



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICOQUÍMICA**

**CONVERSIÓN CATALÍTICA DEL ÁCIDO LEVULÍNICO  
SOBRE CATALIZADORES DEL TIPO PEROVSKITAS DE**

**Ru/AZrO<sub>3</sub> A: Ba, Sr**

**POR**

**EDGARDO ADOLFO LEAL VILLARROEL**

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

Profesora guía: Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz

Profesora co-guía: Dra. Gina Pecchi Sánchez

Abril 2021  
Concepción, Chile.

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



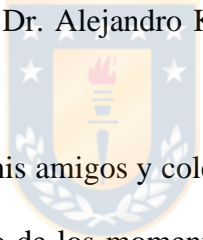


*A todos aquellos que han sido y  
seguirán siendo un apoyo.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

Durante este programa de magister he recibido apoyo de diferentes personas, cada una de las cuales ha aportado al trabajo que hoy presento.

Me gustaría agradecer a mi familia por su constante apoyo y comprensión en cada uno de los proyectos que he emprendido a lo largo de mis estudios.

Quisiera reconocer el apoyo de mis profesoras guías Dra. Catherine Sepúlveda y Dra. Gina Pecchi por la paciencia, el apoyo académico y dedicación en la dirección de este proyecto y lograr llevarlo a término con éxito y sin demora, además agradecer a los miembros de la comisión Dr. Néstor Novoa,  Dr. Alejandro Karelovic y Dra. Teresita Marzialetti por sus importantes contribuciones.

Un especial reconocimiento a mis amigos y colegas Massiel Mora y Patricio Luo por su apoyo, consejos y por cada uno de los momentos de diversión que han sido una pausa necesaria en este camino. Además, mencionar a mis compañeros de laboratorio Ximena, Tatiana, Juan, Jorge, Karen y Julio por su colaboración y los momentos de distensión brindados.

Agradecer a todo el personal técnico, quienes son parte fundamental en cada uno de los resultados obtenidos en este proyecto, en especial a la Sra. Mónica Uribe en DRX por su destacable amabilidad.

Agradecer al proyecto Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable y el proyecto FONDECYT 1170083 por el financiamiento otorgado que

permitió el desarrollo de este proyecto y la asistencia a congresos nacionales e internacionales.



## TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO PRIMERO: INTRODUCCIÓN.....	1
1.INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Catálisis.....	2
1.2 La biomasa.....	3
1.3 Ácido levulínico.....	5
1.4 Perovskitas.....	12
CAPÍTULO SEGUNDO: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	16
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE TRABAJO.....	17
2.1 Hipótesis.....	17
2.2 Objetivo general.....	17
2.3 Objetivos específicos.....	17
CAPÍTULO TERCERO: METODOLOGÍA.....	19
3. METODOLOGÍA.....	20
3.1 Síntesis.....	20
3.1.1 Síntesis de los soportes SrZrO <sub>3</sub> y BaZrO <sub>3</sub> .....	20
3.1.2 Síntesis de los catalizadores Ru/SrZrO <sub>3</sub> y Ru/BaZrO <sub>3</sub> .....	21
3.2 Caracterización.....	23
3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	23
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196°C.....	25
3.2.4 Reducción térmica programada de hidrógeno (RTP-H <sub>2</sub> ).....	26
3.2.5 Quimisorción de hidrógeno.....	27

3.2.6 Desorción térmica programada de amoníaco (DTP-NH <sub>3</sub> ).....	28
3.2.7 Reacción a temperatura programada de metanol ReTP MeOH.....	29
3.3 Evaluación catalítica.....	31
3.4 Estudio Cinético. ....	33
3.5 Solubilidad de hidrógeno.....	34
CAPÍTULO CUARTO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	37
4.1 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	37
4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	38
4.3 Adsorción – desorción de N <sub>2(g)</sub> a -196 °C. ....	39
4.4 Reducción térmica programada de H <sub>2</sub> (RTP-H <sub>2</sub> ). ....	42
4.5 Desorción térmica programada de NH <sub>3</sub> .....	44
4.6 Reacción a temperatura programada de metanol.....	46
4.7 Quimisorción de H <sub>2</sub> .....	49
4.8 Actividad catalítica.....	51
4.9 Estabilidad del catalizador.....	62
4.10 Solubilidad de hidrógeno.....	68
CAPÍTULO QUINTO: CONCLUSIONES. ....	73
5. CONCLUSIONES .....	74
5.1 Conclusiones.....	74
CAPÍTULO SEXTO: REFERENCIAS. ....	76
6. REFERENCIAS.....	77
CAPÍTULO SEPTIMO: MATERIAL SUPLEMENTARIO.....	85

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Moléculas plataforma obtenidas por conversión catalítica de la biomasa. ....	5
Figura 1.2. Productos derivados del ácido levulínico. ....	6
Figura 1.3. Obtención de GVL mediante conversión catalítica del AL.....	8
Figura 1.4. Obtención de 2-MTHF a partir de GVL. ....	9
Figura 1.5. Obtención de esteres levulinatos a partir de AL.....	10
Figura 1.6. Estructura de una perovskita tipo oxido $ABO_3$ .....	13
Figura 3.1. Esquema de síntesis de los soportes $SrZrO_3$ y $BaZrO_3$ . ....	21
Figura 3.2. Preparación de los catalizadores. ....	23
Figura 3.3. Productos obtenidos en Re-TP MeOH. ....	30
Figura 4.1. Termograma para el precursor de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ utilizado. ....	37
Figura 4.2. Difractogramas de $SrZrO_3$ , $Ru/SrZrO_3$ , $BaZrO_3$ y $Ru/BaZrO_3$ . ....	39
Figura 4.3. Isotermas de fisisorción de $N_2$ a $-196^\circ C$ . ....	41
Figura 4.4. Perfiles de RTP- $H_2$ ....	44
Figura 4.5. Perfil de desorción de amoníaco. ....	45
Figura 4.6. Perfiles Re-TP MeOH.....	49
Figura 4.7. Conversión de ácido levulínico a diferentes temperaturas de reacción. ....	52
Figura 4.8. Conversión de ácido levulínico a $250^\circ C$ y ajuste cinética para orden 1 <i>inset</i> . .....	58
Figura 4.9. Gráficos de Arrhenius, ajuste de orden 1 <i>inset</i> . ....	59
Figura 4.10. Ruta propuesta para la transformación del ácido levulínico en $\gamma$ - valerolactona sobre un catalizador básico. ....	62
Figura 4.11. Reciclos de reacción, conversión y rapidez inicial. ....	64
Figura 4.12. Difractogramas catalizador fresco y luego de los ciclos de reacción. ....	65
Figura 4.13. Conversión y rapidez inicial a diferente presión de hidrógeno para el catalizador $Ru/SrZrO_3$ . ....	71
Figura S.1. Análisis de termogravimetría para los catalizadores reducidos y pasivados en flujo de helio. ....	93



Figura S.2. Evolución de formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), sitios redox (a) y evolución de dimetil eter (DME), sitios ácidos (b).....94

Figura S.3. Isoterma de quimisorción de hidrógeno para (a) Ru/SrZrO<sub>3</sub> y (b) Ru/BaZrO<sub>3</sub>.....95



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Materiales preparados de acuerdo a los objetivos específicos.....	23
Tabla 3.2 Datos bibliográficos para el rutenio.....	28
Tabla 3.3. Parámetros de componentes puros PC-SAFT.....	35
Tabla 4.1. Propiedades texturales de los materiales calculados a partir de las isotermas de N <sub>2</sub> a -196°C. ....	41
Tabla 4.2 Dispersión metálica, superficie metálica y tamaño medio de partícula calculados a partir de quimisorción de H <sub>2</sub> .....	50
Tabla 4.3. Conversión de ácido levulínico, rapidez inicial y TOF, a las diferentes temperaturas de reacción para los catalizadores Ru/SrZrO <sub>3</sub> y Ru/BaZrO <sub>3</sub> . ....	53
Tabla 4.4. Logaritmo natural de la constante de rapidez, energía de activación y factor pre-exponencial de Arrhenius. ....	60
Tabla 4.5. Rapidez inicial y conversión para reciclos.....	63
Tabla 4.6. Resultados de superficie específica en los reciclos para el catalizador Ru/SrZrO <sub>3</sub> . ....	66
Tabla 4.7. Fracción molar equilibrio liquido-vapor de la mezcla compuesta por H <sub>2</sub> / ácido levulínico/ 1,4-dioxano a 200 °C a diferentes presiones.....	69
Tabla 4.8. Rapidez inicial y conversión a diferente presión de H <sub>2</sub> para el catalizador. ...	71
Tabla S.1 Conversión a diferentes temperaturas para Ru/SrZrO <sub>3</sub> .....	91
Tabla S.2 Conversión a diferentes temperaturas para Ru/BaZrO <sub>3</sub> .....	92

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la conversión catalítica de ácido levulínico, sobre catalizadores de rutenio soportados en zirconatos básicos de bario y estroncio, Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub>, para la obtención de  $\gamma$ -valerolactona.

Los soportes SrZrO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> se prepararon por coprecipitación, empleando oxiclورو de circonilo, citrato de amonio dibásico y los cloruros de los metales, el metal se depositó por impregnación seca y se empleó cloruro de rutenio(III) como precursor. Los materiales se caracterizaron por DRX, fisisorción de N<sub>2(g)</sub> a -196 °C, DTP-NH<sub>3</sub>, RTP-H<sub>2</sub>, quimisorción de H<sub>2(g)</sub>, ReTP-MeOH. Las medidas de actividad catalítica se efectuaron en un reactor Parr tipo batch, con una concentración de ácido de 0.46 mol L<sup>-1</sup>, 80 mL de solvente 1,4-dioxano y 250 mg de catalizador reducido-pasivado. Para determinar los parámetros cinéticos, se estudió la conversión a diferentes temperaturas entre 175 °C y 250 °C y presiones de H<sub>2(g)</sub> entre 10-50 atm.

Se determinó que el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> posee menor energía de activación (87,9 kJ mol<sup>-1</sup>) que Ru/BaZrO<sub>3</sub> (134,7 kJ mol<sup>-1</sup>), y que a menor temperatura predomina la cantidad de sitios básicos y a mayor temperatura

la fuerza de los sitios básicos sobre la conversión catalítica del ácido levulínico.



## ABSTRACT

The catalytic conversion of levulinic acid (LA) over ruthenium supported catalyst on basic strontium and barium perovskites, Ru/SrZrO<sub>3</sub> & Ru/BaZrO<sub>3</sub> to obtention of  $\gamma$ -valerolactone.

The supports SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub> were synthesized by coprecipitation, using zirconium oxychloride, ammonium dibasic citrate and the metallic chlorides as precursors. The ruthenium was impregnated by the dry impregnation method from ruthenium(III) chloride. The materials were characterized by DRX, N<sub>2(g)</sub> physisorption, TPD-NH<sub>3</sub>, TPR-H<sub>2</sub>, H<sub>2(g)</sub> chemisorption and TPR-MeOH. The catalytic test was carried on a batch reactor, loaded with, 0.46 mol L<sup>-1</sup> of acid, 80 mL of 1,4-dioxane as solvent and 250 mg of reduced-passivated catalyst. For the kinetic parameter's determination, the conversion was studied at different temperatures within 175 °C and 250 °C and hydrogen pressure 10-50 atm.

At the experimental conditions, Ru/SrZrO<sub>3</sub> showed lower activation energy (87.9 kJ mol<sup>-1</sup>) than Ru/BaZrO<sub>3</sub> (134.7 kJ mol<sup>-1</sup>), at low reaction temperatures the effect of the quantity of basic sites is predominant and at high

temperatures the effect of the strength of the basic sites, over the levulinic acid conversion.





## **CAPÍTULO PRIMERO: INTRODUCCIÓN.**

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Catálisis.

El término Catálisis fue propuesto por el científico Jöns Jakob Berzelius en 1835, explicando una serie de datos experimentales que, en la época, se atribuían a modificaciones en reacciones de descomposición y formación a la presencia de sustancias extrañas. La modificación en estos procesos se explicaría por la presencia de un agente externo acelerante, marcando así la explicación en un marco distinto a la teoría de afinidad química<sup>1</sup>. Posteriormente, en el siglo XX el químico y filósofo Wilhem Ostwald, Nobel de Química en 1909, describió la Catálisis, con la presencia de un intermediario inestable durante la reacción química, hoy conocido como complejo activado, definiendo el catalizador como una sustancia que aumenta la rapidez de reacción pero que no altera la energía de Gibbs, es decir, modifica la cinética pero no la termodinámica de la reacción<sup>2</sup>.



El desarrollo de la Catálisis se ha dado en tres grandes áreas: catálisis enzimática, homogénea y heterogénea. La catálisis heterogénea es aquella en la que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos, lo que genera una gran ventaja en la separación del catalizador del medio de reacción, generando una mayor vida útil del catalizador y un proceso más amigable con el medio ambiente<sup>3</sup>. Los catalizadores heterogéneos permiten un rango amplio de condiciones de reacción, temperatura, presión, además de una gran versatilidad en la composición como, metales nobles y de la primera serie de transición, mono metálicos, másicos, bimetálicos, donde es determinante el ambiente metálico<sup>4,5</sup>.

