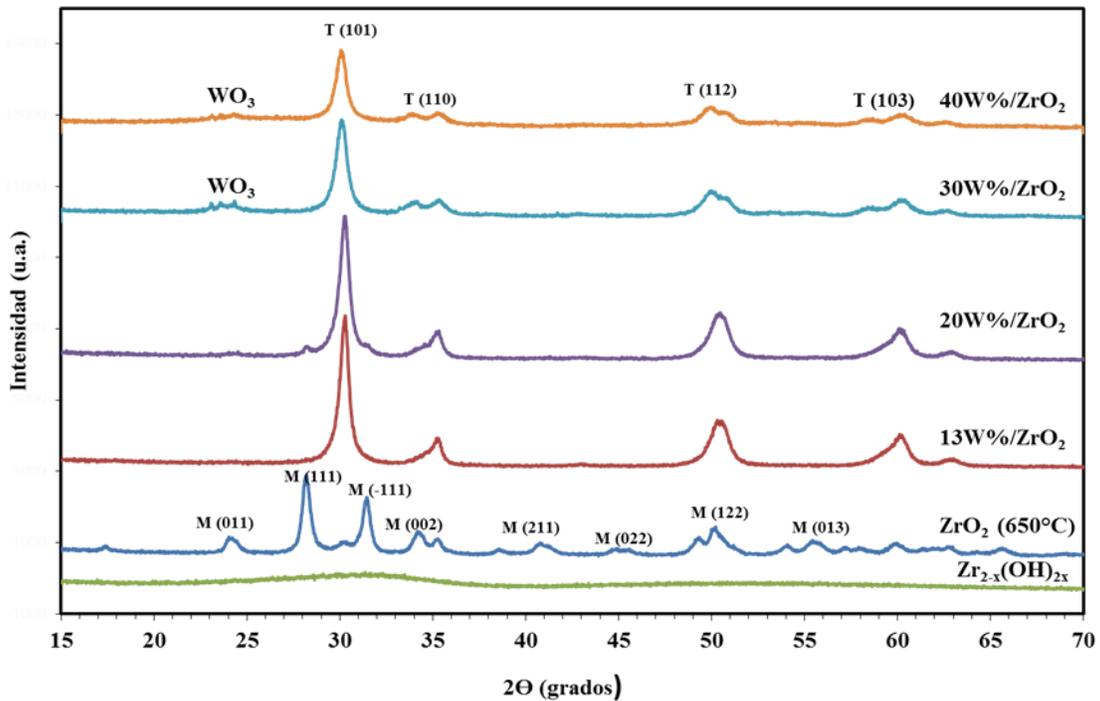


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con diferentes contenidos de W de los catalizadores sintetizados por reacción en solución. M y T representan la fase monoclinica y tetragonal, respectivamente.

3.6.2. Determinación de parámetros de red y diámetro promedio de cristalitas

Los parámetros de red a y c para los materiales se calcularon empleando la ley de Bragg, los índices de Miller y la fórmula para distancia interplanar correspondiente a la estructura cristalina tetragonal. En la **Fig. 26** se muestran los valores obtenidos para ZrO_2 de fase tetragonal con los diferentes contenidos de W (13-40%). Para comparar dichos valores se tomó como referencia los reportados en la carta cristalográfica (PDF 00-002-0733) para ZrO_2 de fase tetragonal sin W ($a = 3.585 \text{ \AA}$ y $c = 5.161 \text{ \AA}$). Como se observa, los parámetros de red a y c del ZrO_2 estabilizado no varían al modificar la concentración de W, lo que sugiere la presencia de especies WO_x sólo en la superficie del ZrO_2 .

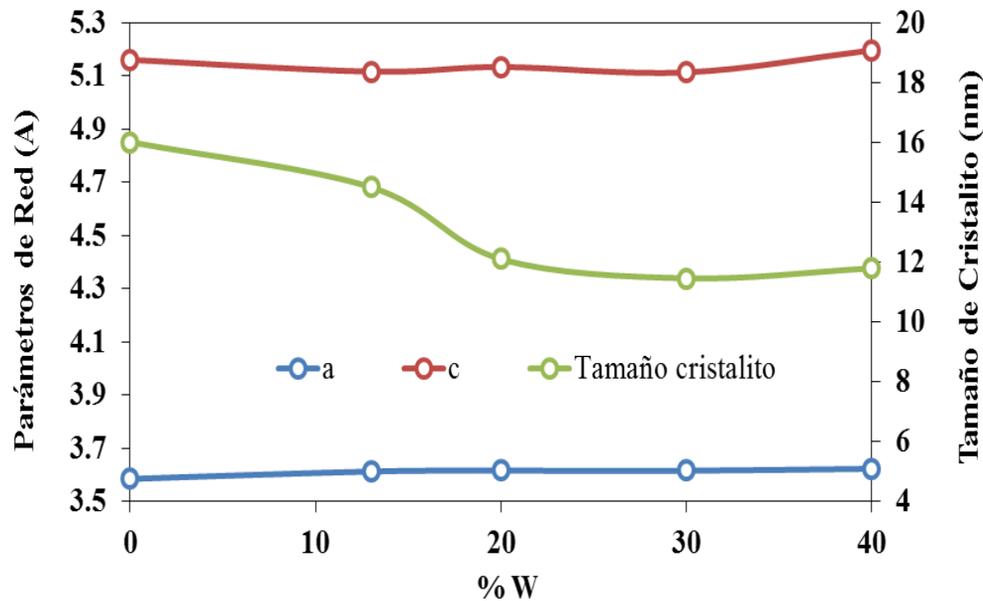


Figura 26. Comportamiento de los parámetros de red a y c y del diámetro promedio de cristalitas de la fase tetragonal del ZrO_2 en función de la concentración de W de los materiales sintetizados por reacción en solución.

En la misma **Fig. 26** se muestra el diámetro promedio de cristalitas para los materiales, calculado mediante la fórmula de Scherrer. Este tamaño cambia suavemente con la concentración de W, de nuevo mostrando la influencia de las especies superficiales de WO_x . Como se observa, el diámetro promedio de cristalitas disminuye al aumentar el contenido de W, estabilizándose a partir del 20%. Esto se ha explicado argumentando que la existencia de enlaces W-O-Zr, formados durante la calcinación, limita el crecimiento de las unidades estructurales del oxihidróxido de Zr y la sinterización entre las partículas de

ZrO₂ [29,38]. Dicha dependencia se asocia con el límite de saturación superficial de las partículas de ZrO₂ por especies de WO_x [28,39-41].

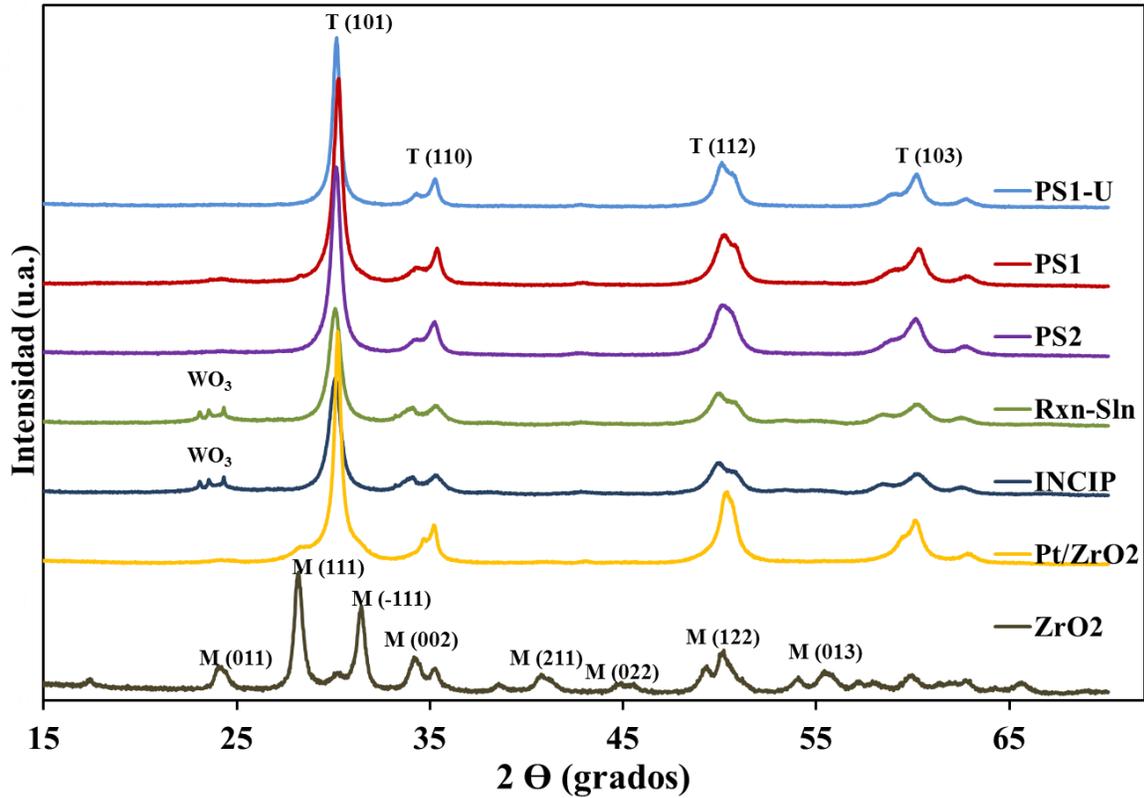


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con diferentes métodos de síntesis con 30% W y ZrO₂ calcinados a 650°C por 4h. M y T representan la fase monoclinica y tetragonal, respectivamente.

Los patrones de difracción correspondientes a los catalizadores con 30% en W y sintetizados por diferentes métodos se muestran en la **Fig. 27**, en la cual se observa que los métodos Incip y Rxn-SIn conduce a la formación de WO₃ cristalino (bandas situadas en 2θ entre 20° y 25°), catalizadores preparados por PS1 y PS2, tienen una mayor dispersión de las especies de W sobre ZrO₂. Por otra parte, se observa que al igual que en los materiales con W, en el material con Pt/ZrO₂ se favorece la estabilización de la fase tetragonal de la ZrO₂, lo cual puede estar promovido por la fuerte interacción de los iones Cl⁻ presentes en el precursor de Pt.

3.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)

Los termogramas de los catalizadores con diferente contenido en peso de W previamente secados a 110 °C se muestran en la **Fig. 28**. Los perfiles fueron similares, presentándose en mayor o menor medida dos procesos de pérdida de masa definidos, los que manifestaron dependencia del contenido de tungsteno.