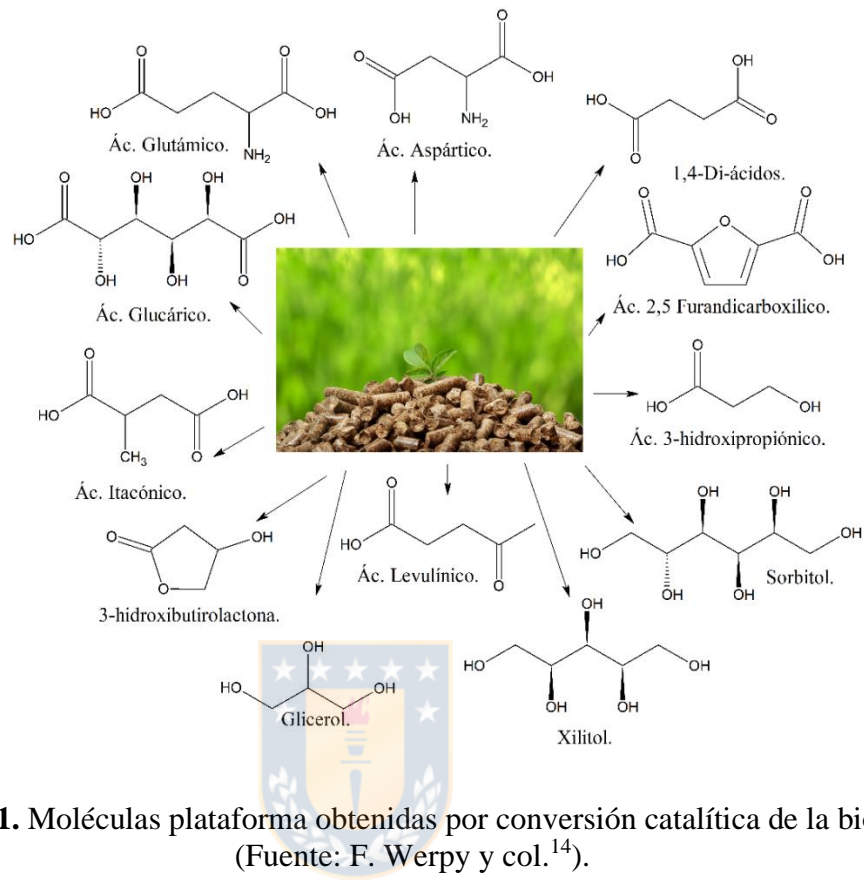
## **1.2 La biomasa.**

En los últimos años ha aumentado de forma sostenida el consumo de combustibles fósiles, y la emisión de gases de efecto invernadero; específicamente el CO<sub>2</sub>, produciendo un aumento de la temperatura global promedio, en el fenómeno llamado calentamiento global<sup>6,7</sup>. Debido a esta compleja situación se han buscado nuevas formas de energía sustentable tales como las derivadas de la biomasa<sup>8,9</sup>; donde ésta destaca como fuente energética renovable, concentrada y abundante en el planeta, y presenta

un balance neutro de carbono. Además, tiene una ventaja adicional al permitir la obtención de productos químicos de mayor valor agregado<sup>10</sup>.

La utilización de la biomasa es una gran oportunidad para incrementar el valor agregado de estos subproductos, al utilizarlos como materia prima para producir productos de interés industrial o farmacéutico. Así se daría uso a remanentes de la actividad agrícola, que incluyen los provenientes del trigo, caña de azúcar, de la mazorca y la coronta del maíz, así como también de la producción de madera, como astillas y pellets y podas municipales<sup>10-13</sup>, estimando que para el año 2025 se producirán 13 392 millones de toneladas de residuos de ésta área<sup>10</sup>.

Mediante la conversión catalítica de la biomasa se puede obtener una serie de moléculas plataforma, con una gran versatilidad de aplicaciones y capacidad de sustituir a productos de origen fósil, entre los cuales se puede destacar el glicerol, los 1,4-diacidos, el ácido glutámico, el ácido aspártico, el ácido itactónico, el ácido levulínico, entre otros<sup>14</sup> tal como se muestra en la Figura 1.1.

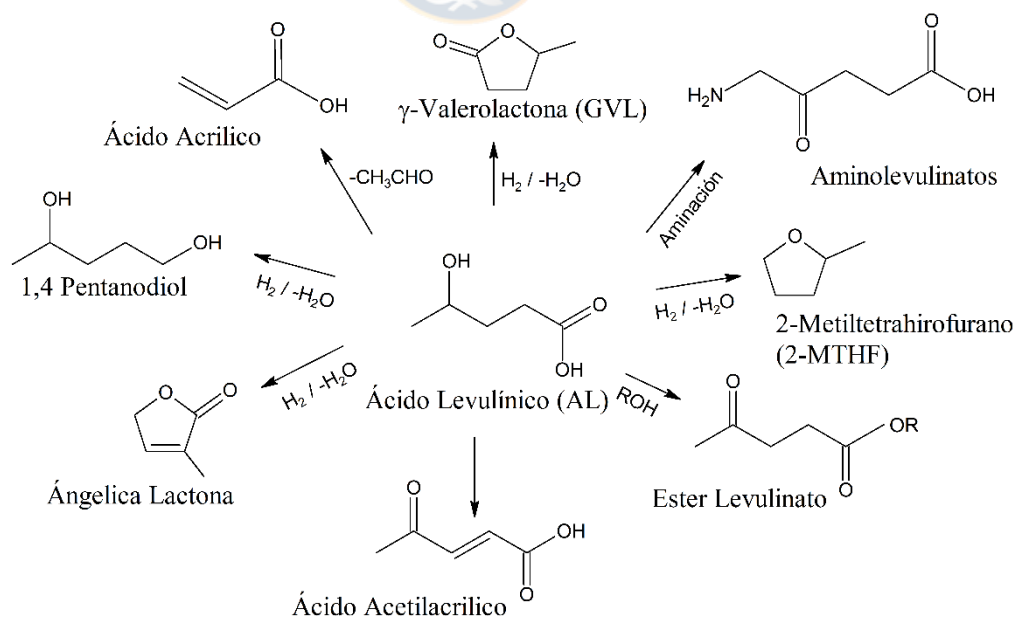


**Figura 1.1.** Moléculas plataforma obtenidas por conversión catalítica de la biomasa. (Fuente: F. Werpy y col.<sup>14</sup>).

### 1.3 Ácido levulínico.

El ácido levulínico (AL) es una molécula derivada de la biomasa, principalmente del tratamiento de residuos con un alto contenido en celulosa, mayormente de actividades forestales<sup>11, 15-17</sup>. Es considerado como un “*Biobased Chemical Building Blocks*”, según el departamento de energía de los Estados Unidos<sup>14</sup>. Respecto a su empleo como molécula precursora de sustancias químicas de mayor valor agregado.

El AL tiene un uso directo en la industria de los polímeros, gomas sintéticas, aditivo en plásticos y en la industria farmacéutica<sup>18</sup>. Mediante una conversión catalítica se pueden obtener compuestos químicos de mayor valor agregado como: angélicalactona, ésteres levulinatos, 1,4-pentanodiol (1,4-PDO),  $\gamma$ -valerolactona (GVL), 2-metil tetrahidrofurano (2-MTHF), entre otros<sup>17, 19-21</sup>, los cuales tienen diversas aplicaciones en la industria, desde solventes (2-MTHF) hasta biocombustibles (GVL). En la Figura 1.2 se muestra algunos de los productos que se pueden obtener en la conversión catalítica del AL.

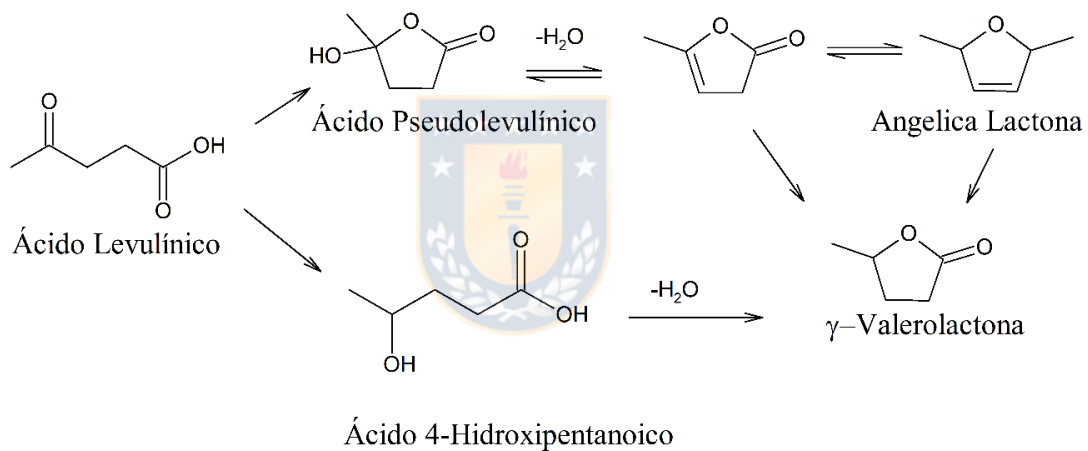


**Figura 1.2.** Productos derivados del ácido levulínico. (Fuente: Yan K. y col.<sup>17</sup>).

La  $\gamma$ -valerolactona (GVL), utilizada como un aditivo alimenticio, ha mostrado características promisorias en la producción de energía y como molécula plataforma en la elaboración de sustancias químicas de mayor valor agregado<sup>22, 23</sup>. La GVL es un producto renovable con un bajo punto de fusión (-31 °C), elevado punto de ebullición (207 °C), baja toxicidad, elevada solubilidad en agua, no forma azeótropo con el agua y retiene alrededor del 97% del poder calorífico de la sacarosa, siendo más favorable la producción de GVL que bio-etanol a partir de esta azúcar<sup>17, 22</sup>. Estas propiedades físicas la convierten una excelente candidata a biocombustible, demostrando desempeños similares a mezclas de etanol/gasolina<sup>11, 24</sup>.

La obtención de GVL a partir de AL es una ruta sencilla y económica de realizar, donde la mejor selectividad la tienen los catalizadores homogéneos de Ru<sup>25, 26</sup>. Sin embargo, dado los problemas de separación y reutilización de un catalizador homogéneo, se han estudiado nuevos catalizadores heterogéneos de Ru y Co<sup>8, 19, 27-32</sup>, pero sin una propuesta concreta de un esquema de reacción para la producción de GVL a partir de AL. En la Figura 1.3 se muestra el mecanismo descrito por Yan y col.<sup>17</sup>, para la formación de GVL sobre distintos catalizadores. La primera ruta

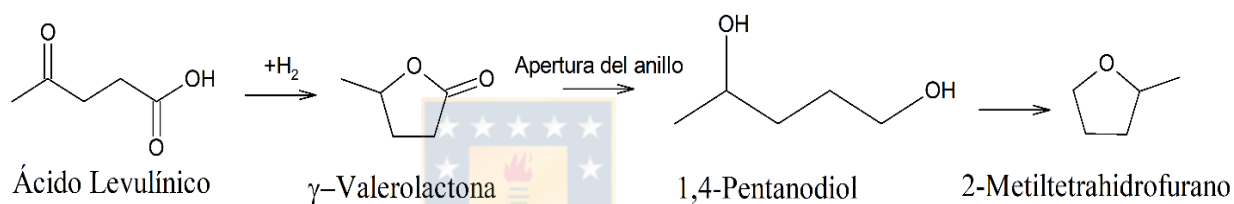
consiste en la esterificación del AL, obteniendo un intermediario denominado ácido *pseudolevulínico* que, por deshidratación genera GVL. En esta ruta es posible que la GVL se forme a partir de angelicalactona. La segunda ruta, más directa, plantea que mediante la hidrogenación del AL se obtiene el ácido 4-hidroxipentanoico que se deshidrata para formar GVL.



**Figura 1.3.** Obtención de GVL mediante conversión catalítica del AL. (Fuente: Yan K. y col.<sup>17</sup>).

El 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) es un compuesto orgánico, líquido a temperatura ambiente e inflamable, utilizado como disolvente, que se ha destacado como un promisorio aditivo de combustible. Al combinarse con etanol es capaz de reducir la presión de vapor de la mezcla y se ha utilizado como disolvente en combustibles de alto octanaje obtenidos de gas natural<sup>33</sup>. Para la producción de 2-MTHF se ha reportado una serie de

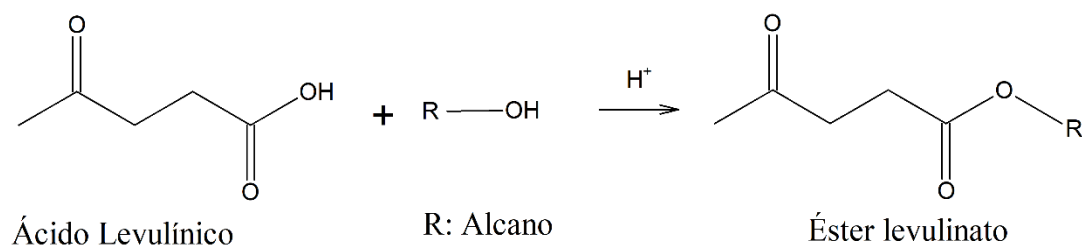
sistemas catalíticos basados en Ru<sup>25, 26</sup>, Cu<sup>33, 34</sup>, Ni<sup>35</sup>. Respecto al mecanismo de obtención del 2-MTHF, se ha propuesto como un producto de hidrogenación de GVL, donde la ruptura del anillo de GVL origina el 1,4-pentanodiol (1,4-PDO), que posteriormente mediante una deshidratación y ciclación simultánea, se obtiene el 2-MTHF, tal como se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Obtención de 2-MTHF a partir de GVL. (Fuente: Yan K. y col.<sup>17</sup>).

Otro producto relevante obtenido a partir de la conversión catalítica del AL son los ésteres levulinatos, compuestos que debido a su baja toxicidad, elevado poder lubricante, y estabilidad térmica a bajas temperaturas también se proyectan como aditivos de gasolina y biocombustibles<sup>36, 37</sup>. Tradicionalmente, éstos se producen en un proceso catalítico homogéneo con ácidos minerales, ácido sulfúrico, ácido fosfórico<sup>38, 39</sup>, y en un proceso heterogéneo con catalizadores basados en zeolitas o heteropoliácidos<sup>40, 41</sup>.

El esquema de reacción se ha planteado por la esterificación del ácido levulínico con algún alcohol tal como se muestra en la Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Obtención de esteres levulinatos a partir de AL. (Fuente: Yan K. y col.<sup>17</sup>).

Lo discutido previamente plantea la gran variedad de productos que se pueden obtener a partir de la conversión catalítica del AL, y que dependen de la composición del catalizador. Por lo tanto, seguir avanzando en dilucidar la ruta de reacción para la obtención de los productos de mayor interés comercial a partir de la conversión del AL, permitirá el desarrollo de sistemas catalíticos selectivos y eficientes.

Se han reportado catalizadores metálicos soportados bifuncionales de Pd<sup>19, 29</sup>, Pt<sup>15, 29</sup>, Ru<sup>25-29, 42-49</sup>, Cu<sup>8, 29, 50-52</sup>, Ni<sup>8, 29, 53</sup> y Co<sup>32</sup>, en soportes con diferentes características ácido-base tales como: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>50</sup>, carbón activado<sup>54</sup>, ZnO<sup>21, 55</sup>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>49</sup> y CeO<sub>2</sub><sup>31</sup> en que los sitios metálicos son responsables de las etapas de hidrogenación y los sitios ácidos de las respectivas reacciones de deshidratación.



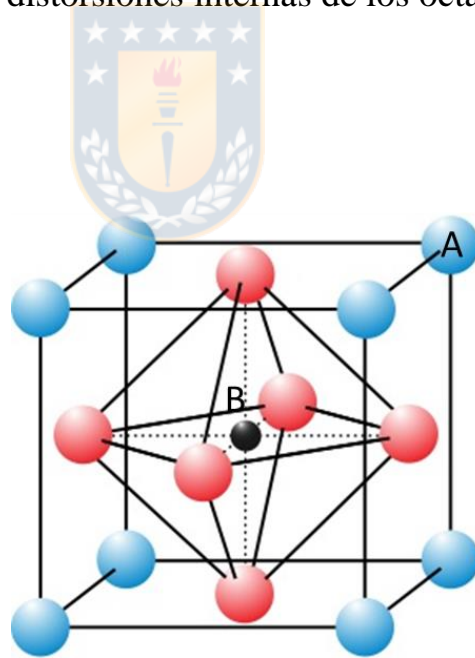
Con relación a los metales más activos utilizados como fase activa, para la conversión catalítica del AL, el Ru<sup>0</sup> ha mostrado ser el metal con mayor actividad catalítica, y dependiendo de la acidez del catalizador se han reportado diferencias en la selectividad<sup>8, 21, 47, 52</sup> así como también en la actividad catalítica<sup>27, 30, 42, 43, 56</sup>. Sin embargo poco se ha estudiado las propiedades básicas en esta reacción, Gupta y col.<sup>8</sup> reportaron 100% de conversión de AL a GVL sobre catalizadores de Cu<sup>0</sup> y Ni<sup>0</sup>, soportados en hidrocalcita, y destacan que para un contenido de cobre de 20 % m/m la incorporación de magnesio en un 15 % m/m en la hidrocalcita, el aumento en la actividad catalítica estaría relacionado al aumento de los sitios básicos tipo Lewis atribuidos a la formación de MgO, en la superficie del catalizador, responsables de activar el enlace C=O en el ácido levulínico promoviendo la hidrogenación. Liu y colaboradores<sup>54</sup> reportaron que catalizadores de nanopartículas esféricas de níquel en esferas de carbón activado, con un elevado contenido de catalizador 22% en masa respecto al sustrato, presentaron un 100% de conversión y selectividad de AL hacia  $\gamma$ -valerolactona. Sin embargo, el catalizador sufrió desactivación, disminuyendo la conversión al 80% en el primer ciclo. Sun y colaboradores<sup>50</sup> estudiaron la obtención de 2-MTHF a partir de derivados

del ácido levulínico, en específico de GVL en catalizadores de cobre, cobalto y níquel, soportados en alúmina, y el efecto de la temperatura de calcinación entre 500°C y 900°C, destacando que el catalizador de cobre calcinado a 700°C presentó la mayor selectividad hacia el producto deseado. La disminución de la selectividad al aumentar la temperatura de calcinación se atribuyó a la disminución de los sitios ácidos del catalizador. Leandro y colaboradores<sup>49</sup> analizaron la influencia del soporte en la hidrogenación del ácido levulínico en catalizadores de Ru(5%) sobre SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, reportando una conversión sobre 90% con el catalizador de Ru(5%)/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. La escasa caracterización del catalizador no permitió correlacionar la elevada conversión (89%), y la actividad catalítica, en condiciones moderadas de reacción (100°C y 20 atm de H<sub>2</sub>). El catalizador presentó baja reciclabilidad, ya que en el segundo ciclo de reacción la conversión disminuyó a un 20%.

#### **1.4 Perovskitas.**

Las perovskitas son una familia de minerales del tipo ABO<sub>3</sub>, que pueden ser de origen natural o sintético, en que A y B pueden ser diversos cationes metálicos, lo que da una gran versatilidad a estos materiales, pudiendo

modificar sus propiedades de acuerdo a los cationes utilizados o al método de síntesis<sup>57, 58</sup>. La primera perovskita fue  $\text{CaTiO}_3$ , nombre atribuido en honor al mineralogista Lew A. Perowski. Por lo general, la estructura de las perovskitas es una red tridimensional de octaedros  $\text{BO}_6$  (Figura 1.6), donde los cationes  $\text{A}^{n+}$  están coordinados a los iones  $\text{O}^{2-}$ . Debido a la variedad de iones que pueden formar parte de la estructura del material, este tiene la facilidad de alterar su geometría mediante distorsiones de orientación en la red, o distorsiones internas de los octaedros.



**Figura 1.6.** Estructura de una perovskita tipo óxido  $\text{ABO}_3$ . (Fuente: R.A. Vargas y col.<sup>59</sup>).

Las perovskitas poseen diferentes aplicaciones las cuales son directa consecuencia de los elementos que forman su estructura. Las aplicaciones

más conocidas son magnéticas<sup>60, 61</sup>, conductor iónico<sup>62</sup>, catálisis<sup>63, 64</sup> y multifuncionales como magnéticas y ferroeléctricas<sup>65</sup>. Las perovskitas básicas con un catión alcalinotérreo en la posición A han mostrado actividad catalítica en reacciones de hidrogenación como la síntesis de amoníaco<sup>64</sup>, convirtiendo a este tipo de materiales como potenciales buenos catalizadores en la conversión catalítica del AL. Guo y colaboradores<sup>66</sup> realizaron un estudio extenso de las características ácido-base de perovskitas tipo  $ABO_3$ , en el sitio A: Sr y Ba y el sitio B: Zr, Ti, y analizaron la capacidad hidrogenante de estos materiales mediante la reacción de conversión del 2-propanol; obteniendo 2-propanona a partir de la etapa de hidrogenación y n-propano de la deshidratación. El estudio demostró que las características ácido-base están relacionadas con la cantidad de  $AO_x$  (basicidad) y  $BO_x$  (acidez) expuestos en la superficie. Se reportó que los sitios ácidos son de naturaleza débil y los básicos moderados fuertes, ambos tipo Lewis, y, que las perovskitas  $SrZrO_3$  y  $BaZrO_3$  presentan mayor cantidad de sitios básicos frente a  $SrTiO_3$  y  $BaTiO_3$ <sup>66</sup>. Debido a la escasa bibliografía en la conversión del ácido levulínico con catalizadores básicos, se propone que catalizadores soportados de Ru sobre perovskitas básicas del tipo  $SrZrO_3$  y  $BaZrO_3$ ,

serán activas en la conversión de ácido levulínico y selectivas hacia productos de mayor valor agregado.





## **CAPÍTULO SEGUNDO: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.**

## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE TRABAJO

### 2.1 Hipótesis.

Catalizadores metálicos de Ru impregnados en zirconatos básicos de estroncio y bario con estructura tipo perovskita ( $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$ ), serán catalizadores bifuncionales activos en la reacción de hidrogenación de AL hacia productos derivados de la  $\gamma$ -valerolactona.

### 2.2 Objetivo general.

Estudiar la conversión del ácido levulínico hacia productos derivados de la  $\gamma$ - valerolactona sobre catalizadores de Ru soportados en zirconatos básicos de estroncio y bario ( $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$ ) con estructura tipo perovskita

### 2.3 Objetivos específicos.

1. Implementar una ruta de síntesis efectiva para la obtención de zirconatos básicos de estroncio y bario ( $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$ ) con estructura tipo perovskita.
2. Sintetizar catalizadores Ru (2,0 átomos por  $\text{nm}^2$  de soporte) soportados en perovskitas de  $\text{BaZrO}_3$  y  $\text{SrZrO}_3$  (OE 1) y evaluar su actividad catalítica en la conversión de AL y selectividad hacia  $\gamma$ - valerolactona.

3. Estudiar el efecto de la temperatura en ambos catalizadores (O.E. 2) a fin de determinar parámetros cinéticos de la reacción, energías de activación aparentes, constantes de rapidez y orden de reacción.
4. Estudiar la relación con la presión de hidrógeno, la solubilidad de hidrógeno y su influencia en la actividad catalítica del catalizador más activo.
5. Realizar estudios de reciclos para el catalizador más activo (OE 3) en la conversión de AL.
6. Proponer un esquema de reacción para los productos obtenidos a partir de la conversión de AL sobre las perovskitas estudiadas.







## **CAPÍTULO TERCERO: METODOLOGÍA.**

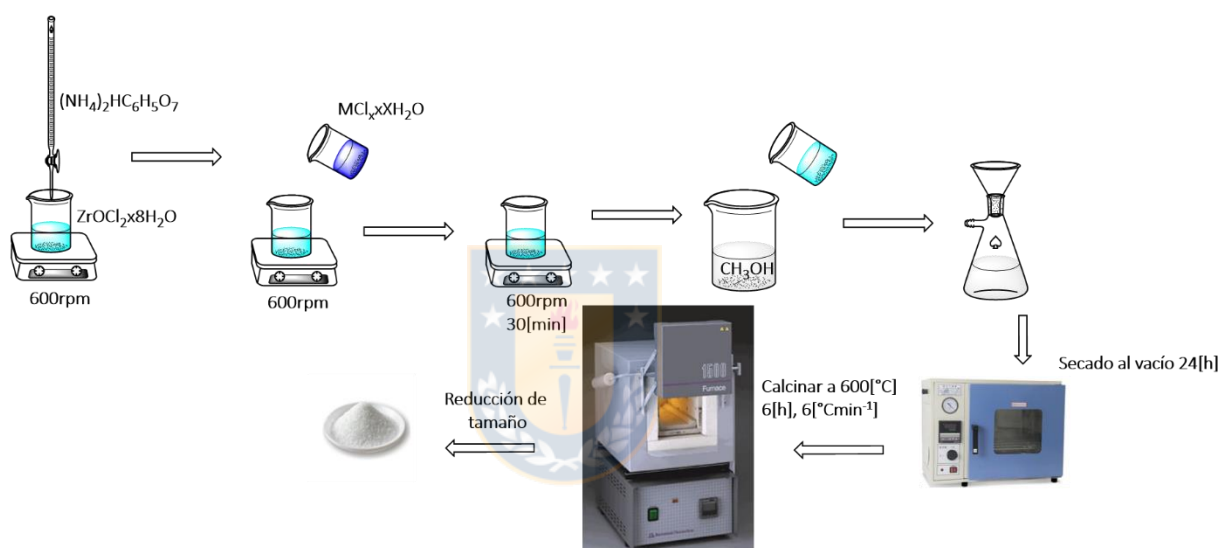
### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Síntesis

##### 3.1.1 Síntesis de los soportes SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub>

Para la síntesis de los soportes se emplearon los reactivos, oxiclورو de zirconio octahidratado (ZrOCl<sub>2</sub>•8H<sub>2</sub>O, CAS: 13520-92-8) cloruro de bario dihidratado (BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O CAS: 10326-27-9), cloruro de estroncio hexahidratado (SrCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, CAS: 10025-70-4), calidad PA, provistos por MERCK y citrato de amonio di-básico (CAS: 3012-65-05), calidad PA, provisto por Sigma-Aldrich. El esquema de síntesis se muestra en la Figura 3.1. De acuerdo a la literatura se revisaron diferentes trabajos para proponer la siguiente ruta de síntesis<sup>64, 67</sup>. Por separado se prepararon disoluciones acuosas equimolares de oxiclورو de zirconio, citrato de amonio y sal del metal, cloruro de bario o estroncio. En agitación constante 600 rpm, se añadió a goteo constante y lento la disolución de citrato de amonio sobre la disolución de oxiclورو de zirconio. Una vez añadida toda la disolución se agregó rápidamente la disolución de la sal del metal y se mantiene la agitación por 0,5 h. Posteriormente la solución es vertida sobre 500 mL de metanol, y debido al cambio de polaridad de

la mezcla, precipita un sólido blanco, que es separado por filtración y lavado con cinco porciones de 50 mL y una final de 250 mL de metanol. A continuación, el sólido obtenido, se seca al vacío por 24 h y se calcina a 600 °C por 6 h ( $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), para obtener los soportes  $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$ . Finalmente, estos son tamizados hasta un tamaño de malla de 100 micras.