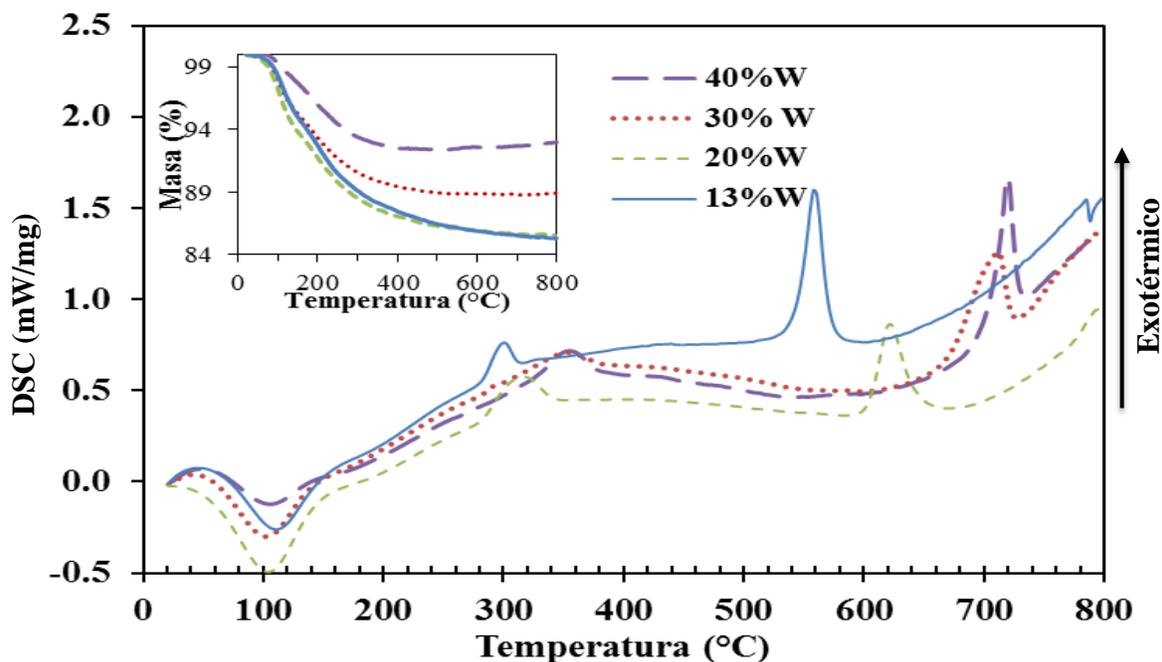


Figura 28. Curvas termogravimétricas para catalizadores preparados por Reacción en Solución con diferente contenido de W.

Los perfiles de pérdida de masa fueron esencialmente similares en mayor o menor medida y manifestaron dependencia del contenido de tungsteno. La pérdida de masa varió entre 7 y 14 % en peso, con los menores porcentajes correspondiendo a los sólidos con mayor % de W (recuadro en **Fig. 28**). En la gráfica DSC el primero pico (endotérmico), alrededor de 100 °C se debe a la pérdida de agua físicamente adsorbido, el segundo pico representa una exoterma entre 280 y 360 °C asociada con la cristalización del oxihidróxido de Zr debido a la formación y crecimiento posiblemente de la fase tetragonal del oxihidróxido de ZrO₂. La tercera exoterma entre 550 y 720 °C se asocia con la interacción y a la formación de nuevos enlaces de especies de W con grupos hidroxilo del Zr (Zr-O-W-OH) y sitios relacionados a la presencia residual de grupos Zr-OH, donde el sistema al compensar estos defectos sufre

un reordenamiento que lleva a la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica de la zirconia[27,28,31]. La temperatura a la cual ocurre este último proceso puede relacionarse con el grado de interacción y dispersión de las especies que se descomponen. En la figura que se encuentra en el recuadro se puede notar una relación inversa entre la magnitud de la pérdida total y la concentración de W.

3.6.4. Fisorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales estudiados con diferente contenido de W y preparados por el mismo método (reacción en solución) se resumen en la **Tabla 6**. Se encontró que después de la calcinación, todas las muestras de WO_x/ZrO₂ tuvieron un área BET en el intervalo de 59 a 87 m²/g_{cat}, similar a lo reportado por varios investigadores [38,39]. Estos valores fueron considerablemente más altos que los del ZrO₂ bajo la misma temperatura de calcinación (28.8 m²/g). El ZrO_{2-x}(OH)_{2x} sin aditivo y seco a 110 °C durante 12 h, tuvo una elevada área superficial específica (286 m²/g). La impregnación del ZrO_{2-x}(OH)_{2x} con solución de MWA, hace que el área específica superficial se estabilice o al menos que no disminuya significativamente, de acuerdo a lo reportado [28,29,38,40,41]. Esto se relaciona con el grado de saturación superficial del ZrO_{2-x}(OH)_{2x}, lo que provoca una disminución de la energía libre superficial en los cristalitos, inhibiendo la tendencia al crecimiento por oxolación y la sinterización entre las partículas de ZrO₂, debido a la formación de enlaces W-O-Zr [28,40-42]. El efecto de las especies de WO_x en la sinterización claramente se comprueba al analizar los valores del tamaño promedio de los cristalitos determinados por XRD.

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores con diferentes contenidos de W sintetizado mediante el método de reacción en solución.

Catalizador	Área (m ² /g _{cat})	Área (m ² /g _{ZrO₂})	Diámetro de poro (nm)	Vol. de poro (cm ³ /g _{cat})
ZrO ₂	29		176.0	0.12
Pt-13%W/ZrO ₂	87	100	57.3	0.13
Pt-20%W/ZrO ₂	83	104	60.7	0.13
Pt-30%W/ZrO ₂	73	104	86.3	0.16
Pt-40%W/ZrO ₂	59	98	94.1	0.14

Aparentemente, el área específica superficial ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) en las muestras de WO_x/ZrO_2 calcinadas a 650°C manifiesta en cierto grado una dependencia con el contenido de W así el área específica de los materiales disminuye con el aumento en la concentración de W, sin embargo, el área específica por gramo de soporte no cambia. Este comportamiento se ha relacionado con el grado de recubrimiento superficial de ZrO_2 por especies WO_x .

Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores preparados por diferentes métodos de síntesis.

Catalizador	Área (m^2/g)	Área ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{ZrO}_2}$)	Diámetro de poro (nm)	Vol. de poro (cm^3/g)
Pt/ ZrO_2	116		53.6	0.15
Pt/ $\text{ZrO}_2 + \text{WO}_3$	91	130	60.8	0.14
30% W/ ZrO_2 Incip	78	111	71.7	0.14
30% W/ ZrO_2 Rxn-Sln	73	104	86.3	0.16
30% WPS1	59	84	80.9	0.11
30% WPS2	93	132	49.6	0.12

3.6.5. Espectroscopía ultravioleta-visible con infrarojo cercano (UV-Vis-NIR)

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa fueron obtenidos para los diferentes materiales sintetizados en el intervalo de 200-3300 nm. En la **Fig. 29** se muestran los espectros de los materiales WO_x/ZrO_2 con diferentes contenidos de W (de 13% a 40%), así como los espectros de ZrO_2 y WO_3 . Se observan cuatro picos principales centrados aproximadamente en 290, 1400, 1950 y 2950 nm. Según la literatura, las bandas características de grupos OH se encuentran en longitudes de onda de 1400, 1950 y 2950 nm aproximadamente. La banda alrededor de 1400 nm está relacionada con una combinación de modos de stretching simétrico y antisimétrico de especies de OH del agua, la banda a 1960 nm se atribuye a la combinación de modos de vibración de estiramiento y flexión de los OH presentes en el agua [43], la banda a 2950 nm en la región MIR corresponde a modos de stretching, una vibración fundamental de los grupos OH [44,45], Así, para los materiales analizados, las tres bandas 1400, 1950 y 2950 nm aproximadamente pueden ser atribuidas a la presencia de

grupos OH relacionados con agua superficialmente adsorbida en los catalizadores, así como grupos OH de las especies en cada material.

En la **Fig. 29** se observa que los picos relacionados con especies de OH mencionados anteriormente (~1400 y ~1950 nm), presentan una tendencia a disminuir conforme aumenta la concentración de W, esto puede deberse a que el aumento en dicha concentración favorece la coordinación entre las especies de WO_x generando así polimerización de estas [31] y por consiguiente pérdida OH superficiales. En ZrO_2 y WO_3 estas bandas no son apreciables, y para el WO_3 , apenas es perceptible la banda centrada en 1900 nm siendo este el material más cristalino y de menor área específica superficial, otra razón en la disminución de estas bandas podría estar relacionada con la pérdida de área específica superficial, y con esto menor cantidad de agua puede ser adsorbida sobre estos materiales.

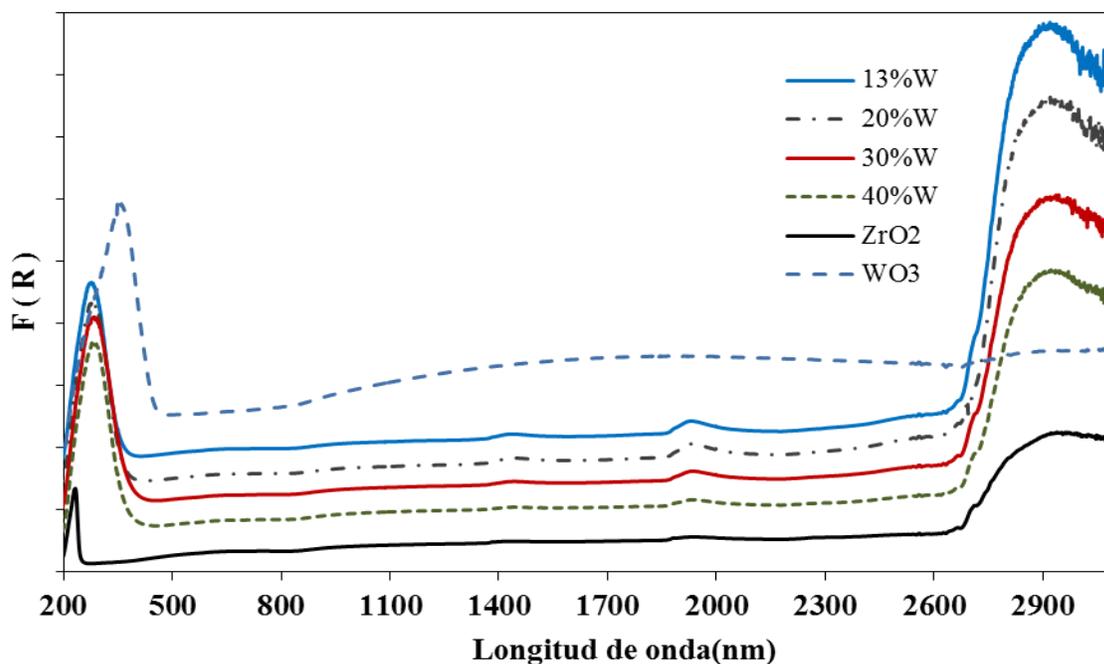


Figura 29. Espectros de UV-Vis-NIR de catalizadores con diferente contenido de W sin la presencia de Pt así como ZrO_2 y WO_3 cristalino.

Para observar mejor el comportamiento de la banda ubicada a 2950 nm en relación al contenido de W la influencia del soporte fue restado de estos espectros. En la **Fig. 30** se observa con mayor claridad la disminución en la intensidad de esta banda ubicada en ~2950 nm en la medida que aumenta la carga de WO_x.

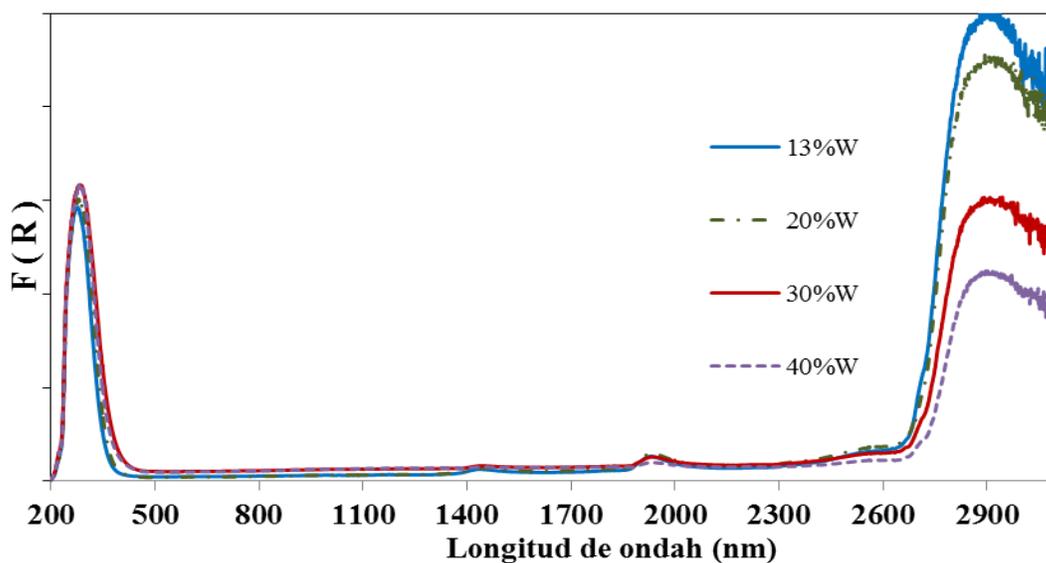


Figura 30. Espectros de UV-vis de los catalizadores con diferente % de W sin Pt restando la contribución de ZrO₂.

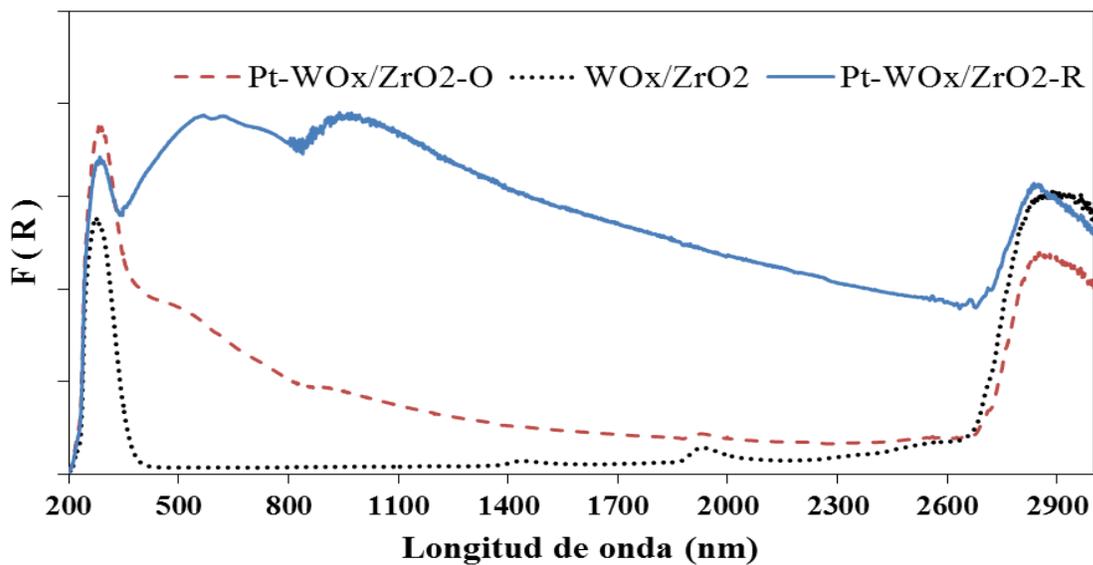


Figura 31. Espectros de UV-vis del catalizador preparado por precipitación selectiva 1: sin Pt (WO_x/ZrO₂), con Pt sin reducir (Pt-WO_x/ZrO₂-O) y reducido (Pt-WO_x/ZrO₂-R).

En la **Fig. 31** se observa la evolución del espectro del catalizador PS1 en las diferentes etapas de síntesis desde el material WO_x/ZrO_2 hasta el catalizador $\text{Pt-WO}_x/\text{ZrO}_2$ reducido. En dicho espectro es posible percibir la disminución de las bandas en ~ 1950 y ~ 2950 nm atribuidas a la presencia de los grupos OH. Es evidente que el material reducido con Pt posee amplias bandas en todo el espectro las cuales están relacionadas con múltiples transiciones electrónicas del Pt en el material [65].

A continuación se realizó un análisis de las especies presentes en los diferentes materiales con el fin de conocer las especies de WO_x presentes en ellos. Debido a que no se observó ninguna señal representativa en el intervalo de 500-3000 nm además de las mencionadas anteriormente, dicho intervalo fue suprimido en los siguientes análisis. Además, para facilitar la comparación de estos datos con la literatura, se decidió mostrarlos en función de la energía en eV.

La **Fig. 32** muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa obtenidos para los catalizadores con diferente contenido de W. Los perfiles de los espectros UV-Vis de todos los materiales analizados con diferente contenido en peso de W fueron similares entre sí, con una amplia banda de absorción entre 200-350 nm (6.2-3.5 eV) con distintos centros asignados a diferentes especies de WO_x . En la misma figura se han incluido los espectros correspondientes a los reactivos MWA, WO_3 y ZrO_2 , este último exhibe una banda de absorción centrada en 230 nm (5.4 eV) congruente a lo reportado en la literatura [29,46,47]. Las bandas que se presentan en el intervalo de 200-350 nm (6.2-3.5 eV) se asocian a la transferencia de carga ligando metal (TCLM): $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$, esta banda ha sido asignada principalmente a especies WO_x de coordinación octaédrica o tetraédrica, al menos bajo condiciones ambientales [47].

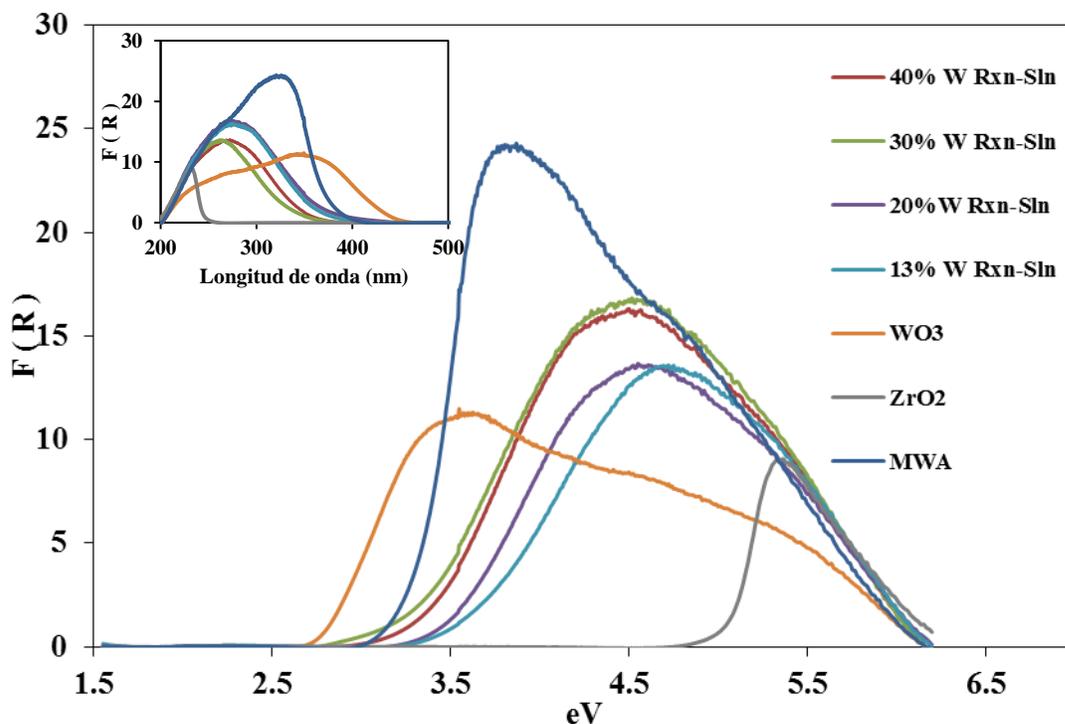


Figura 32. Espectros UV-vis de reflectancia difusa para los catalizadores con diferente contenido de W en peso, además del MWA y el WO_3 .

Se conoce que el MWA es un compuesto donde el W (VI) posee simetría octaédrica, mientras que el W (VI) en el WO_3 forma una estructura de octaedros distorsionados, nótese que las bandas de mayor intensidad para el MWA están centradas en 270 nm (4.6 eV) y 320 nm (3.8 eV), mientras que la banda de absorción principal para el WO_3 está centrada en 340 nm (3.6 eV) y cuenta además con bandas alrededor de 250 y 435 nm, ~ 5.0 eV y ~ 2.8 eV respectivamente. La banda centrada en 3.6 eV ha sido asignada a la transferencia electrónica ligando-metal (TCLM) de $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ en enlaces terminales del tipo $W=O$ [48]. Mientras que la banda de absorción centrada en 3.8 eV probablemente refleja procesos similares relacionados con interacciones W-O-W. La ausencia de bandas individuales en el WO_3 cristalino se justifica por su carácter polimérico, mientras que la banda ancha se asocia a la presencia de una distribución de estados energéticos.

A fin de tener mayor información acerca de las especies de WO_x presentes en los materiales analizados, se ha reportado en la literatura que el espectro UV-Vis permite discriminar hasta cierto punto entre especies de WO_4/WO_6 aisladas moderadamente distorsionadas, ($\sim E_g > 4.4$ eV) y estructuras poliméricas las mismas ($\sim E_g < 4.0$ eV), así

como especies de politungstatos $\sim (3.5-5.0 \text{ eV})$ mismas que pueden presentar bandas centradas $\sim (4.0 - 4.4 \text{ eV})$ [46]. Particularmente, bandas alrededor de 4.9, 4.6 y 3.7 eV pueden ser asignadas a especies de WO_x con diferente nuclearidad [49-51]

Tabla 8. Asignación de bandas UV-Vis de distintas especies de WO_x y ZrO_2 [46, 47, 49-51].