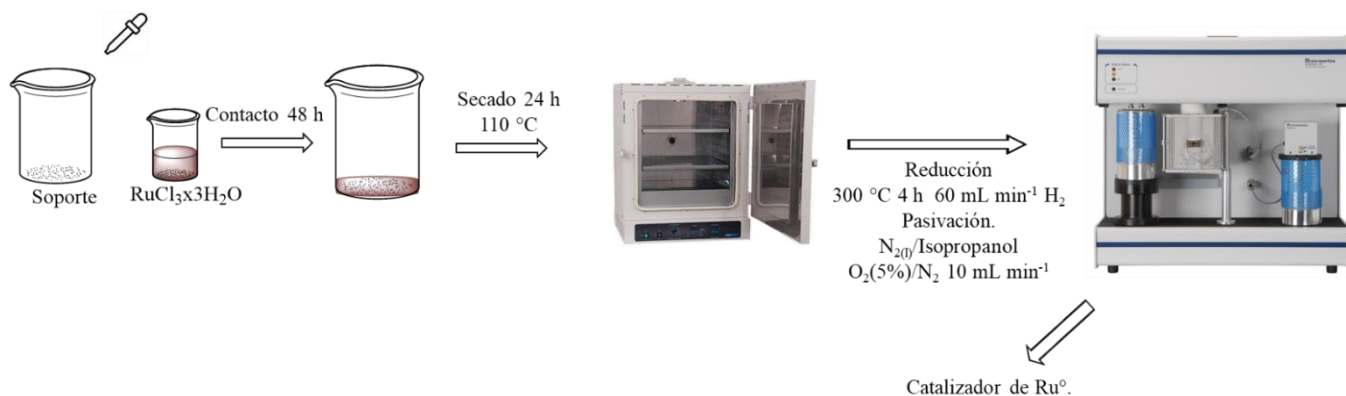


**Figura 3.1.** Esquema de síntesis de los soportes  $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$ . (Elaboración propia), Donde  $\text{MCl}_2$   $\text{BaCl}_2$  o  $\text{SrCl}_2$

### 3.1.2 Síntesis de los catalizadores $\text{Ru/SrZrO}_3$ y $\text{Ru/BaZrO}_3$

Se utilizó como fuente de rutenio cloruro de rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  CAS: 14898-67-0), calidad PA provisto por Merck. Para determinar la fórmula exacta de la sal precursora y con esto su masa molar, se realizó un análisis termogravimétrico, determinando la fórmula  $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y además la temperatura de descomposición de la sal para la obtención del óxido de

rutenio (Anexo 1). Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación incipiente<sup>68, 69</sup> que considera un volumen de solvente determinado por el volumen de poro del material y cuyo esquema se muestra en la Figura 3.2. Se determinó la cantidad de sal precursora para una carga de rutenio de 2,0 átomos de rutenio nm<sup>-2</sup> de soporte. Para esto se disuelve la cantidad determinada de sal de rutenio en el volumen de agua calculado por el volumen de poro del soporte, luego esta disolución se añade gota a gota sobre el soporte, se deja en contacto, macerando por 48 h, secado por 24 h a 110 °C, luego calcinado a 520°C por 1,5 h (5 °C min<sup>-1</sup>). El material oxidado es activado por reducción a la temperatura obtenida del análisis de RTP-H<sub>2</sub> por 4 h y posteriormente pasivado bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/N<sub>2</sub> 5 mL min<sup>-1</sup> a temperatura de baño N<sub>2(l)</sub>/alcohol isopropílico, obteniendo así los catalizadores Ru/BaZrO<sub>3</sub> y Ru/SrZrO<sub>3</sub>. La Tabla 3.1 muestra los materiales sintetizados.



**Figura 3.2.** Preparación de los catalizadores. (Elaboración Propia).

**Tabla 3.1.** Materiales preparados de acuerdo con los objetivos específicos.

Objetivo específico 1	Objetivo específico 2
SrZrO <sub>3</sub>	Ru <sup>0</sup> /SrZrO <sub>3</sub>
BaZrO <sub>3</sub>	Ru <sup>0</sup> /BaZrO <sub>3</sub>

## 3.2 Caracterización

### 3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para determinar el grado de hidratación de la sal de rutenio y su temperatura de descomposición para la formación del óxido de rutenio(IV) se realizó un termograma en una balanza TGA/SDTA 851, Mettler Toledo, con 30 mg de la sal precursora, desde temperatura ambiente hasta 850 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Los datos recolectados fueron graficados en función de masa de muestra versus temperatura y en función de la pérdida de masa y los datos bibliográficos, mediante cálculos estequiométricos se

determinó el agua de hidratación de la sal y la formación del óxido de rutenio(IV). Se llevaron a cabo análisis de termogravimetría para los catalizadores Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> para analizar el grado de carbonatación de los catalizadores, primero la muestra fue llevada de 25-1000 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) en flujo de He<sub>(g)</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>) debido a que es un gas inerte, para analizar la descomposición de los carbonatos presentes, luego fue llevada nuevamente de 25-1000 °C (10 °C min<sup>-1</sup>), y determinar la formación de carbonatos en superficie.



### **3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)**

Esta técnica es utilizada para identificar fases cristalinas y determinar tamaño de cristal. Los difractogramas se realizaron en un difractómetro de rayos X Bruker, modelo D4 Endeavor, por el método de polvo. La caracterización por DRX se realizó en el Centro de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.. Las condiciones fueron: barrido normal a temperatura ambiente, con rango de  $2\theta$  de 10 a 90° a una velocidad de 0,02° por 0,3 s utilizando la radiación K $\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,512 \text{ \AA}$ ) operado a 40 kV y 20 mA. A partir de los difractogramas utilizando el programa: *Match!* con

acceso a la biblioteca libre *Crystal Open Database COD* se identificaron las estructuras cristalinas presentes en los soportes y en los catalizadores.

### **3.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C.**

Las isotermas de adsorción de N<sub>2(g)</sub> permiten determinar la superficie específica y porosidad, se realizaron en un equipo automático Micromeritics TRISTAR II 3020 utilizando N<sub>2(g)</sub> como adsorbato y una cantidad de 0,1 g del material. El procedimiento consiste en desgasificar la muestra en ambiente de N<sub>2(g)</sub> a 120 °C por 2 h, con el fin de limpiar la superficie interna de cada sólido. Durante la adsorción, el porta muestra se encuentra sumergido en un baño de N<sub>2(l)</sub> a -196 °C, y se mide la cantidad de gas adsorbido de la muestra en función de la presión de equilibrio. Con la cantidad de gas adsorbido para formar una monocapa y el área que ocupa una molécula adsorbida se puede calcular la superficie específica, utilizando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET)<sup>70</sup>, el cual considera el llenado de los poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato, debido a que la superficie del sólido puede tener heterogeneidad superficial. Con la ecuación de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK)<sup>71</sup> se calcula el volumen de microporos (V<sub>0</sub>),

y el volumen de mesoporos  $V_m$  se calculó por la diferencia entre el volumen de microporo y el volumen de poro.

### **3.2.4 Reducción térmica programada de hidrógeno (RTP-H<sub>2</sub>).**

Mediante esta técnica se estudió la temperatura de reducción del precursor de óxido de Ru(IV) mediante el contacto con un gas reductor (H<sub>2(g)</sub>) en un gradiente de temperatura. Los análisis de RTP-H<sub>2</sub> se llevaron a cabo en un equipo MICROMERITICS Autochem II, en un reactor de cuarzo con una masa de muestra de aproximadamente 0,100 g, bajo un flujo de mezcla reductora H<sub>2(g)</sub>(10%)/Ar<sub>(g)</sub> a un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> desde 25 °C hasta 1000 °C, el agua producida durante la reacción de reducción es condensada en una trampa que se encuentra al final del reactor, la cual se encuentra sumergida en un baño de agua/hielo-sal a -12 °C. Con los datos recolectados se elaboran gráficas de consumo de H<sub>2</sub> normalizado por g de rutenio, unidades arbitrarias por gramo (u.a. g<sup>-1</sup>), en función de la temperatura.



### 3.2.5 Quimisorción de hidrógeno.

Los análisis de quimisorción permiten conocer la superficie metálica, la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas. Los análisis se realizaron con una masa de muestra de aproximadamente 0.500 g, la que fue previamente secada por 12 h a 110 °C, dispuesta en un reactor de cuarzo. El análisis se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2020, mediante el método de la doble isoterma. En la primera isoterma el catalizador adsorbe gas de forma física y química, y en la segunda isoterma solo adsorbe de forma física, lo que permite por una simple diferencia obtener la cantidad de gas quimisorbido. En el equipo se realiza previamente una reducción *in-situ* de la muestra a la temperatura determinada por los análisis de H<sub>2</sub>-RTP por 4 h bajo flujo de H<sub>2(g)</sub> de 60 mL min<sup>-1</sup> a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, luego se desgasificó realizando un vacío a la temperatura de reducción, posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente. Los datos recolectados por el equipo son cantidad de gas adsorbido (μmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> catalizador) en función de la presión del gas (mmHg). Para la obtención de la cantidad de H<sub>2(g)</sub> quimisorbido se utilizó la técnica volumétrica y el modelo de Langmuir<sup>72</sup> para la obtención de la dispersión metálica, y la superficie

metálica y el diámetro medio ( $d_m$ ) de las partículas del metal, utilizando el modelo de partícula cúbica<sup>73-75</sup>, detalle de los cálculos en el Anexo 2.

**Tabla 3.2.** Datos bibliográficos para el rutenio.

Metal	$\sigma$ nm <sup>2</sup>	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	M g mol <sup>-1</sup>	Factor Estequiométrico <sup>73, 76</sup> quimisorción H.:Ru
Ru	0,1320	12,45	101,7	1

### 3.2.6 Desorción térmica programada de amoniaco (DTP-NH<sub>3</sub>).

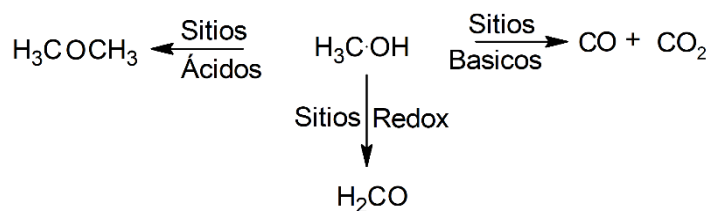
La desorción a temperatura programada de amoniaco se utilizó para la determinación de la fuerza ácida de los sólidos, empleando el NH<sub>3(g)</sub> como una molécula sonda que establece una interacción con la superficie del soporte o catalizador, atribuido a la basicidad de NH<sub>3(g)</sub>. Las mediciones de la desorción de NH<sub>3(g)</sub> se determinaron en un equipo Micromeritics 2900 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Previo a las mediciones, 50 mg de la muestra secada a 110 °C por 12 h se introdujo en un reactor de cuarzo y fue pretratado en un flujo de He<sub>(g)</sub> a 250°C por 0,5 h. Las muestras se enfriaron a 42 °C y luego se saturaron con NH<sub>3(g)</sub> a un flujo de 10 mL min<sup>-1</sup> durante 0,6 h. La muestra saturada se purgó con Ar a un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> a 75 °C con el fin de eliminar el NH<sub>3(g)</sub> fisisorbido.

Posteriormente, se realizó el DTP-NH<sub>3</sub> a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> elevando la temperatura hasta 700 °C a un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>. La cantidad de NH<sub>3(g)</sub> desorbido por gramo de catalizador se calculó a partir de áreas calibradas medias y áreas analíticas de DTP de amoníaco respectivamente. La cantidad total de moles de amoniaco desorbidos se obtuvo mediante el área analítica de DTP-NH<sub>3</sub> normalizadas por masa de catalizador. Dependiendo del intervalo de temperatura a la que aparece la señal de desorción; se clasifica la fuerza de los sitios como débiles entre 0-300°C, moderados entre 300-500 °C y fuertes a >500 °C<sup>77</sup>.

### **3.2.7 Reacción a temperatura programada de metanol ReTP MeOH.**

Esta técnica se basa en la reacción del metanol con los distintos tipos de sitios superficiales de los soportes y de los catalizadores en un determinado rango de temperatura. Dependiendo del producto obtenido se puede clasificar el sitio como ácido, básico o redox. En los sitios ácidos se produce formación de dimetiléter (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, DME), en los sitios básicos dióxido y monóxido de carbono (CO<sub>2</sub> y CO), y en los sitios redox formación de formaldehído (CH<sub>2</sub>O)<sup>78, 79</sup> tal como se muestra en la Figura 3.3. Una cantidad de aproximadamente 50 mg de muestra, fueron pretratados bajo un flujo de He<sub>(g)</sub>

(50 mL min<sup>-1</sup>) hasta 300°C con una rampa de 10°C min<sup>-1</sup>, por 1 h. Para la adsorción de metanol en la superficie, se saturó con metanol (Merck) con un flujo de He<sub>(g)</sub> a un flujo de 60 mL min<sup>-1</sup> a temperatura ambiente por 0,5 h. Posteriormente se realizó una purga con un He hasta estabilización de la línea base, para luego iniciar la reacción a temperatura programada. Los productos de la reacción se analizaron por un espectrofotómetro de masa acoplado al equipo, siguiendo los siguientes fragmentos m/z= 2 (H<sub>2</sub>), 16 (CH<sub>4</sub>), 28 (CO), 29 (CH<sub>2</sub>O), 31 (CH<sub>3</sub>OH), 44 (CO<sub>2</sub>) y 45 (DME). También se siguen otros fragmentos secundarios para verificar la presencia de formaldehído m/z= 30 (CH<sub>2</sub>O), el cual por lo general es de menor intensidad que m/z=29 (CHO<sup>+</sup>). Los análisis de Re-TP MeOH, se realizaron en colaboración con el laboratorio de materiales catalíticos de la Facultad de Ingeniería en la Pontificia Universidad Católica de Chile en colaboración con el Dr. Néstor Escalona.