Eg (eV)	Especies
$\sim E_g < 4.0$	Estructuras poliméricas WO_4/WO_6
$\sim E_g > 4.4$	Estructuras WO_4/WO_6 de distorsión nula o moderada
$4.0 < \sim E_g > 4.4$	Politungstatos WO_x
$\sim (4.0-4.2)$	Estructuras poliméricas de WO_4/WO_6
	$E_g \sim 4.1 \rightarrow \text{WO}_4$ de alta distorsión mono y poliméricas (W_2O_7)
4.6-5.6	$E_g \sim 4.6 \rightarrow \text{WO}_4$ de alta distorsión
	$E_g \sim 5.6 \rightarrow \text{WO}_4$ nula distorsión
3.6-5.0	$E_g \sim 3.6 \rightarrow \text{WO}_6$ de alta distorsión,
	$E_g \sim 5.0 \rightarrow \text{WO}_6$ nula distorsión
3.7, 4.6 y 4.9	Mono y politungstatos (WO_x)
	$E_g \sim 4.9 \rightarrow \text{WO}_4$, altamente distorsionado $\rightarrow \text{Zr}((\text{WO}_4)_2)$
3.6, 2.8 y 5.0	WO_3
5.4	ZrO_2

Aproximadamente en el intervalo de 4.6 a 5.6 eV se pueden encontrar especies aisladas de WO_4 , donde el centro de la banda se relaciona con el grado de distorsión de dichas especies. Por ejemplo, la banda situada $\sim 5.2 \text{ eV}$ se ha asignado a especies aisladas de WO_4 nula o moderadamente distorsionadas, mientras que estas especies altamente distorsionadas se presentan alrededor de 4.6 eV, particularmente $(\text{WO}_4)_2$, especie altamente distorsionada del $\text{WO}_4 \sim 4.5 \text{ eV}$. Además, esta banda también es característica de la especie WO_6 misma que también depende del grado de distorsión, $\sim 3.6 \text{ eV}$ para la especie altamente distorsionada y $\sim 5.0 \text{ eV}$ para WO_6 sin distorsión. La especie W_2O_7 también presenta bandas de 4.6 a 5.0 eV al igual que el WO_4 . Otra especie como $\text{Zr}((\text{WO}_4)_2)$, un politungstato altamente distorsionado, presenta respuesta en el intervalo de 4.1-6.2 eV con un máximo $\sim 4.9 \text{ eV}$. La **Tabla 8** muestra regiones en las que se pueden encontrar determinadas especies, las cuales pueden presentar respuesta en diferentes valores de E_g [29,46-49,51].

En la **Fig. 32** se observa que todos los materiales de WO_x/ZrO_2 presentan una banda amplia con máximos cercanos entre 4.4-4.8 eV. Estos resultados reflejan diferentes

comportamientos en el estado electrónico del W(VI) de oxoespecies WO_x en la superficie del ZrO_2 con respecto al del WO_3 cristalino, donde se muestra la naturaleza predominante de especies tungsticas, estructuras caracterizadas por presentar enlaces cortos $W=O$ terminales [53], en contraste con la mayor simetría en la coordinación octaédrica del W(VI) en el WO_3 cristalino y sus polimorfos. Dicha banda puede representar la contribución de distintas especies de WO_x presentes en el material, por lo tanto, para tratar de comprender un poco más dichas contribuciones en cada catalizador, se realizó la deconvolución de dichos espectros (**Fig 33a-d**). La deconvolución de los espectros en cada catalizador indica la presencia de al menos 3 tipos de especies de WO_x (I, II y III) con diferente nuclearidad [28,49,54,55]. El porcentaje de área y área relativa bajo la curva de la banda de absorción de cada tipo de especie se muestra en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Resultados de deconvolución de los espectros UV-Vis para diferentes % de W sintetizados por reacción en solución.

Catalizador	I			II			III		
	Ev	% Área	Área	Ev	%Área	Área	Ev	% Área	Área
13%W	4.2	26.3	5.5	4.8	49.9	10.4	5.5	23.8	4.9
20%W	4.1	29.1	6.4	4.7	47.0	10.6	5.4	22.8	5.0
30%W	4.1	40.9	11.7	4.7	35.8	10.5	5.4	23.3	6.1
40%W	4.1	46.9	13.4	4.7	34.4	9.6	5.4	18.7	5.0

La resolución de la banda de menor energía con máximo en $\sim 4.1-4.2$ eV puede ser interpretada en términos de una distribución de diferentes de especies de politungstos presentes, particularmente especies de alta distorsión así como poliméricas de WO_4/WO_6 , entre las cuales se encuentran especies poliméricas (W_2O_7). La banda asociada a ~ 4.8 eV puede ser asociada con WO_6 de distorsión moderada, WO_4 altamente distorsionado, particularmente $Zr((WO_4)_2)$, así como especies de WO_x mono y politungstos. Por último, la banda situada alrededor de ~ 5.4 eV puede ser relacionada principalmente con ZrO_2 así como con especies de WO_4 de escasa distorsión. Como se observa en la **Tabla 10** estas bandas están relacionadas con el grado de distorsión de cada especie, en ninguna de las bandas mencionadas anteriormente se descarta la contribución de pequeños dominios de WO_3 cristalino [46,49,51,55].

En la **Tabla 9** se observa un análisis de áreas relativas obtenidas por la deconvolución correspondiente a los materiales con diferente contenido de W. En dicha tabla se observa que todos los espectros presentaron un corrimiento hacia la izquierda de ~ 0.1 eV en relación con el material de 13% W, lo cual puede estar relacionado con un incremento en la distorsión y polimerización de las especies presentes, así como con el cambio en las interacciones de las especies de WO_x con el soporte. Así mismo, se observa un crecimiento progresivo de la banda ~ 4.1 eV conforme aumentó en el contenido de W, lo cual puede estar relacionado con el incremento en la presencia de WO_4/WO_6 , aumento de politungstatos (WO_x) así como WO_4 de alta distorsión mono y poliméricas (W_2O_7).

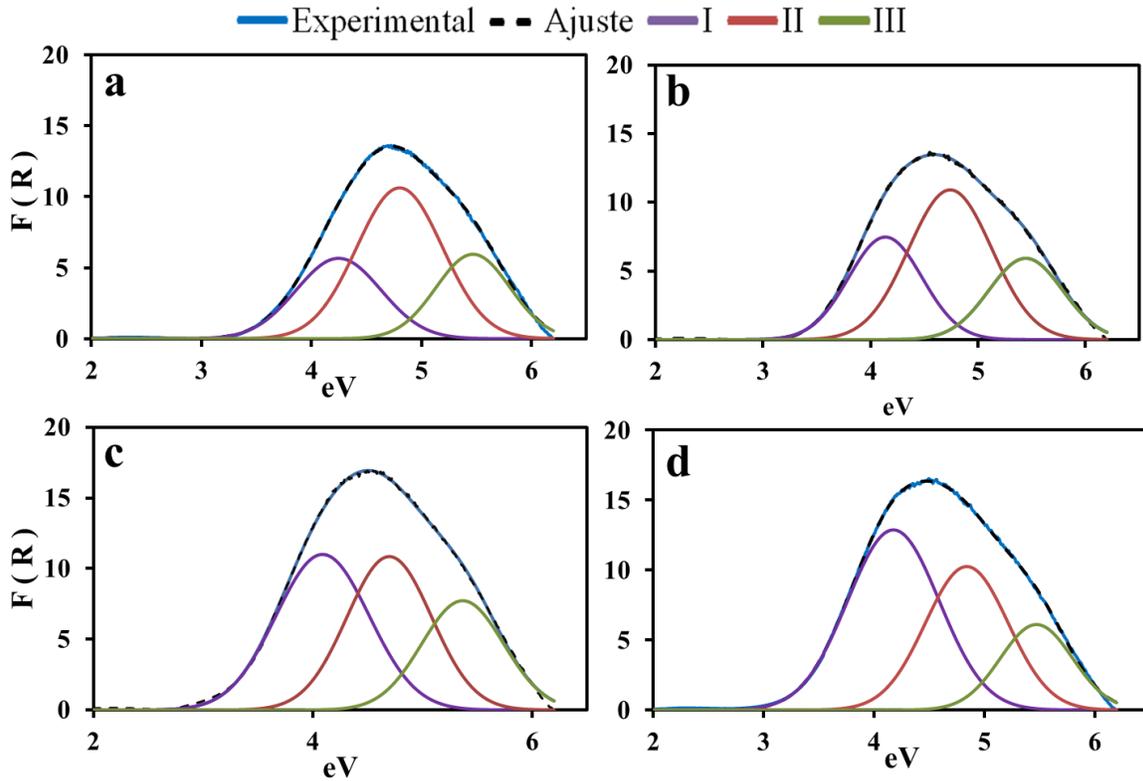


Figura 33. Resultados de la deconvolución de espectros de absorción UV para materiales de WO_x/ZrO_2 con diferente % en peso de W. a: 13% W, b: 20% W, c: 30% W y d: 40% W.

El comportamiento de la segunda banda, ~ 4.7 eV, está asociada con WO_4 de alta distorsión, WO_6 de distorsión moderada, así como mono y politungstatos (WO_x), en dicha banda se observa que al aumentar el % W existe una disminución en el porcentaje de área, no así, en el valor de la misma, la cual se mantiene relativamente constante, un comportamiento

similar fue observado en la tercer banda, ~ 5.4 eV, esto puede indicar que, la abundancia de las especies asociadas permanece practicamente constante en todos los materiales, aunque por otra parte, también puede estar relacionado con un intercambio de especies que tengan respuesta en la misma banda y que debido a esto no es posible diferenciar el aporte de cada una de las especies con precisión, por ejemplo el aumento del contenido de WO_3 y la disminución de especies aisladas WO_4/WO_6 de baja o nula distorsión conforme incrementa el % de W.

La **Fig. 34** muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa obtenidos para los catalizadores sintetizados por diferentes métodos así como los correspondientes al MWA, ZrO_2 y WO_3 cristalino. En dichos espectros se observa una mayor intensidad de la banda situada ~ 4.5 eV en el catalizador preparado por precipitación selectiva 1 (PS1), además, éste no presenta una banda en ~ 3.5 eV asociada al WO_3 , lo cual, es un indicio de una mayor proporción de especies de WO_x en este catalizador.

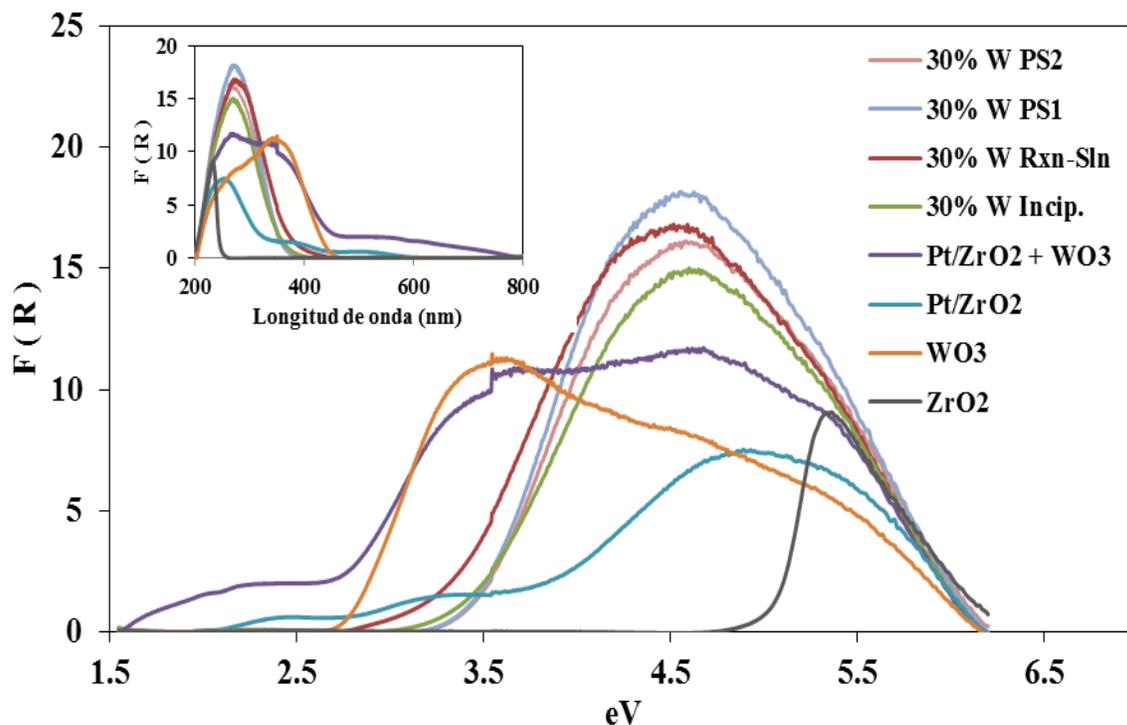


Figura 34. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa para los catalizadores preparados utilizando diferente método de síntesis, además de ZrO_2 , MWA y el WO_3 .

La **Fig. 35(a-d)** muestra la deconvolución de los catalizadores preparados por diferentes métodos de síntesis, y la **Tabla 10** muestra los valores de área y % de área de las

deconvoluciones de los espectros UV-Vis. En la tabla se observa que para las bandas I y III con ~ 4.1 y ~ 5.4 eV, respectivamente, no existe una relación clara entre la intensidad de las mismas con la actividad catalítica, no así, para la banda II (~ 4.8 eV) en la que el material que obtuvo mejores resultados (PS1) posee el mayor valor en intensidad relativa para esta especie, además se observa que en los materiales que presentaron los mejores resultados (preparados por PS2 y PS1) existen tendencias muy similares en relación al % de áreas de dicha banda, la cual puede ser relacionada con WO_4 altamente distorcionado ($\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$) así como politungstatos WO_x , lo que indica una relación entre las distintas especies de WO_x con la actividad catalítica, además, es necesario contar tanto de las especies correspondientes a las bandas I y II.

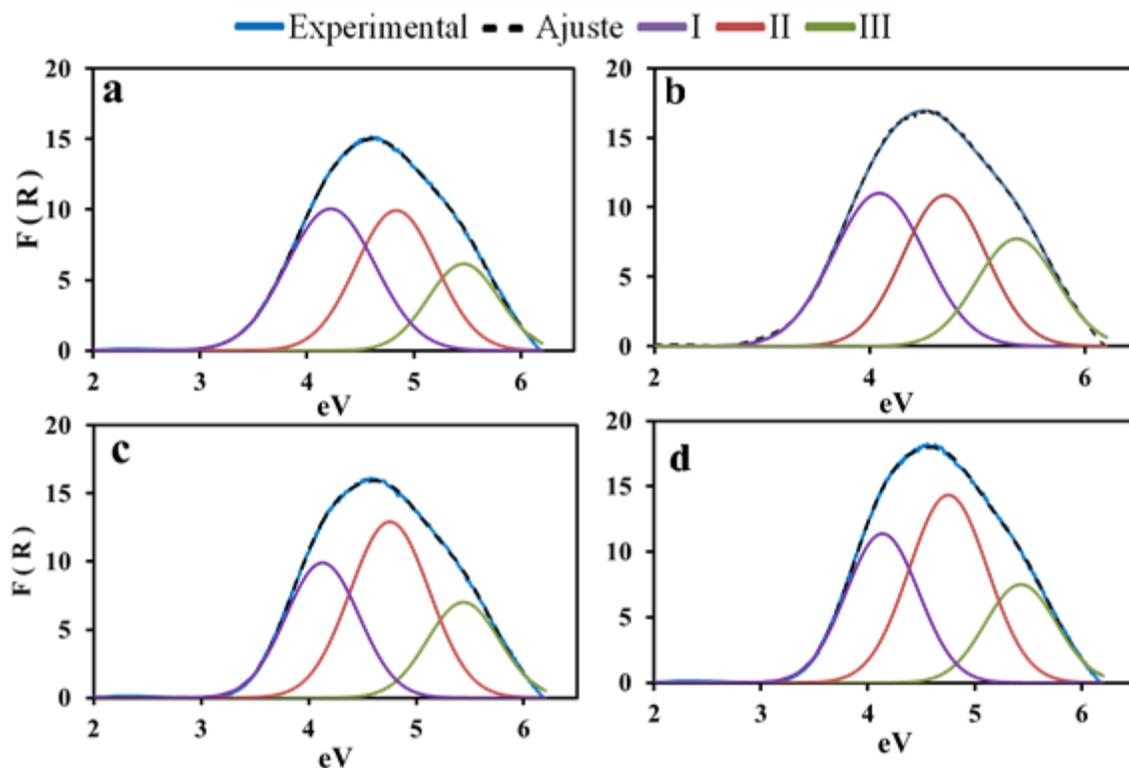


Figura 35. Resultados de la deconvolución de espectros de absorción UV para materiales de WO_x/ZrO_2 sintetizados por diferente método de síntesis. a: Incipiente, b: reacción en solución, c: PS2 y d: PS1.

Algunas desventajas del análisis por UV-vis se deben a que múltiples bandas correspondientes a distintas especies pueden ser encontradas en las mismas longitudes de onda, debido a esto, la asignación de cada transferencia ligando metal de cada especie en presencia de estructuras mixtas puede ser, además, la amplitud de dichas bandas presenta

un inconveniente para dicho análisis. Por ejemplo, existen reportes [46] donde muestras con especies de WO₄ mediana y altamente distorsionado en cantidades similares presentan bandas con intensidades marcadamente distintas.

Tabla 10. Resultados de deconvolución de los espectros UV-Vis para materiales de WO_x/ZrO₂ sintetizados por diferente método de síntesis.

Catalizador	I			II			III		
	eV	% Área	Área	Ev	%Área	Área	eV	% Área	Área
Incip	4.2	41.9	10.4	4.8	37.8	9.4	5.4	20.3	5.0
Rxn-Sln	4.1	39.9	11.7	4.7	35.8	10.5	5.4	24.3	7.1
PS2	4.1	32.3	8.5	4.8	45.5	11.9	5.4	22.2	5.8
PS1	4.1	33.4	9.7	4.8	45.3	13.1	5.4	21.2	6.2

La asignación estructural basada en compuestos de referencia es difícil debido a los cambios en los espectros motivados por las interacciones de WO_x con ZrO₂ y por variaciones en el tamaño de los conglomerados. La falta de una simetría local definida y el desconocimiento de la interacción en la interfase soporte-soportado, pueden ser las causas de que estas asignaciones no sean claras en la literatura, por lo que se debe señalar que la posición de estas bandas puede depender del contenido de tungsteno, del grado de polimerización, del tipo de especies presentes y de las modificaciones de estas especies por interacción con el soporte [29, 48]. Debido a lo anterior, resulta evidente la necesidad de complementar el análisis con otra técnica, en este caso, la espectroscopía Raman permite discriminar entre determinadas especies de WO_x, por lo tanto, los estudios Raman realizados bajo las mismas condiciones fueron cruciales para obtener una perspectiva más completa.

3.6.6. Espectroscopía Raman

En la **Fig. 36** se muestran los espectros Raman de los materiales preparados mediante el método de reacción en solución con diferente contenido de W, ZrO₂ calcinado a 650 °C y WO₃ cristalino. Para facilitar el análisis de especies presentes en cada material, la **Tabla 11** presenta una relación de longitudes de onda de espectros Raman con las posibles especies presentes en los materiales analizados. De esta forma, las bandas situadas a 180, 334, 380,

474 y 640 cm^{-1} están asociadas al ZrO_2 , mientras las bandas centradas en 66, 133, 272, ~ 715 y $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ corresponden al WO_3 cristalino. Los espectros de las muestras de 13 a 40 % de W en peso reflejan el aumento de especies de WO_x y WO_3 en la superficie del ZrO_2 con el incremento en la concentración de W.

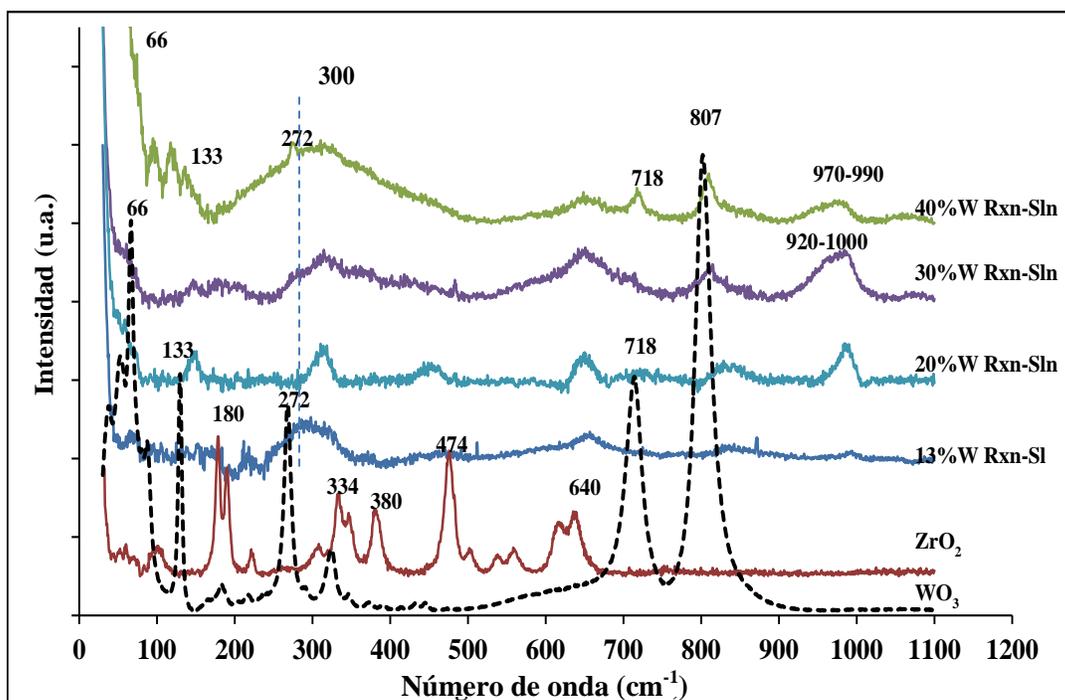


Figura 36. Espectros Raman para ZrO_2 , WO_3 cristalino y los catalizadores con diferente contenido de W en peso.

Para el sistema con 13% W, la banda ancha entre 250-330 cm^{-1} con centro en $\sim 300\text{cm}^{-1}$ se asocia con sitios de WO_4 altamente distorsionado ($\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$). La banda centrada en $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ implica la presencia de unidades distorsionadas de WO_6 [42,46]. En este material, con 13% W no se observan bandas características del soporte, lo que sugiere un recubrimiento total del mismo. La ausencia total de bandas características del WO_3 evidencia un alto grado de dispersión de las especies WO_x sobre ZrO_2 , lo cual, puede ser tomado como prueba de la formación de una capa bidimensional de especies WO_x y como criterio para establecer el valor de la monocapa. Lo anterior sugiere que el límite de saturación superficial de especies de WO_x sobre ZrO_2 para este método de síntesis está en $\sim 13\%$ en peso de W. A partir de esto, se puede establecer que la densidad superficial experimentalmente obtenida que satisface el valor de la monocapa es de 5 átomos de W/nm^2 en relación a lo reportado en la literatura entre 4.3 y 7.2 W/nm^2 [29,39,46].

Tabla 11. Asignación de bandas en espectros Raman con especies presentes en los distintos materiales analizados [40, 42, 46, 54-57].