**Figura 3.3.** Productos obtenidos en Re-TP MeOH (fuente: Mohit y col.<sup>79</sup>).

De forma cualitativa se comparó la cantidad de sitios de los catalizadores y soportes en función de la intensidad del pico y su área relativa, y la fuerza de los sitios se establece según la temperatura a la que aparecen.

### **3.3 Evaluación catalítica**

Los catalizadores fueron evaluados en la conversión catalítica del ácido levulínico (AL) llevada a cabo en un reactor Batch, modelo Parr® 4848, en condiciones optimizadas para asegurar la ausencia de control difusional<sup>80</sup>. La reacción se realizó en fase líquida, empleando 1,4-dioxano como solvente, a 250 °C y presión de 50 bar de H<sub>2(g)</sub>, bajo agitación mecánica de 700 rpm. Para cada prueba catalítica se utilizó 80 mL de 1,4-dioxano, 250 mg de catalizador y AL 0,460 mol L<sup>-1</sup>. Se añadió 0,7 mL de hexadecano como estándar interno, y se tomaron muestras periódicas a lo largo de la reacción. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer, Clarus 400 autosampler, equipado con una columna CPSIL 5B. Los productos de la reacción fueron analizados en un GC Perkin Elmer 680 acoplado a un espectrómetro de masas, equipado con una columna Nukol. La rapidez inicial de reacción fue

calculada mediante la pendiente de la parte recta de la curva conversión en función del tiempo de acuerdo con la Ecuación 1.

$$r_0 = \frac{b * n}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$r_0$ : rapidez inicial en mol ácido levulínico sobre gramo de catalizador y tiempo mol  $\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

$b$ : pendiente del gráfico conversión versus tiempo.

$m$ : masa de catalizador empleada g.

$n$ : la concentración de ácido levulínico empleada mol  $\text{L}^{-1}$

La selectividad hacia los productos obtenidos fue calculada mediante la Ecuación 2, al 100% de conversión.

$$S\% = \frac{X_i}{X_T} * 100\% \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

$X_i$ : fracción de producto  $i$ .

$X_T$ : suma de productos totales.

La frecuencia del número de recambio (TOF  $\text{s}^{-1}$ ) se calculó de acuerdo a la Ecuación 3<sup>47</sup>.

$$\text{TOF} = \frac{r_{0\text{Ru}}}{D} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$r_{0\text{Ru}}$ : rapidez inicial en unidades de mol LA molRu $^{-1} \text{s}^{-1}$ , se puede obtener de la ecuación 1, dividiendo por los moles de Ru superficiales obtenidos por quimisorción.

$D$ : dispersión obtenida de acuerdo con la Ecuación 4<sup>47</sup>.

$$D = \frac{5 * V_{Ru}}{a_{Ru} * d_{Ru}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

$V_{Ru}$ : volumen de un átomo de Ru  $0,01365 \text{ nm}^3$ .

$a_{Ru}$ : área de un átomo de Ru  $0,0635 \text{ nm}^2$ .

$d_{Ru}$ : diámetro medio de particular obtenido mediante quimisorción de hidrógeno nm.

### 3.4 Estudio Cinético.

Con el fin de determinar parámetros cinéticos se llevaron a cabo mediciones de actividad catalítica para ambos catalizadores Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> a cinco diferentes temperaturas 150, 175, 200, 225 y 250 °C. Los datos cinética obtenida se ajustó a un modelo de pseudo primer orden de reacción de acuerdo con lo reportado previamente<sup>45, 54, 81</sup>. Para la determinación de las pseudo constantes de rapidez se utilizaron los cinco primeros puntos de la curva (Anexo 3) y la energía de activación aparente se calculó ajustando mediante el método grafico de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 5).

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln(A) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

k: pseudo constante de rapidez.

$E_a$ : energía de activación aparente  $\text{J mol}^{-1}$ .

R: constante  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

T: temperatura absoluta K.

### 3.5 Solubilidad de hidrógeno.

Los cálculos teóricos de la solubilidad de hidrógeno a diferentes presiones fueron llevados a cabo por el Dr. Roberto Canales de la Pontificia Universidad Católica de Chile. La solubilidad de hidrógeno en la solución de ácido levulínico en 1,4-dioxano fue estimada mediante PC-SAFT<sup>82, 83</sup> usando los parámetros reportados en la Tabla 3.3. Se obtuvieron los parámetros de componentes puros para PC-SAFT para el hidrógeno desde Aspen Plus<sup>®</sup> v10, para el ácido levulínico de desde Altuntepe y col.<sup>84</sup> y para el 1,4-dioxano de un trabajo previo del Dr. Canales<sup>85</sup>. El parámetro de interacción binaria ( $k_{ij}$ ) también fue ajustado en un trabajo previo del Dr. Canales<sup>85</sup> de la data del equilibrio líquido vapor H<sub>2</sub>/1,4-dioxano se tiene un valor de  $k_{ij}=-0,13471$ . El valor del parámetro de interacción binaria para los otros sistemas binarios H<sub>2</sub>/ácido levulínico y ácido levulínico/1,4-dioxano se mantuvo en cero dado que no se encontró data al respecto.



**Tabla 3.3.** Parámetros de componentes puros PC-SAFT, usados en los cálculos: número de segmentos ( $m$ ), diámetro de segmentos ( $\sigma$ ), energía de dispersión ( $\varepsilon/k$ ), volumen de asociación ( $\kappa^{AiBi}$ ) y la energía de asociación ( $\varepsilon^{AiBi}/k$ )

	Hidrógeno	Ácido Levulínico	1,4-Dioxano
$m$	0.8285	2.0311	2.9993
$\sigma(\text{\AA})$	2.9729	4.1241	3.3619
$\varepsilon/k$ (K)	12.530	266.495	274.743
$\kappa^{AiBi}$	0	0.0171	0
$\varepsilon^{AiBi}/k$	0	4578.37	0
Ref.	86	84	85



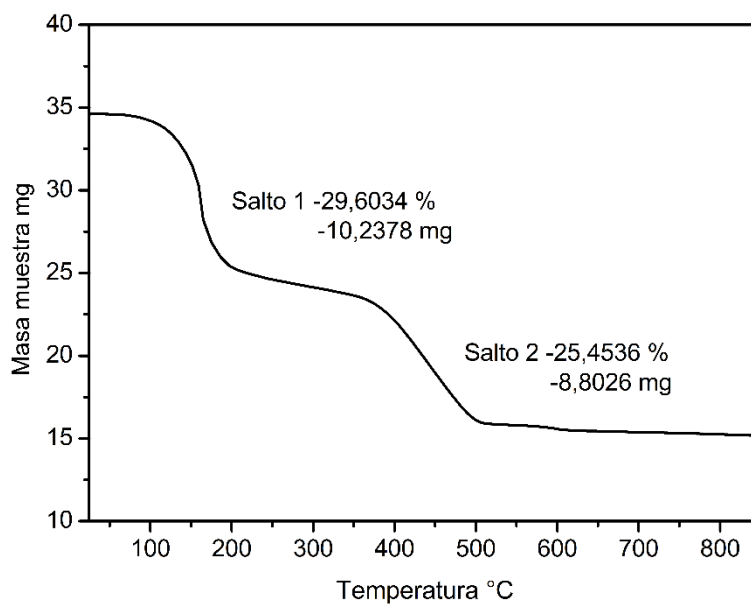
**CAPÍTULO CUARTO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 4.1 se muestra el termograma para el precursor de  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  utilizado en que se observan dos pérdidas de masa, que corresponden a pérdida de agua de 10,2378 mg y a la descomposición del  $\text{RuCl}_3$  de 24,4536 mg. Los cálculos estequiométricos (Anexo 1) permiten determinar la hidratación del cloruro de rutenio, de fórmula  $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . De la Figura 4.1 se determinó la temperatura de calcinación a 500 °C para obtener el óxido de rutenio(IV) ( $\text{RuO}_2$ ).

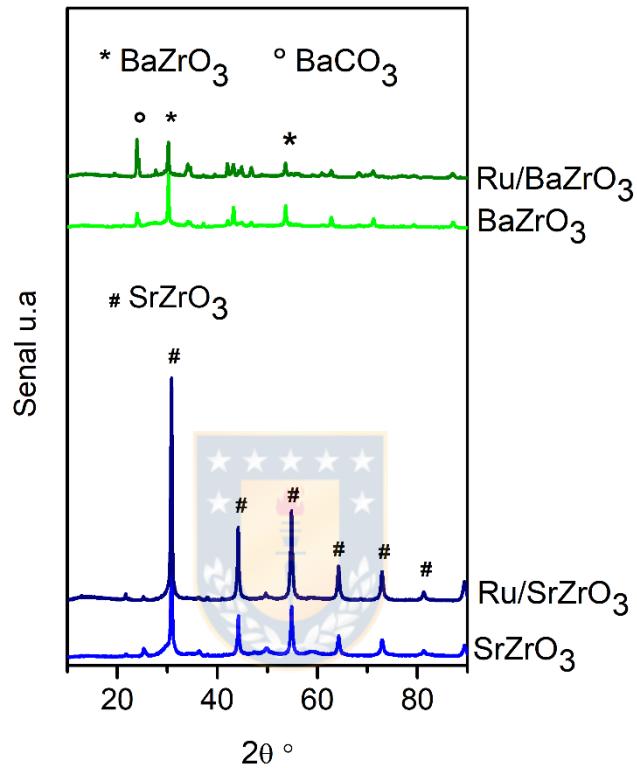


**Figura 4.1.** Termograma para el precursor de  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  utilizado.

## 4.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.2 se muestran los difractogramas SrZrO<sub>3</sub>, Ru/SrZrO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, Ru/BaZrO<sub>3</sub>. Se observan picos de difracción bien definidos que indican la presencia de materiales cristalinos. Para SrZrO<sub>3</sub> los picos de difracción a  $2\theta = 30^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 62^\circ, 72^\circ$  (COD: 96-152-8399), coinciden con una estructura perovskita sin formación de otras fases segregadas<sup>87</sup>, y para el BaZrO<sub>3</sub> los picos de difracción a  $2\theta = 30^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 62^\circ, 72^\circ$  (COD:96-153-8370), corresponden a una estructura tipo perovskita y el ángulo a  $2\theta = 24^\circ$  a BaCO<sub>3</sub> (COD: 96-900-0229) que aparece como fase segregada<sup>64</sup>. Este resultado concuerda con lo reportado a una temperatura de calcinación de 600 °C, y que solo a una temperatura de calcinación mayor que 1200 °C se obtiene una estructura cristalina limpia<sup>88</sup>. La presencia de BaCO<sub>3</sub> se explica debido a que su formación ocurre de forma natural en un ambiente no controlado<sup>63, 88</sup>, por lo que se puede formar fácilmente en el lapso de tiempo entre que es sacado de la estufa y sometido al análisis de DRX. Para el catalizador de Ru/SrZrO<sub>3</sub> no se observan mayores diferencias luego de la impregnación del rutenio debido al bajo porcentaje en rutenio impregnado de 1,01%, y para el catalizador Ru/BaZrO<sub>3</sub> se observan cambios en la estructura, un aumento en

la intensidad del peak a  $2\theta = 24^\circ$  asociada a una mayor contribución de la fase  $\text{BaCO}_3$  en la superficie del material.



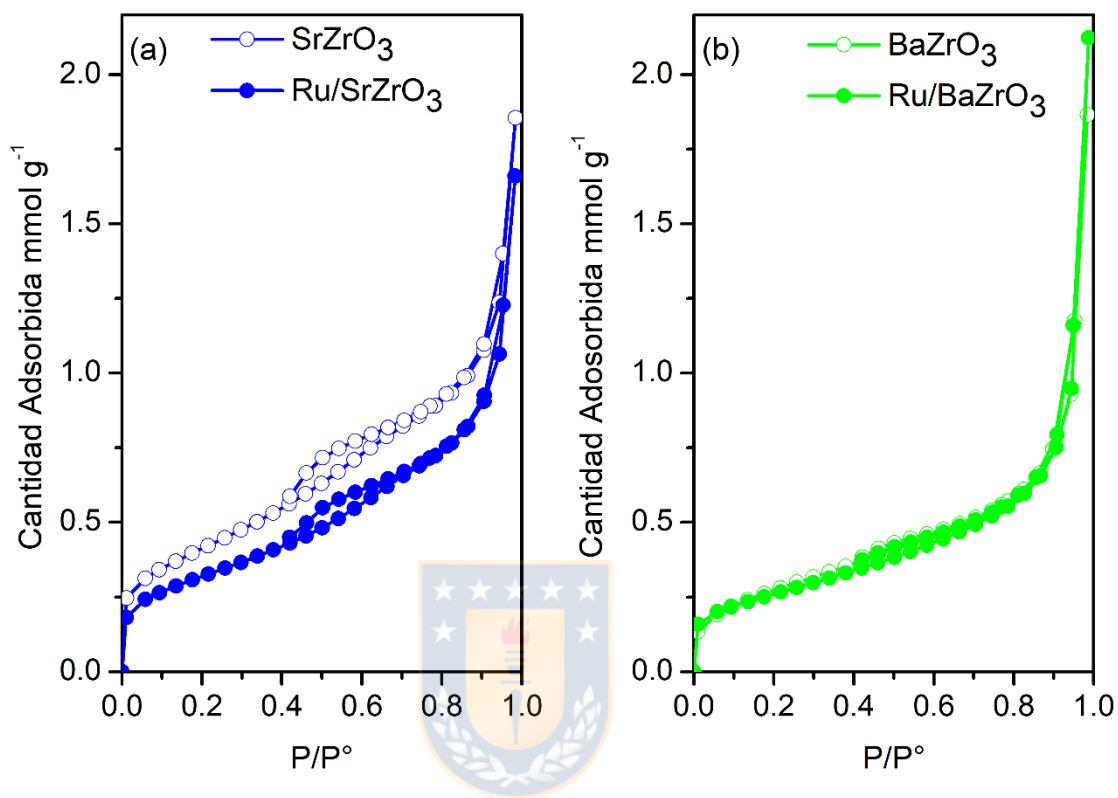
**Figura 4.2.** Difractogramas de  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{Ru/SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  y  $\text{Ru/BaZrO}_3$ . (Elaboración Propia)

### 4.3 Adsorción – desorción de $\text{N}_{2(g)}$ a $-196^\circ\text{C}$ .

En la Figura 4.3 se muestran las isothermas de fisisorción de  $\text{N}_{2(g)}$  a  $-196^\circ\text{C}$  para  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{Ru/SrZrO}_3$  y  $\text{Ru/BaZrO}_3$ . Se observa que los materiales poseen características de porosidad similares, clasificadas como isothermas del tipo II, características de sólidos no porosos con un ciclo de histéresis tipo

H3<sup>89</sup>. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de superficie específica, que indica una ligera disminución para el SrZrO<sub>3</sub> con la impregnación de rutenio desde 33 a 26 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Para el caso de BaZrO<sub>3</sub> no se observa cambio en la superficie específica. Los valores de superficie específica obtenidos son superiores en comparación con los comúnmente reportados para este tipo de perovskitas entre 2-10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para BaZrO<sub>3</sub><sup>64, 67</sup>, y SrZrO<sub>3</sub> con valores de 2,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sup>67</sup>. En relación al volumen de poro la disminución observada luego de la incorporación del metal se puede atribuir al bloqueo parcial de los poros en la superficie del material por la impregnación del rutenio<sup>90</sup>.





**Figura 4.3.** Isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C para (○) SrZrO<sub>3</sub>, (●) Ru/SrZrO<sub>3</sub>, (○) BaZrO<sub>3</sub> y (●) Ru/ BaZrO<sub>3</sub>. (Elaboración propia)

**Tabla 4.1.** Propiedades texturales de los materiales calculados a partir de las isothermas de N<sub>2</sub> a -196°C.

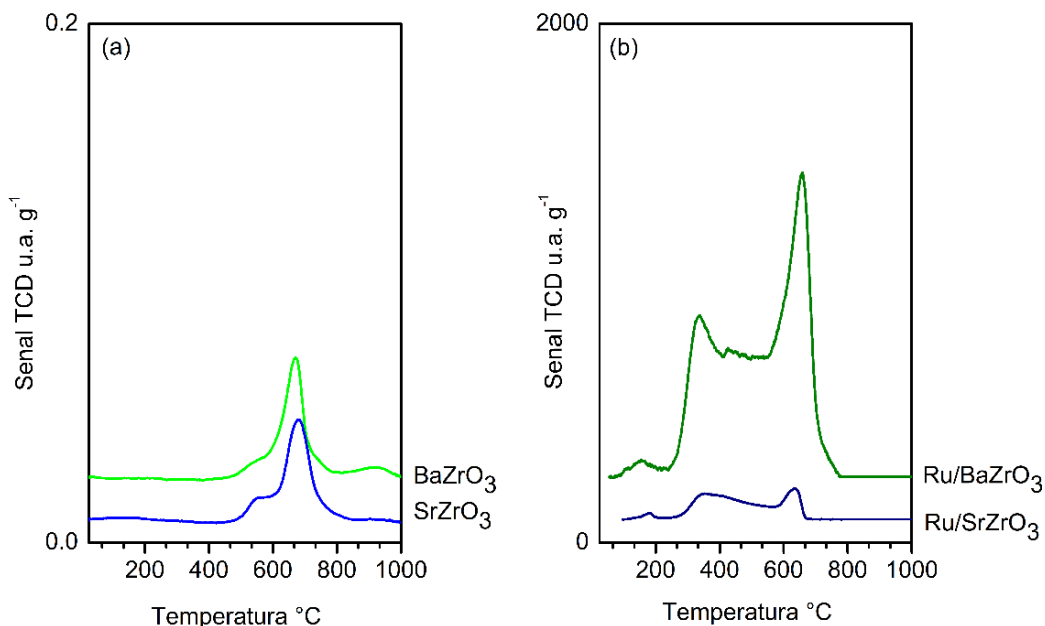
	$S_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$V_P$ $cm^3 (STP)$
SrZrO <sub>3</sub>	33	0,33
Ru/SrZrO <sub>3</sub>	26	0,03
BaZrO <sub>3</sub>	22	0,33
Ru/BaZrO <sub>3</sub>	21	0,03

#### 4.4 Reducción térmica programada de H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>).

Debido a la notable diferencia en la reducibilidad de los soportes con relación a los catalizadores de rutenio, en la Figura 4.4(a) se muestran los perfiles de RTP-H<sub>2</sub> para los soportes SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub> (escala 0 hasta 0.2 u.a.) y en la Figura 4.4(b) para los catalizadores Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> (escala 0 a 2000 u.a.). Los soportes SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub> solo muestran un pico de reducción a 700 °C y un hombro a aproximadamente 550 °C. El pico centrado a los 700 °C para SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub> se atribuye a la destrucción de la estructura cristalina de la perovskita<sup>64</sup>, y el hombro cercano a 550 °C de acuerdo a lo reportado por Onrubia-Calvo y colaboradores<sup>91</sup> a la reducción de las especies superficiales de SrO<sub>x</sub> y BaO<sub>x</sub>. Para los catalizadores Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> los perfiles de reducción (Figura 4.4(b)), muestran grandes diferencias. En el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> se tiene un primer pico de reducción cercano a los 160 °C de menor intensidad que se atribuye a la reducción de especies de RuCl<sub>3</sub> remanentes en el sistema<sup>49, 92</sup>, y el pico de reducción que comienza a los 300 °C a la reducción de las especies de óxido de rutenio a Ru<sup>0</sup><sup>64, 93</sup>. La forma alargada de este pico de reducción que comienza cercano a los 300 °C y se extiende hasta los 500 °C indica una fuerte interacción entre el metal y el soporte, debido a la parcial incorporación del metal en la estructura cristalina



de la perovskita<sup>94</sup> responsable de la mayor reducción de la especie metálica en una distribución homogénea de tamaño y distribución. De acuerdo a lo reportado por Xiao<sup>30</sup> la presencia de especies oxigenadas en la superficie, en este caso SrO<sub>x</sub> también contribuye a la estabilización de partículas metálicas. Para el catalizador Ru/BaZrO<sub>3</sub> se observan picos de reducción de mayor intensidad, el primero alrededor de los 350°C, atribuido a la reducción de las especies de RuO<sub>x</sub> a Ru<sup>0</sup><sup>49, 95</sup>, ligeramente mayor a la temperatura reportada, sugiriendo una mayor interacción metal-soporte<sup>47, 49</sup>. La segunda etapa de reducción, de gran intensidad se observa a 700 °C atribuida a la reducción y/o descomposición de las especies de BaCO<sub>3</sub> presentes en la superficie del material<sup>96</sup> previamente detectadas por DRX y TGA. Lamentablemente esta condición genera un enmascaramiento de los picos de reducción del rutenio y la reducción de la estructura de la perovskita.

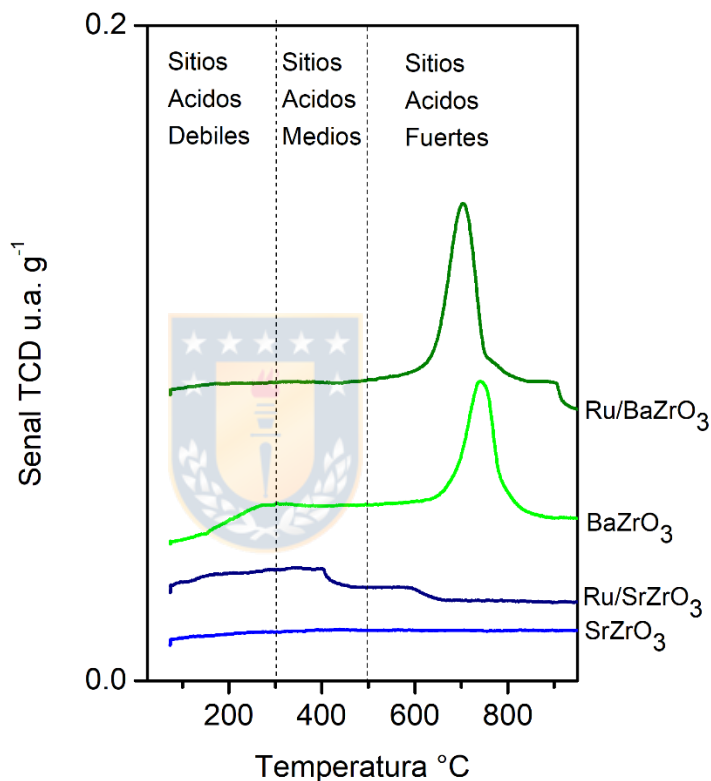


**Figura 4.4.** Perfiles de RTP-H<sub>2</sub> para (a) SrZrO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> y (b) Ru/SrZrO<sub>3</sub>, Ru/ BaZrO<sub>3</sub>. (Elaboración propia).

#### 4.5 Desorción térmica programada de NH<sub>3</sub>.

Los perfiles de desorción de NH<sub>3(g)</sub> se muestran en la Figura 4.5. Para SrZrO<sub>3</sub> no se observa ninguna señal, lo que indica la ausencia de sitios ácidos. El catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> muestra una pequeña señal en la zona de los sitios ácidos medios aproximadamente a 400 °C que se atribuye a la presencia de especies remanentes de RuCl<sub>3</sub> que confieren acidez al material<sup>29</sup>. Por otro lado, el soporte BaZrO<sub>3</sub> y el catalizador Ru/BaZrO<sub>3</sub> muestran una señal de gran intensidad en la zona de los sitios ácidos fuertes a aproximadamente 700 °C, que se correlaciona con la naturaleza básica de las perovskitas de metales del

grupo 2, con presencia de carbonato de bario y escasa o nula presencia de sitios del tipo ácido<sup>64,67</sup>. Esta técnica solo permite diferencias en la fuerza del sitio ácido y no la naturaleza, es decir si son tipo Brønsted o Lewis.



**Figura 4.5.** Perfil de desorción de amoníaco, para SrZrO<sub>3</sub>, Ru/SrZrO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub>. (Elaboración propia).

Para una mejor comprensión del grado de carbonatación, a los catalizadores reducidos y pasivados se les realizaron termogramas que se muestran en la Figura S.1 Para Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub>. La curva bajo el flujo de He<sub>(g)</sub> se

clasifica como del tipo II<sup>97</sup> que muestra desorción de especies superficiales adsorbidas. El cambio de pendiente a 650 °C, la misma temperatura que se observa en los análisis de RTP-H<sub>2</sub>, DTP-NH<sub>3</sub>, indica descomposición superficial de SrCO<sub>3(s)</sub> en CO<sub>2(g)</sub> y SrO<sub>(s)</sub> para Ru/SrZrO<sub>3</sub> y, para Ru/BaZrO<sub>3</sub> la descomposición de BaCO<sub>3(s)</sub> en CO<sub>2(g)</sub> y BaO<sub>(s)</sub><sup>91</sup>. Al analizar la pérdida de masa como función de la carbonatación superficial, se encuentra que Ru/SrZrO<sub>3</sub> pierde un 9% de masa asociada a la presencia de SrCO<sub>3(s)</sub> y para Ru/BaZrO<sub>3</sub> un 39% asociada a la presencia de BaCO<sub>3(s)</sub>.



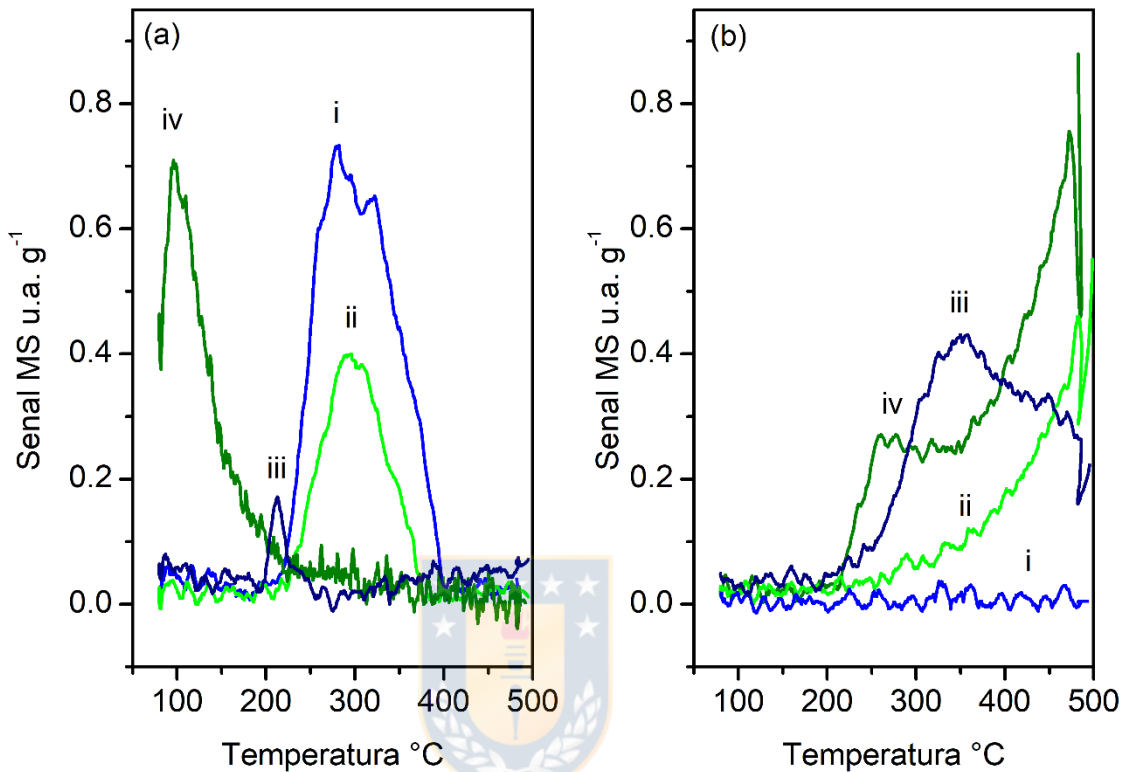
#### **4.6 Reacción a temperatura programada de metanol.**