Número de onda (cm ⁻¹)	Especies
180, 334, 380, 474 y 640	ZrO ₂
66, 133, 272, ~715 y ~805	WO ₃
138, 231, 305, 330, 378, 734,	WO ₄ regular y de alta distorsión (Zr(WO ₄) ₂)
790, 860, 904, 931, 968 y 1028	305, 330 WO ₄ alta distorsión (Zr(WO ₄) ₂)
500-800	cadena infinitas de W-O-W
146, 691± 55, 983	WO ₆ aisladas (desviación según distorsión)
360, 430 y 740	WO ₆ aisladas
830-890, 930-985	WO _x poliotungstos altamente dispersos
825-930, 950, 1015	Unidades de WO ₆
876-888, 933-934	WO ₆ poliméricas
874 ± 55	WO ₄ aisladas desviación según distorsión
922, 935-950	WO ₄ especies aisladas tetraédricas
906-1023	Mono y politungstos
960-975	Politungstos (poliméricas WO ₆)
980-990	WO ₄ aisladas
981-985	WO _x
1000-1010	WO _x
1000	Monotungstos de WO ₅
1015	Politungstos de WO ₅

La muestra con 20% W presenta una banda entre 286 y 329 cm⁻¹ con centro en ~305 cm⁻¹ asignado a Zr(WO₄)₂, una banda entre 820 y 850 cm⁻¹ con centro en 823 cm⁻¹ está relacionada con unidades de WO₄ distorsionadas y unidades de WO₆ de coordinación octaédrica, así como una banda entre 960-1008 cm⁻¹ centrada en ~982 cm⁻¹ está relacionada con especies mono y politungstos altamente dispersos entre ellos especies de WO₆ y WO₄ regulares y distorsionadas [46,56,57]. En el material con 30%W además del incremento en las bandas presentes en el de 20%W, se observa que la banda entre 930-1010 cm⁻¹ posee una mayor intensidad y amplitud en comparación con los otros materiales, dicha banda presenta dos picos principales en ~960 cm⁻¹ y ~980 cm⁻¹ asociados con especies de politungstos WO_x altamente dispersas y especies poliméricas de WO₆, en esta región se encuentran también mono y politungstos posiblemente con unidades de WO₄ y WO₆ distorsionados, también se observa la formación de WO₃ por la presencia de una banda en ~807 cm⁻¹ [46,57].

El espectro de la muestra con 40% de W en peso presenta un ensanchamiento considerable de la primer banda ~ (200-450) lo cual puede deberse a que sea compuesta por el aporte de varias especies, como WO_4 con diferentes grados de distorsión, en esta banda también es perceptible un pico a 272 cm^{-1} característico del WO_3 cristalino. Este material presenta picos adicionales en 133 cm^{-1} y 718 cm^{-1} y principalmente en 807 cm^{-1} característicos del WO_3 lo cual es congruente tanto con las pruebas de XRD y UV-Vis. Por otra parte, es notable que existe una disminución en la última banda situada entre $920\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ en relación al material con 30%W [42,46,56,57]

La presencia de WO_3 cristalino en los catalizadores antes mencionados indica que se han rebasado los límites de capacidad de la monocapa o que existe una baja dispersión de las especies de WO_x . Estas estructuras cristalinas tridimensionales se presentan por un exceso de MWA o una baja interacción de las oxoespecies de W con el soporte durante la síntesis. Esto provoca que durante la calcinación el MWA se descomponga y el W no estabilizado por interacción con la superficie del $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$, se aglomere y forme WO_3 cristalino. Esto explica que dichas bandas resulten más evidentes en la muestra con 40 %W mientras que las especies de WO_x disminuyen [32,58]

La **Fig. 37** muestra los espectros Raman correspondientes a los catalizadores con 30% en peso de W preparados por diferentes métodos de síntesis, Pt/ ZrO_2 y ZrO_2 calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$, además el material Pt/ ZrO_2+WO_3 presentó el patrón característico del WO_3 cristalino, razón por la cual sólo este último se incluyó en la figura, este hecho obedece a que el WO_3 presenta una respuesta superior en intensidad comparada con las bandas del soporte, por lo tanto no es posible apreciar las bandas del ZrO_2 . En dicha figura se observa que las bandas características del ZrO_2 situadas a 180, 334, 380, 474 y 640 cm^{-1} son apreciables únicamente para el catalizador de Pt/ ZrO_2

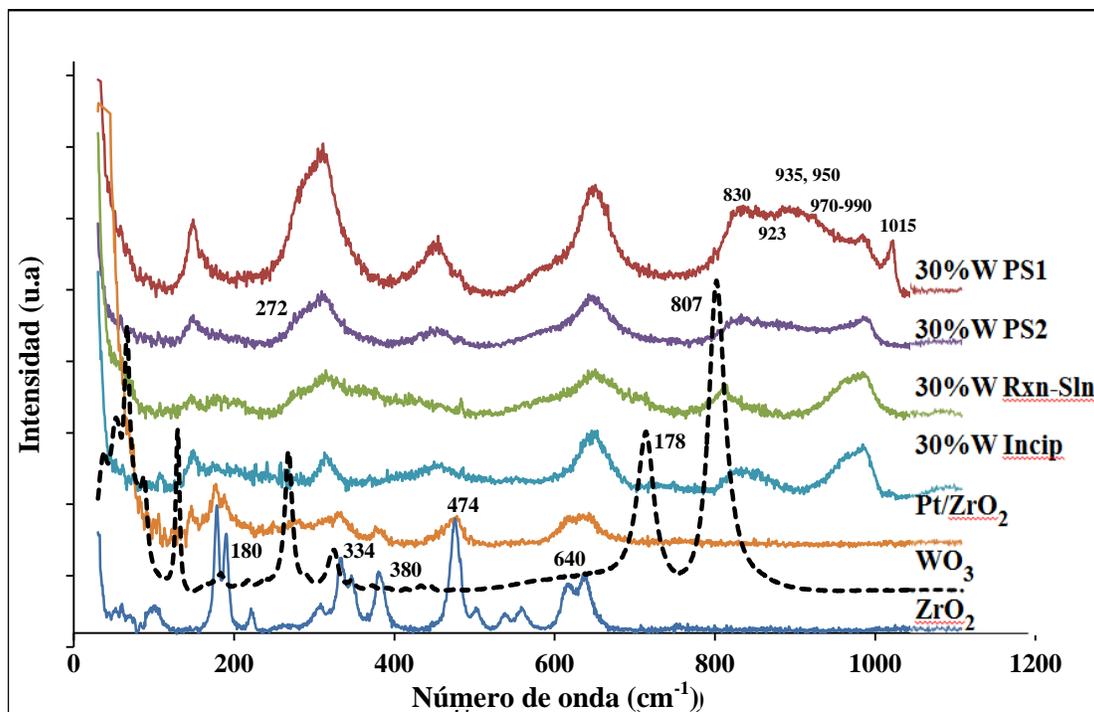


Figura 37. Espectros Raman para los catalizadores sintetizados por diferente método, WO_3 cristalino y ZrO_2 .

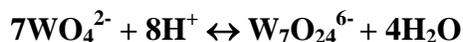
En la **Fig. 37** se observa que el material sintetizado por PS1 presenta intensidades marcadamente superiores de las bandas centradas ubicadas en $\sim 146 \text{ cm}^{-1}$ (unidades aisladas de WO_6), $\sim 305 \text{ cm}^{-1}$ (WO_4 alta distorsión ($\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$), $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ (especies WO_6 aisladas), $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ (unidades distorsionadas de WO_6). Este material presenta también una amplia banda con múltiples bandas en un intervalo de $\sim 830\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas con diferentes especies, mono y poliméricas altamente dispersas de WO_x en la cual se pueden identificar especies WO_4/WO_6 mono y poliméricas con distinto grado de distorsión, monotungstatos de WO_5 . Además, se observa una banda adicional en relación con los otros materiales ubicada entre $1002\text{-}1030 \text{ cm}^{-1}$ y centrada $\sim 1015 \text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde a politungstatos de WO_5 . [39,46]. En este material se denota la ausencia de bandas características del WO_3 . Dado lo anterior, y con base en las intensidades relativas de los espectro se podría decir que existe mayor contenido de WO_x mono y poliméricas de WO_4 , WO_5 y WO_6 con diferente grado de distorsión en el material sintetizado por PS1 de poliespecies, en particular aquellas altamente distorsionadas y de WO_x altamente dispersas, así como la ausencia de WO_3 , con lo cual se evidencia una relación entre dichas especies con la actividad catalítica en la obtención de 1,3-PDO.

En resumen, de los análisis realizados por XRD, UV-Vis y Raman se conoce que en los materiales analizados de W/ZrO₂ poseen estructuras WO_x aisladas, bidimensionales y conglomerados de WO_x así como estructuras cristalinas tridimensionales de WO₃, esto como función del contenido de W y del método de síntesis.

3.7. Relación actividad catalítica de las especies de tungsteno activas en la formación selectiva de 1,3-PDO

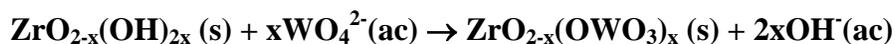
El hecho de que el platino sea requerido en el sistema Pt-WO_x/ZrO₂, para que este material sea catalíticamente activo en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,3-PDO, no es suficiente para explicar la actividad de dicho sistema es función del tipo de especies de WO_x formadas, las cuales a su vez dependen de la densidad superficial de W expresada como átomos de W/nm², así como del método de síntesis del catalizador. Contrastando con reportes de la literatura donde se ha reportado un óptimo en conversión de 41.6% para valores cercanos a la monocapa (10% W), en este estudio la máxima actividad del sistema Pt-WO_x/ZrO₂ mediante el material preaprado por el método de PS1 ocurrió a una densidad superficial equivalente a 14 átomos de W/nm², lo que excede la capacidad óptima de la monocapa de 5 átomos de W/nm². Por ejemplo, los contenidos de 13, 20, 30 y 40 % en peso de W corresponden a 5, 8, 14 y 22, átomos de W/nm², respectivamente. El valor de la monocapa según de espectroscopía Raman fue estimado en ~5 átomos de W/nm², lo cual es congruente con la literatura donde dicha monocapa se reporta en el intervalo de 4.8 a 7.2 W/nm² correspondiente en porcentajes de W alrededor de 12 y 20 % [29,35,39].

Los resultados de caracterización de los catalizadores sintetizados por impregnación incipiente de W y reacción en solución mostraron patrones similares especialmente en cuanto al tipo y naturaleza de especies W, donde se observaron especies de WO₃ cristalino. Una de las limitaciones importantes de estos métodos es la imposibilidad de controlar el tipo de especie intercambiada, por lo tanto, además de las especies simples es posible que se intercambien especies poliméricas, este criterio se relaciona con el pH inicial de la solución de MWA de síntesis (ácido), medio en el cual existe un equilibrio entre especies monoméricas WO₄²⁻ y poliméricas W₇O₂₄⁶⁻ de acuerdo con la siguiente ecuación [28]:



De acuerdo con la literatura la presencia inicial de estas poliespecies en solución puede resultar un aspecto limitante para garantizar una saturación superficial máxima, debido a su mayor tamaño [28]. Estas especies de mayor tamaño pueden provocar una deficiente dispersión, lo que provoca que se generen fases adicionales de WO_3 cristalino en la calcinación.