Las Figuras 4.6 (a) y 4.6 (b) muestran para los soportes calcinados SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub> y los catalizadores reducidos y pasivados Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> la evolución de CO<sub>(g)</sub> (Fig. 4.6 a) y CO<sub>2(g)</sub> (Fig. 4.6 b) correspondientes a los sitios básicos. Se debe mencionar que en ninguno de los materiales se detectó la presencia de sitios ácidos asociados a dimetil éter, o formaldehído para sitios redox (Figura S2). Para SrZrO<sub>3</sub> se observa una gran señal atribuida a la formación de CO<sub>(g)</sub> (Figura 4.6 (a)) centrada a 300 °C, indicado una gran cantidad de sitios básicos, por otro lado, no se observa ninguna señal

atribuible a  $\text{CO}_{2(g)}$  (Figura 4.6 (b)), lo que indicaría la presencia de sitios básicos de características similares. Para  $\text{BaZrO}_3$  se observa una señal de menor intensidad atribuible a la evolución de  $\text{CO}_{(g)}$  (Figura 4.6 (a)) a la misma temperatura que la señal para  $\text{SrZrO}_3$  lo que indica una fuerza similar de los sitios ácidos<sup>79</sup>, y en la Figura 4.6 (b) una señal alrededor de los 250 °C atribuida a la descomposición de los carbonatos superficiales del sólido, detectados por DRX (Figura 4.2) que continua creciendo con la temperatura. Para el caso de los catalizadores, el catalizador  $\text{Ru/SrZrO}_3$  muestra una señal leve atribuida a la formación de  $\text{CO}_{(g)}$  (Figura 4.6 (a)) centrada a 200 °C, y una señal intensa y ancha correspondiente a la formación de  $\text{CO}_{2(g)}$  (Figura 4.6 (b)) centrada a 350 °C. Para  $\text{Ru/BaZrO}_3$  se observa una señal intensa a los 100 °C atribuida a la formación de  $\text{CO}_{(g)}$  (Figura 4.6 (a)) indicando una gran fuerza de los sitios<sup>79</sup> y una señal correspondiente a la formación de  $\text{CO}_{2(g)}$  (Figura 4.6 (b)) a 250 °C una señal que continua incrementando su intensidad a medida que aumenta la temperatura, atribuida a la descomposición de los carbonatos superficiales. La disminución en la señal de evolución de  $\text{CO}_{(g)}$  en  $\text{Ru/SrZrO}_3$  comparado con  $\text{SrZrO}_3$  (Figura 4.6 (a)), y un desplazamiento a mayor temperatura en la evolución de  $\text{CO}_{2(g)}$  (Figura 4.6 (b)), indica una modificación en la naturaleza de los sitios básicos de

SrZrO<sub>3</sub> luego de la impregnación del rutenio. Debido a que la temperatura de la señal no se modifica se puede concluir que no hay una modificación en la fuerza de los sitios. La situación contraria se observa al comparar Ru/BaZrO<sub>3</sub> con BaZrO<sub>3</sub>, en que el desplazamiento en la evolución de CO<sub>(g)</sub> a menor temperatura (Figura 4.6(a)) indica un aumento en la fuerza de los sitios básicos. En la Figura 4.6 (b) se observa un incremento en el área de la señal de evolución del CO<sub>2(g)</sub> para Ru/BaZrO<sub>3</sub> comparado con BaZrO<sub>3</sub> lo que indica un aumento de la cantidad de sitios básicos luego de la impregnación del rutenio. Sin embargo, tal como se discutió previamente los materiales de bario poseen un elevado grado de carbonatación por lo que el CO<sub>2(g)</sub> detectado también se puede deber al desprendido por los BaCO<sub>3(s)</sub> superficiales<sup>91</sup>.

Al comparar los catalizadores de Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> se observa para Ru/SrZrO<sub>3</sub> una señal mucho más ancha en la evolución de CO<sub>2(g)</sub> (Figura 4.6 (b)) que indica una mayor cantidad de sitios básicos para Ru/SrZrO<sub>3</sub>, por otro lado la menor temperatura en la evolución de CO<sub>(g)</sub> para Ru/BaZrO<sub>3</sub> (Figura 4.6 (a)) indica una mayor fuerza de los sitios básicos<sup>78, 79</sup>. La ausencia de una señal para la formación de DME indica ausencia de sitios ácidos y confirma lo discutido previamente por DTP-NH<sub>3</sub> para Ru/BaZrO<sub>3</sub> que la señal generada se debe a la presencia de BaCO<sub>3(s)</sub> como fase segregada.



**Figura 4.6.** Perfiles Re-TP MeOH, (a) evolución de CO<sub>(g)</sub>, (b) evolución de CO<sub>2(g)</sub>. i SrZrO<sub>3</sub>, ii BaZrO<sub>3</sub>, iii Ru/SrZrO<sub>3</sub>, iv Ru/BaZrO<sub>3</sub>. (Elaboración propia).

#### 4.7 Quimisorción de H<sub>2</sub>

Las isotermas de quimisorción de hidrógeno para los catalizadores calcinados Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> se muestran en la Figura S.3, y los resultados de las propiedades metálicas superficiales se muestran en la Tabla 4.2. Los resultados obtenidos indican una dispersión metálica del 26% para Ru/SrZrO<sub>3</sub> y un 21% para Ru/BaZrO<sub>3</sub>, valores que indican una adecuada dispersión de la fase metálica en la superficie y más elevadas que las

reportadas para catalizadores similares, como Ru(4%)/BaZrO<sub>3</sub> con dispersión menor al 0,06%, grandes aglomerados de metal y partículas del orden de 1595 nm<sup>64</sup>. Sudhakar y colaboradores<sup>29</sup> reportaron para Ru(2%)/HAP una dispersión de 15,4% con un área metálica de 1,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Por lo tanto, considerando que los catalizadores preparados, Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> poseen un contenido metálico de 1,01% y 0,73% respectivamente, los resultados obtenidos muestran mejores características metálicas que otros sistemas previamente reportados para contenidos metálicos entre 2 y 5% de Ru. En cuanto a la superficie metálica el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> presenta una mayor superficie metálica que Ru/BaZrO<sub>3</sub>, lo que podría ser atribuido a la interferencia de la fase segregada BaCO<sub>3(s)</sub>. Por último, ambos catalizadores presentan tamaño similar de diámetro de partícula siendo ligeramente menor el del catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub>.

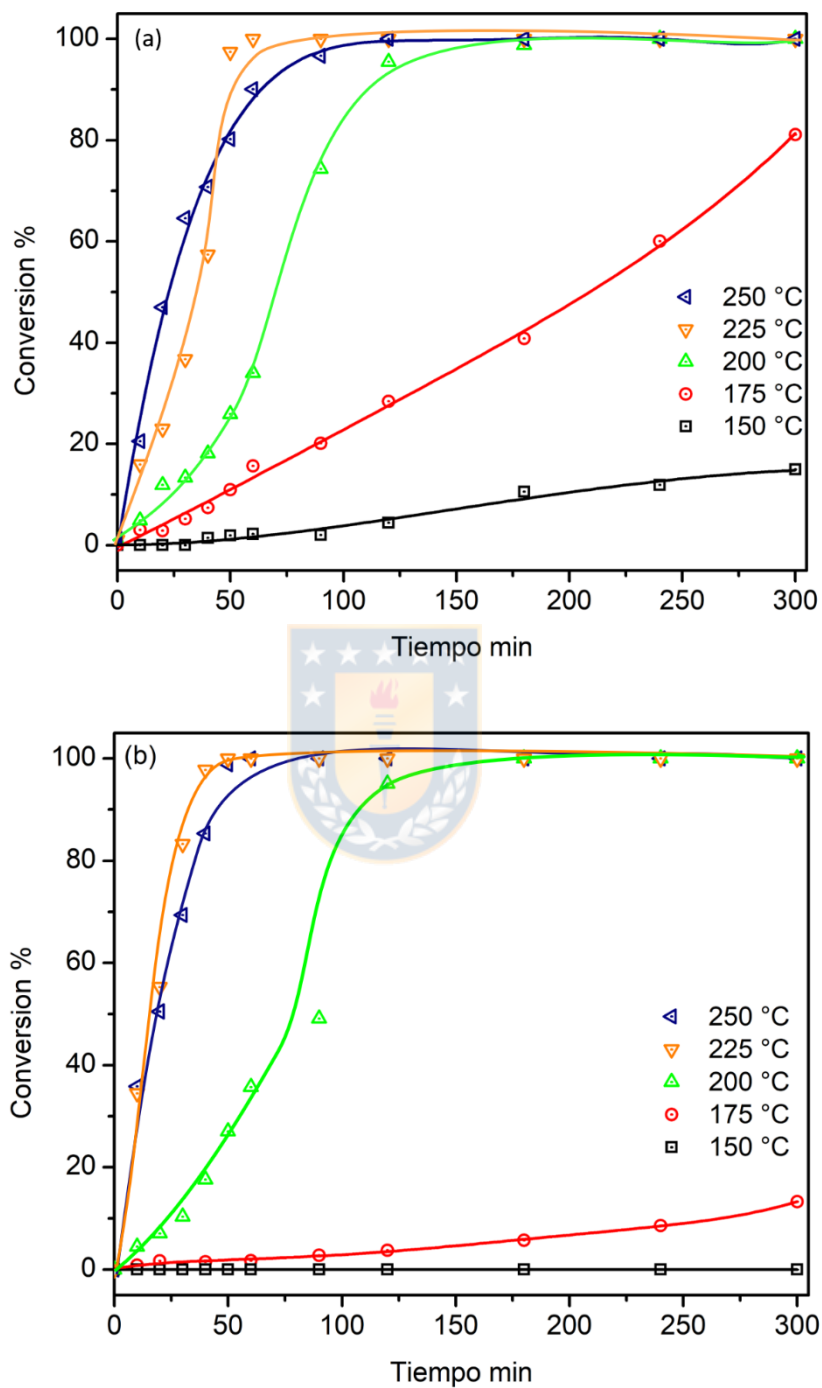
**Tabla 4.2.** Dispersión metálica, superficie metálica y tamaño medio de partícula calculados a partir de quimisorción de H<sub>2</sub>.

	D %	S <sub>m</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	dp <sub>Q</sub> nm
Ru/SrZrO <sub>3</sub>	26	2,2	1,8
Ru/BaZrO <sub>3</sub>	21	1,5	2,0



## 4.8 Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores reducidos y pasivados Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> se llevó a cabo a diferentes temperaturas, 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C y 250 °C. Los soportes SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub> no mostraron conversión a ninguna de las temperaturas de reacción utilizadas. Las curvas de conversión del ácido levulínico se muestran en la Figura 4.7 (a) para Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Figura 4.7 (b) para Ru/BaZrO<sub>3</sub>. Para el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> se observa conversión del sustrato a todas las temperaturas estudiadas, y un incremento en la conversión y en la pendiente de la curva que indica un mayor valor de rapidez inicial. El catalizador Ru/BaZrO<sub>3</sub>, (Figura 4.7 (b)) no muestra conversión a 150 °C y una baja conversión a 175 °C, sin embargo, a 200 °C la conversión crece sustancialmente alcanzando el 100% a los 180 min de reacción. Los resultados de conversión de ácido levulínico a todas las temperaturas de reacción estudiadas se muestran en la Tabla 4.3. El incremento de la conversión con la temperatura está de acuerdo con lo reportado <sup>45, 49</sup>.



**Figura 4.7.** Conversión de ácido levulínico a diferentes temperaturas de reacción. (a) Ru/SrZrO<sub>3</sub>, (b) Ru/BaZrO<sub>3</sub>. 50 atm H<sub>2</sub>, A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 300 min. (Elaboración propia).

**Tabla 4.3.** Conversión de ácido levulínico, rapidez inicial y TOF, a las diferentes temperaturas de reacción para los catalizadores Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub>.

Catalizador	T °C	Conversión %	r <sub>0</sub> mol gcat <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	TOF s <sup>-1</sup>
Ru/SrZrO <sub>3</sub>	150	15	0,05	1
	175	81	0,3	6
	200	100	0,8	16
	225	100	2,5	50
	250	100	3,4	68
Ru/BaZrO <sub>3</sub>	150	0	0	0
	175	13	0,07	3
	200	100	0,8	37
	225	100	4,5	222
	250	100	3,8	185

50 atm H<sub>2(g)</sub>, A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 300 min.