De forma general, puede considerarse que los métodos de síntesis precipitación selectiva 1 y 2 empleados en el presente trabajo son esencialmente similares, y que la especie fundamental en el intercambio es el WO_4^{2-} . Así una propuesta de la posible reacción global para estos casos estudiados es la siguiente:



La presencia de fases correspondientes al WO_3 cristalino se detectó sólo en muestras donde la concentración de W rebasó el 13 % en peso en catalizadores sintetizados por Incip y Rxn-Sln. Está relacionada con el contenido de W. Por otro lado, los resultados obtenidos por Raman comprueban la existencia de especies de WO_3 en la superficie del ZrO_2 a concentraciones de W mayores del 13%.

El contenido de W no sólo tiene efecto sobre el aumento en la concentración superficial final de especies de WO_x , sino también influye en la estructura de las mismas. La presencia de bandas Raman a 716 y 807 cm^{-1} asociadas al WO_3 cristalino en los sólidos con 30 y 40 % en peso de W, probablemente se debe al exceso de MWA que no interactuó con el soporte durante la preparación y que por calentamiento se aglomera y forma WO_3 cristalino como fase adicional, lo cual es congruente con la literatura [39,59].

Bajo los esquemas de síntesis utilizados en este trabajo es posible controlar hasta cierto punto la naturaleza de las especies WO_x superficiales y establecer que la mayor dispersión y homogeneidad de estas especies se logra por el método de precipitación selectiva.

En la literatura se ha propuesto que los cationes Zr^{4+} forman parte de una estructura de conglomerados poliméricos [60]. La creación de sitios superficiales fuertemente ácidos requiere de la presencia conglomerados de WO_x . Los resultados Raman indican que en la

superficie del ZrO_2 predominan estructuras de octaedros distorsionados del W^{6+} , principalmente especies poliméricas altamente dispersas de WO_x ($Zr(WO_4)_2$), de alta distorsión, así como politungstos de WO_5 , mientras que en la caracterización por UV-Vis se demuestra que el tamaño de estos conglomerados o dominios de WO_x aumenta con la concentración de tungsteno.

Por otro lado, además del hecho que las especies superficiales de WO_x forman asociaciones poliméricas de coordinación octaédrica, estructuralmente diferentes a la del WO_3 cristalino, se conoce poco acerca de las características estructurales de esta capa superficial de especies de WO_x [28,39] De acuerdo con lo anterior, probablemente las especies de politungstato tridimensionales de WO_x y WO_5 favorecen la formación selectiva de 1,3-PDO en la hidrogenólisis de glicerol acuoso en fase líquida, lo cual es un punto que hasta el momento ha sido escasamente abordado en la literatura para este sistema en particular.

Mediante los resultados de caracterización y actividad catalítica del sistema Pt-30% WO_x/ZrO_2 , se demostró que mediante el método de síntesis PS1 es posible obtener 1,3-PDO con alto rendimiento. Con base en nuestros resultados se demuestra que la actividad catalítica y selectividad a 1,3-PDO se favorece por la presencia de especies de WO_x en lugar de WO_3 cristalino, este último identificado en mayor proporción en los materiales sintetizados por Incip y Rxm-SIn con un alto % de W, lo cual justifica que la conversión de glicerol y el rendimiento de 1,3-PDO disminuya al aumentar el % de W.

Nuestros resultados demuestran que la actividad y selectividad catalítica a 1,3-PDO es mejorada por la presencia de especies de WO_x en lugar de WO_3 cristalino, identificadas en mayor proporción en los catalizadores preparados por Incip y, Rxn-SIn con 30 y 40% W siendo mayor en este último con mayor contenido de W, lo cual justifica que la conversión de glicerol y el rendimiento a 1,3-PDO incrementa al sintetizar el catalizador con 30% de W en peso por PS1, debido a la presencia mayoritaria de especies de WO_x .

4. Conclusiones

La actividad y selectividad catalítica de los materiales sintetizados por el método de reacción en solución varían significativamente con el contenido de W en peso. La conversión de glicerol aumentó de 21 a 32 y 39% al incrementar el contenido de W de 13 a 20 y luego a 30 %W respectivamente, sin embargo, a un contenido de W del 40% la conversión de glicerol disminuyó hasta 14%. Además, se observó un comportamiento similar con la selectividad a 1,3-PDO, obteniéndose un máximo de 59 % con un contenido de 30% de W y la misma disminuyó hasta 44% con un 40% de W. Estos resultados sugieren que el contenido de W y por lo tanto, el tipo de oxoespecies de W presentes, tienen un papel importante en la formación selectiva y efectiva del 1,3-PDO durante la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida.

Los análisis de XRD, UV-Vis y Raman de los materiales sintetizados por el método de reacción en solución con diferente contenido de W en peso, sugieren que la abundancia, distribución y tipo de especies de W en la superficie del soporte son función de la cantidad de W. Así, se observa un aumento de especies de WO_x y WO_3 en la superficie del ZrO_2 con el incremento en la cantidad de W. De esta manera, en el material con 13% W, se observó un recubrimiento óptimo del soporte y un alto grado de dispersión de las especies WO_x . Mientras que la presencia de bandas asociadas al WO_3 cristalino en los sólidos con 30 y 40 % de W, evidencia una disminución en el grado de dispersión y por lo tanto, la formación WO_3 cristalino como fase adicional. De esta manera se concluye que a porcentajes de W mayores al 30 % en peso se favorece la formación de estructuras cristalinas de WO_3 , las cuales no son tan activas en relación con las especies de WO_x en la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa a 1,3-PDO.

El rendimiento de 1,3-PDO usando el catalizador $Pt/30\%W/ZrO_2$ sintetizado por el método de reacción en solución, mejoró con el incremento en la temperatura de reacción en el intervalo estudiado. Así, el mayor valor obtenido fue 31% a 190 °C. Por otro lado, aunque la selectividad a 1,3-PDO no se afecta significativamente por la presión de H_2 , el incremento de ésta mejora el rendimiento de 1,3-PDO, debido al aumento en la conversión

en el intervalo de presión estudiado, por lo tanto, un factor determinante en esta reacción es la disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción.

La actividad y selectividad catalítica de los materiales con igual contenido de W dependen del método de síntesis, así como también de la dispersión y tipo de especies superficiales de WO_x . Así, se observó un valor máximo de conversión de 80 % con el catalizador sintetizado por precipitación selectiva 1, y un mínimo de 15.4 % para el sistema $Pt/ZrO_2 + WO_3$. Los mejores resultados (conversión = 80 % y selectividad = 57 % a 11 h) se obtuvieron con el catalizador sintetizado por el método de precipitación selectiva 1, el cual tiene especies superficiales tipo mono y politungstos como WO_4 , WO_6 y WO_5 , altamente dispersas. Bajo los esquemas de síntesis utilizados en este trabajo es posible controlar hasta cierto punto la naturaleza de las especies WO_x superficiales y establecer que la mayor dispersión y homogeneidad de estas especies se logra por el método de precipitación selectiva

Nuestros resultados muestran que el catalizador $Pt-WO_x/ZrO_2$ preparado por precipitación selectiva 1 conteniendo 30% de W en peso, tiene el mejor desempeño catalítico para la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa a 1,3-PDO con alto rendimiento (46%) a 11h de reacción, superior al reportado en la literatura (3-8%) para sistemas similares al nuestro. Parece que la actividad y selectividad de estos catalizadores involucran un efecto entre el Pt y especies particulares de WO_x , lo cual se comprueba con los ensayos catalíticos realizados con el material sin W.

4.1. Trabajo futuro

El hecho de que el platino sea requerido en el sistema Pt-WO_x/ZrO₂ para que el mismo sea catalíticamente activo en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,3-PDO, conlleva a un hallazgo muy interesante del sistema, además sugiere la existencia de un efecto entre W y Pt, sin embargo, los resultados obtenidos a la fecha, no son suficientes para explicar claramente en qué se basa dicho efecto. Por lo tanto, se recomienda hacer una caracterización más profunda de los materiales usando técnicas como desorción de NH₃ a temperatura programada, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier de CO y de piridina (FTIR-CO y FTIR-Phy), las cuales permitirán esclarecer y entender mejor la relación entre Pt y W, así como también, establecer una relación entre la acidez, tipos de sitios formados y la actividad y selectividad catalítica.

El perfil de la concentración del glicerol en función del tiempo de forma sinusoidal, indica la presencia de un periodo de inducción y por lo tanto, la posibilidad de que un mecanismo autocatalítico gobierne esta reacción. Esto no ha sido reportado hasta ahora para este tipo de reacciones. Sin embargo, los resultados obtenidos a la fecha no son suficientes para corroborar nuestra propuesta, de esta forma, consideramos necesario evaluar tanto los productos de reacción como los posibles intermediarios para esclarecer este mecanismo de reacción. Así también, consideramos importante seguir buscando alternativas que permitan explicar dicho comportamiento.

Los resultados de reacción sugieren que aparentemente el mecanismo de hidrogenólisis de glicerol en dos etapas bifuncional no es plausible en este sistema. Sin embargo los datos obtenidos a la fecha no son suficientes para confirmar esto, por lo tanto se considera pertinente realizar pruebas que permitan dilucidar el posible mecanismo de reacción para la formación selectiva de 1,3-PDO.

Consideramos necesario realizar pruebas catalíticas y análisis de sipersión metálica que permitan evaluar la carga de platino y la cantidad de catalizador para buscar optimizar la cantidad de metal noble empleado.

Bibliografía

- [1] C. a. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. a. Carvalho Jr., "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 475–493, 2013.
- [2] L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, and W. Chen, "Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 390, no. 1–2, pp. 119–126, 2010.
- [3] Y. Zhang, X.-C. Zhao, Y. Wang, L. Zhou, J. Zhang, J. Wang, A. Wang, and T. Zhang, "Mesoporous Ti–W oxide: synthesis, characterization, and performance in selective hydrogenolysis of glycerol," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 11, pp. 3724–3732, 2013.
- [4] J. ten Dam, K. Djanashvili, F. Kapteijn, and U. Hanefeld, "Pt/Al₂O₃ Catalyzed 1,3-Propanediol formation from glycerol using tungsten additives," *ChemCatChem*, vol. 5, no. 2, pp. 497–505, 2013.
- [5] J. ten Dam and U. Hanefeld, "Renewable chemicals: dehydroxylation of glycerol and polyols," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 8, pp. 1017–1034, 2011.
- [6] J. Oh, S. Dash, and H. Lee, "Selective conversion of glycerol to 1,3-propanediol using Pt-sulfated zirconia," *Green Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 2004–2007, 2011.
- [7] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, and K. Tomishige, "Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst," *J. Catal.*, vol. 272, no. 2, pp. 191–194, 2010.
- [8] X. Tang, Y. Tan, H. Zhu, K. Zhao, and W. Shen, "Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol by an engineered strain of *Escherichia coli*," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 75, no. 6, pp. 1628–1634, 2009.
- [9] D. P. Cárdenas, C. Pulido, Ó. L. Aragón, and F. A. Aristizá-, "Evaluación de la producción de 1,3-propanodiol por cepas nativas de *Clostridium* sp . mediante fermentación a partir de glicerol USP y glicerol industrial subproducto de la producción de biodiésel," *Rev. Col. Cienc. Quím. Farm.*, vol. 35, no. 1, pp. 120–137, 2006.
- [10] J. Lee, "1,3-Propanediol market is expected to reach USD 683.2 million in 2019," *Transparency market research*, 31-Mar-2014. [Online]. Available: <http://www.transparencymarketresearch.com/>. [Accessed: 27-Apr-2014].
- [11] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Zhu, X. Xiang, C. Hu, and Y. Li, "Alkaline metals modified Pt–H₄SiW₁₂O₄₀/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140–141, pp. 60–67, 2013.

-
- [12] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, and Y. Sasaki, "Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 6, pp. 1360–1363, 2008.
- [13] L. Wang, Cathy Hefei Tengchao Chemical Materials Co., "Glycerin Prices," *Glycerin Prices manufacturer on alibaba.com UK*, 2014. [Online]. Available: <http://uk.alibaba.com/product/60113352467-Glycerin-Prices.html>.
- [14] S. Zhu, Y. Qiu, Y. Zhu, S. Hao, H. Zheng, and Y. Li, "Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids," *Catal. Today*, vol. 212, pp. 120–126, 2013.
- [15] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, and K. Tomishige, "Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 329, pp. 30–35, 2007.
- [16] A. Martin, U. Armbruster, I. Gandarias, and P. L. Arias, "Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen - A critical review," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 115, no. 1, pp. 9–27, 2013.
- [17] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 94, no. 3–4, pp. 318–326, 2010.
- [18] L. Gong, Y. Lü, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, and W. Chen, "Solvent Effect on Selective Dehydroxylation of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst," *Chinese J. Catal.*, vol. 30, no. 12, pp. 1189–1191, 2009.
- [19] L.-Z. Qin, M.-J. Song, and C.-L. Chen, "Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in a fixed-bed reactor," *Green Chem.*, vol. 12, no. 8, pp. 1466–1472, 2010.
- [20] A. M. Ruppert, K. Weinberg, and R. Palkovits, "Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 11, pp. 2564–2601, 2012.
- [21] A. Shima, S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, I. Furikado, and K. Tomishige, "Promoting effect of Re addition to Rh/SiO₂ on glycerol hydrogenolysis," *Chem. Lett.*, vol. 38, no. 6, pp. 540–541, 2009.
- [22] J. Chaminand, L. auren. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, and C. Rosier, "Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts," *Green Chem.*, vol. 6, no. 8, pp. 359–361, 2004.
- [23] Y. Nakagawa and K. Tomishige, "Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 179–190, 2011.

-
- [24] Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada, and K. Tomishige, "Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/SiO₂," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 433–434, pp. 128–134, 2012.
- [25] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding, and Y. Li, "Direct conversion of glycerol into 1,3-propanediol over Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ in vapor phase," *Catal. Letters*, vol. 131, no. 1–2, pp. 312–320, 2009.
- [26] M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, X. Qian, M. E. Himmel, and D. K. Johnson, "Mechanisms of glycerol dehydration," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 18, pp. 6145–6156, 2006.
- [27] E. Torres-García, A. Galano, and G. Rodríguez-Gattorno, "Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxo-metallate complexes of WO_x-ZrO₂: Thermochemical, structural, and reactivity indexes analyses," *J. Catal.*, vol. 282, no. 1, pp. 201–208, 2011.
- [28] E. Torres-García, "Preparación y caracterización de oxoespecies de wolframio disperse sobre oxido de circonio WO_x/ZrO₂," Universidad de la Habana, 1999.
- [29] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, and E. Iglesia, "Structural and catalytic characterization of solid acids based on zirconia modified by tungsten oxide," *J. Catal.* 181, vol. 181, pp. 57–72, 1999.
- [30] R. A. Boyse and E. I. Ko, "Crystallization behavior of tungstate on zirconia and Its relationship to acidic properties. I. Effect of preparation parameters," *J. Catal.*, vol. 171, pp. 191–207, 1997.
- [31] A. Galano, G. Rodríguez-Gattorno, and E. Torres-García, "A combined theoretical-experimental study on the acidity of WO_x-ZrO₂ systems," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 28, pp. 4181–4188, 2008.
- [32] A. Iribarren, G. Rodríguez, J. A. Ascencio, A. Medina, and E. Torres-García, "Tailoring chemical hardness in WO_x-ZrO₂ system," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 5446–5452, 2006.
- [33] Y. Jiang, W. Liu, H. Zou, T. Cheng, N. Tian, and M. Xian, "Microbial production of short chain diols," *Microb. Cell Fact.*, vol. 13, no. 1, p. 165, 2014.
- [34] E. G. de A. John M. Prausnitz, Rüdiger N. Lichtenthaler, *Termodinamica molecular de los equilibrios de fases*. Madrid: Prentice Hall, 2000, p. 728.
- [35] F. Mata-perez and J. F. Perez-benitol, "The kinetic rate law for autocatalytic reactions," *J. Chem. Educ.*, vol. 64, no. 11, pp. 925–927, 1987.
- [36] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Barcelona, 1987, p. 634.

-
- [37] F. G. A. Torres García, Enelio, Peláiz Barranco A., Vázquez Ramos C., “Thermal and structural characterization of the ZrO_2 -F. G. A. Torres G_2 transition,” *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 8, pp. 2209–2212, 2001.
- [38] M. Enríquez-Hernández, U. Ricardo-García, Alamilla, Páramo-García, and R. Silva-Rodrigo, “Síntesis química, estudios de caracterización y reactividad de un material catalítico a base de ZrO_2 - $H_3PW_{12}O_{40}$,” *Quim. Nova*, vol. 36, no. 7, pp. 937–941, 2013.
- [39] E. Ross Medgaarden, W. Knowles, T. Kim, M. Wong, W. Zhou, C. Kiely, and I. Wachs, “New insights into the nature of the acidic catalytic active sites present in ZrO_2 -supported tungsten oxide catalysts,” *J. Catal.*, vol. 256, no. 1, pp. 108–125, 2008.
- [40] G. Caloch-Rios, “Alquilación de tolueno con 1-hexeno utilizando WO_x/ZrO_2 ,” Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2001.
- [41] L. O. A. Vázquez, “Síntesis y caracterización de catalizadores tipo MoO_x/Cy y $Pt/WO_x/ZrO_2$ y su evaluación en la isomerización de alcanos de 7 y 8 átomos de carbono,” Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2005.
- [42] J. R. Mercer, A. J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesberg, A.J. Burggraaf, “Zirconia as a support for catalysts evolution of the texture and structure on calcination in air,” *Appl. Catal.*, vol. 57, pp. 127–148, 1990.
- [43] K. H. Norris, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Third. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008, p. 808.
- [44] V. R. Preedy, M. P. Hernández-Artiga, and D. Bellido-Milla, *Beer in Health and Disease Prevention*. Elsevier, 2009, pp. 911–922.
- [45] A. D. DiChiara, E. Sistrunk, T. a Miller, P. Agostini, and L. F. DiMauro, “An investigation of harmonic generation in liquid media with a mid-infrared laser,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 23, pp. 20959–65, 2009.
- [46] E. I. Ross-medgaarden and I. E. Wachs, “Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and raman spectroscopy,” *J. Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 15089–15099, 2007.
- [47] G. Ramis, C. Cristiani, A. S. Elmi, P. Villa, and G. Busca, “Characterization of the surface properties of polycrystalline WO_3 ,” *J. Mol. Catal.*, vol. 61, no. 3, pp. 319–331, 1990.
- [48] W. E. G. Enrique Iglesia, David G. Barton, Stuart L Soled, Sabato Miseo, Joseph E. Baumgartner, G. A. Fuentes, and G. D. Meitzner, “Selective isomerization of alkanes

on supported tungsten oxide acids,” *11th International Congr. Catal. - 40th Anniv. Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 101, pp. 533–542, 1996.

- [49] D. Kaucký, B. Wichterlová, J. Dedecek, Z. Sobalik, and I. Jakubec, “Effect of the particle size and surface area of tungstated zirconia on the WO_x nuclearity and n-heptane isomerization over $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 82–93, . 2011.
- [50] J. G. Santiesteban, D. C. Calabro, W. S. Borghard, C. D. Chang, J. C. Vartuli, Y. P. Tsao, and R. D. Bastian, “H-Spillover and SMSI effects in paraffin hydroisomerization over $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ bifunctional catalysts,” *J. Catal.*, vol. 183, no. 2, pp. 314–322, 1999.
- [51] T. Y. Kim, D. S. Park, Y. Choi, J. Baek, J. R. Park, and J. Yi, “Preparation and characterization of mesoporous $\text{Zr-WO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts for the esterification of 1-butanol with acetic acid,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 19, pp. 10021–10028, 2012.
- [52] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, and E. Iglesia, “Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 510, pp. 630–640, 1999.
- [53] G. B. Gutiérrez-Alejandra Addax, Jorge Ramírez, “The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy,” *Catal. Letters*, vol. 56, pp. 29–33, 1998.
- [54] X.-R. Chen, C.-L. Chen, N.-P. Xu, and C.-Y. Mou, “Al- and Ga-promoted WO_3/ZrO_2 strong solid acid catalysts and their catalytic activities in n-butane isomerization,” *Catal. Today*, vol. 93–95, pp. 129–134, 2004.
- [55] P. Del Angel, M. L. Hernandez-Pichardo, and J. a. Montoya de la Fuente, “Aberration-corrected HRTEM study of Mn-doped tungstated zirconia catalysts,” *Catal. Today*, vol. 212, pp. 201–205, 2013.
- [56] D. S. Kim, M. Ostromecki, and I. E. Wachs, “Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 106, no. 1–2, pp. 93–102, 1996.
- [57] D. S. Kim, M. Ostromecki, and I. E. Wachs, “Preparation and characterization of WO_3/SiO_2 catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 33, no. 3–4, pp. 209–215, 1995.
- [58] C. Angeles-Chavez, M. a. Cortes-Jácome, E. Torres-Garcia, and J. a. Toledo-Antonio, “Structural evolution of WO_3 nanoclusters on ZrO_2 ,” *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 04, pp. 807–810, 2011.

-
- [59] M. a. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chavez, X. Bokhimi, and J. a. Toledo-Antonio, "Generation of $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts from solid solutions of tungsten in zirconia," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 8, pp. 2663–2673, 2006.
- [60] H. K. M. Scheithauer, T.-K. Cheung, R. E. Jentoft, R. K. Grasselli, B. C. Gates, "Characterization of WO_x/ZrO_2 by Vibrational Spectroscopy and n-Pentane Isomerization Catalysis," *J. Catal.*, vol. 180, no. 1, pp. 1–13, 1998.
- [61] L. Liu, Y. Zhang, A. Wang, and T. Zhang, "Mesoporous WO_3 Supported Pt Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol," *Chinese J. Catal.*, vol. 33, no. 7–8, pp. 1257–1261, Jul. 2012.
- [62] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir– $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 117–127, 2011.
- [63] C. S. V. W. Day, W. G. Klemperer, "Synthesis, Characterization, and Interconversion of the Niobotungstic Acid $\text{Nb}_2\text{W}_{40}\text{H}_3$ -, Its Anhydride, and Its Alkyl/ Silyl Esters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 20, pp. 6030–6044, 1987.
- [64] Y. Nakagawa, K. Uehara, and N. Mizuno, "Sterically Controlled Esterification on Bis (μ -hydroxo) Dioxovanadium," vol. 44, no. 1, pp. 2004–2006, 2005.
- [65] J. L. Contreras Larios, "Efecto del Tungsteno sobre la Estructura y Reactividad de Catalizadores de Platino soportado en Alúmina," Inoversidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2010.