En la Tabla 4.3 se observa que el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> alcanza una mayor conversión a menor temperatura 15% (150 °C) y 81% (175 °C), que el catalizador Ru/BaZrO<sub>3</sub>, el cual no presenta conversión a 150 °C y solo un 13% a 175 °C, a los 300 minutos de reacción. AL incrementar la temperatura, a 200 °C hasta 250 °C ambos catalizadores alcanzan el 100% de conversión de ácido levulínico en los 300 min de reacción. En relación con la selectividad, se encuentra un 100% GVL, no afectada por la temperatura de reacción en ambos catalizadores. Se observa en la Tabla 4.3 una mayor rapidez inicial y TOF para Ru/SrZrO<sub>3</sub> entre los 150-200 °C, lo que indica que a una menor temperatura de reacción el catalizador de Ru/SrZrO<sub>3</sub> es mejor

catalizador que Ru/BaZrO<sub>3</sub>. Esta mayor actividad catalítica en Ru/SrZrO<sub>3</sub> a baja temperatura se puede explicar por un efecto combinado de sus características fisicoquímicas tales como el menor tamaño de partícula metálica (Tabla 4.2), y la presencia de SrO en superficie. Para catalizadores de rutenio Shuo y colaboradores<sup>43</sup> reportan una mejor actividad catalítica en catalizadores con menor tamaño de partícula, y Xiao y colaboradores<sup>30</sup> proponen que la actividad se atribuye a una fuerte interacción metal soporte, asociadas al menor tamaño de partícula de rutenio y mayor cristalinidad del soporte, lo que evita la formación de *cluster* de rutenio de mayor tamaño, los que disminuyen la actividad catalítica por pérdida de superficie metálica. Para Ru/SrZrO<sub>3</sub>, las isotermas de quimisorción de hidrógeno indican un ligero menor tamaño de partícula que Ru/BaZrO<sub>3</sub>, y DRX una estructura cristalina sin fases segregadas para Ru/SrZrO<sub>3</sub> (Figura 4.2), a diferencia de Ru/BaZrO<sub>3</sub> que presenta la fase BaCO<sub>3</sub>. Por otro lado, la mayor superficie metálica de 2.2 m<sup>2</sup>Ru g<sup>-1</sup> para Ru/SrZrO<sub>3</sub> comparada con el valor de 1.5 m<sup>2</sup>Ru g<sup>-1</sup> para Ru/BaZrO<sub>3</sub> provee una mayor cantidad de sitios metálicos activos para la conversión del ácido levulínico. Por lo tanto, un menor tamaño de partícula, ausencia de fases segregadas en superficie y una mayor superficie metálica favorece la conversión del ácido levulínico preferentemente sobre

Ru/SrZrO<sub>3</sub> en el rango de temperatura entre los 150-200 °C. Por otro lado, el efecto de la fase SrO presente en el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> genera un incremento en la transferencia de densidad de carga electrónica hacia el metal<sup>64</sup> y al mismo tiempo la exposición de esta fase oxigenada en la superficie del material genera una estabilidad en la partícula metálica<sup>30</sup> generando una fuerte interacción metal-soporte, mejorando la actividad catalítica. El análisis de ReTP-MeOH (Figura 4.6) indica una abundante presencia de sitios básicos, SrO, en contraste con Ru/BaZrO<sub>3</sub> donde la señal es atribuida a la presencia de la fase segregada BaCO<sub>3(s)</sub> y su descomposición en CO<sub>2(g)</sub><sup>91</sup>. Al analizar los valores del TOF (Tabla 4.3), se observa que la tendencia cambia a 200 °C, obteniéndose un mayor valor de TOF el catalizador de Ru/BaZrO<sub>3</sub>. Dado que el TOF es una normalización de la rapidez inicial por sitio activo este cambio no se puede atribuir a la especie activa, sino que debe relacionarse a una propiedad intrínseca del material, como las características básicas. Se discutió previamente que Ru/SrZrO<sub>3</sub> posee una mayor cantidad de sitios básicos que Ru/BaZrO<sub>3</sub>, y Ru/BaZrO<sub>3</sub> posee sitios más fuertes. Por lo tanto, se puede concluir que a menor temperatura predomina el efecto de la cantidad de sitios básicos del material

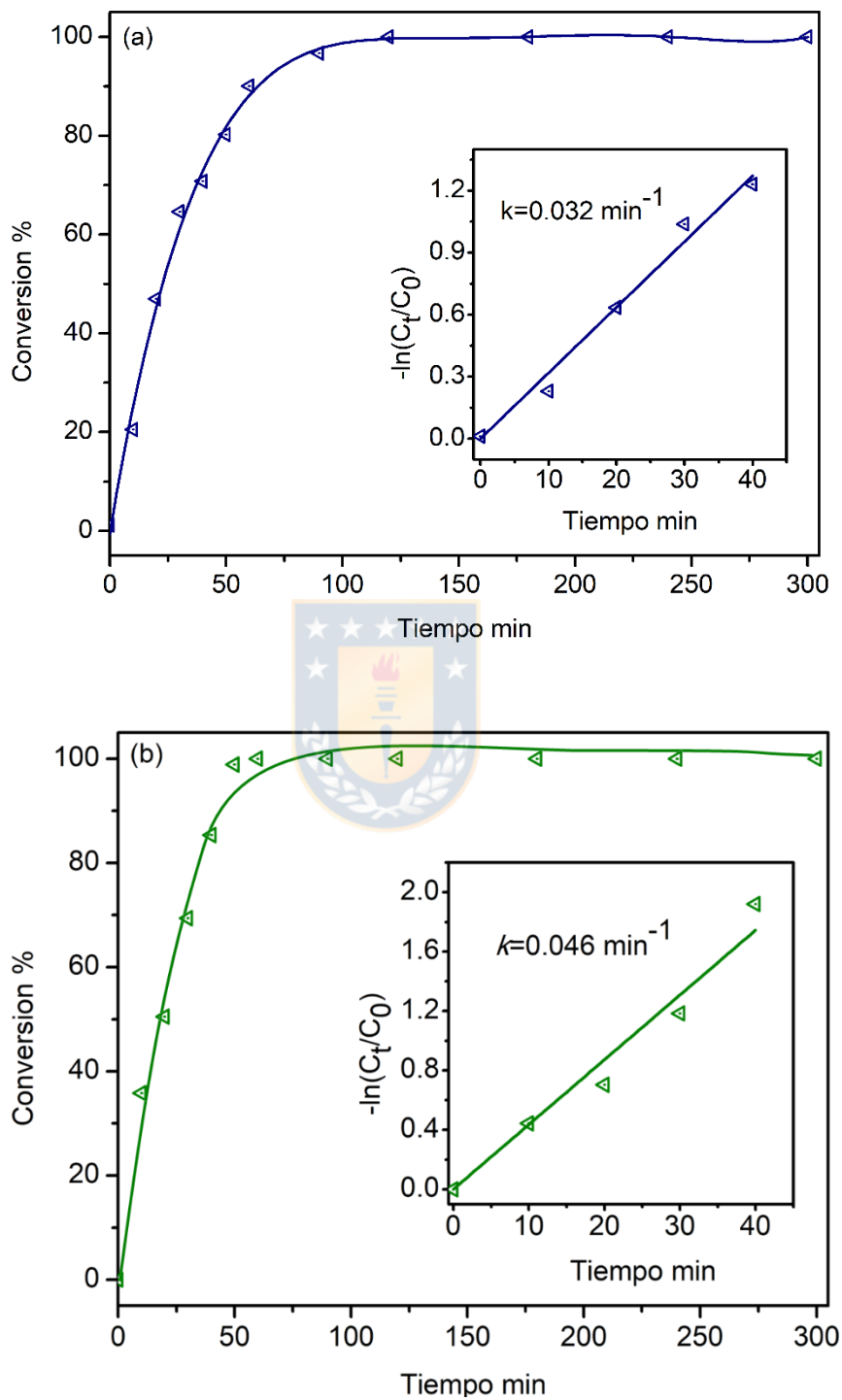
y a mayor temperatura el efecto de la fuerza de los sitios básicos es predominante.

Para la determinación de la constante aparente de rapidez, la data cinética obtenida se ajustó a un modelo de reacción de *pseudo* primer orden, versus un modelo de orden 0 o 2. Como referencia se muestra el ajuste a la mayor temperatura de reacción para Ru/SrZrO<sub>3</sub> en la Figura 4.8 (a) y para Ru/BaZrO<sub>3</sub> en la Figura 4.8 (b). De acuerdo con lo reportado se acepta la aproximación a un modelo de *pseudo* primer orden respecto a la concentración de ácido levulínico<sup>45, 54, 81</sup>.

Para la determinación de la energía de activación aparente la constante aparente de rapidez fue determinada a cada temperatura, y los gráficos de Arrhenius se muestran para Ru/SrZrO<sub>3</sub> en la Figura 4.9 (a) y para Ru/BaZrO<sub>3</sub> en la Figura 4.9 (b). Para ambos catalizadores se obtuvo un buen ajuste a un modelo de *pseudo* primer orden, para el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> se determinó una energía de activación aparente,  $E_a$  de 87,9 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 4.9 (a)), y para Ru/BaZrO<sub>3</sub> un valor de 134,7 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 4.9 (b)). Los valores de energía aparente,  $E_a$ , y logaritmo natural de la constante de rapidez  $\ln(k)$ , a las diferentes temperaturas de reacción se muestran en la Tabla 4.4. Para el catalizador Ru/BaZrO<sub>3</sub> no se determinó la constante a 150 °C debido a la cero

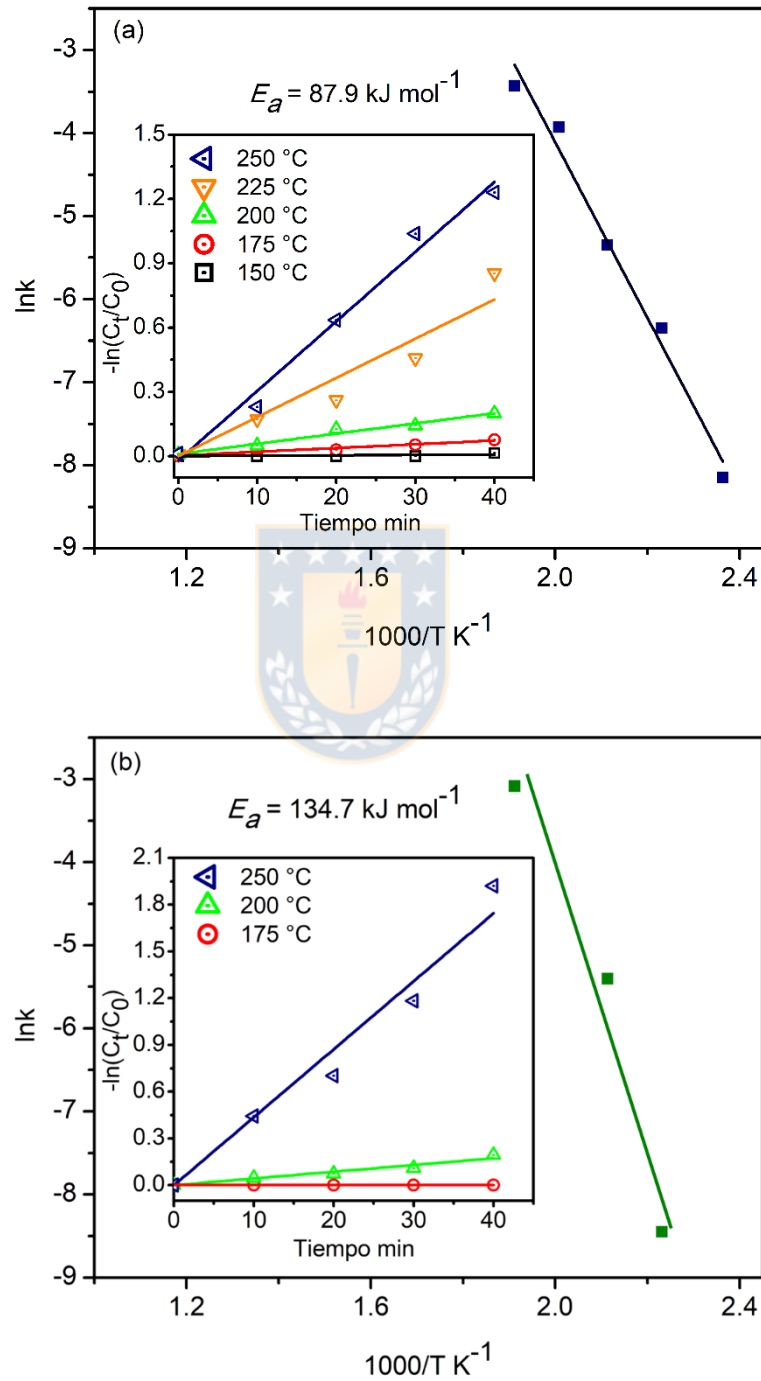
conversión de ácido levulínico a esta temperatura, y el punto a 225 °C no fue empleado para la determinación de la energía de activación aparente ya que se encontraba fuera de la tendencia.





**Figura 4.8.** Conversión de ácido levulínico a 250 °C y ajuste cinética para orden 1 *inset*.  
 (a) Ru/SrZrO<sub>3</sub>, (b) Ru/BaZrO<sub>3</sub>. 50 atm H<sub>2</sub>, A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 300 min.  
 (Elaboración propia).





**Figura 4.9.** Gráficos de Arrhenius, ajuste de orden 1 *inset*. (a) Ru/SrZrO<sub>3</sub>, (b) Ru/BaZrO<sub>3</sub>. 50 atm H<sub>2</sub>, A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 300 min. (Elaboración propia).

**Tabla 4.4.** Logaritmo natural de la constante de rapidez, energía de activación y factor pre-exponencial de Arrhenius.

Catalizador	Ln k min <sup>-1</sup>	Ea kJ mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	A x10 <sup>6</sup> colisión s <sup>-1</sup>
Ru/SrZrO <sub>3</sub>	-8,14 <sub>150°C</sub>	87,9	0,999	25
	-6,34 <sub>175°C</sub>			
	-5,34 <sub>200°C</sub>			
	-3,92 <sub>225°C</sub>			
	-3,42 <sub>250°C</sub>			
Ru/BaZrO <sub>3</sub>	n.d. <sub>150°C*</sub>	134,7	0,985	70
	-8,45 <sub>175°C</sub>			
	-5,40 <sub>200°C</sub>			
	-2,41 <sub>225°C*</sub>			
	-3,08 <sub>250°C</sub>			

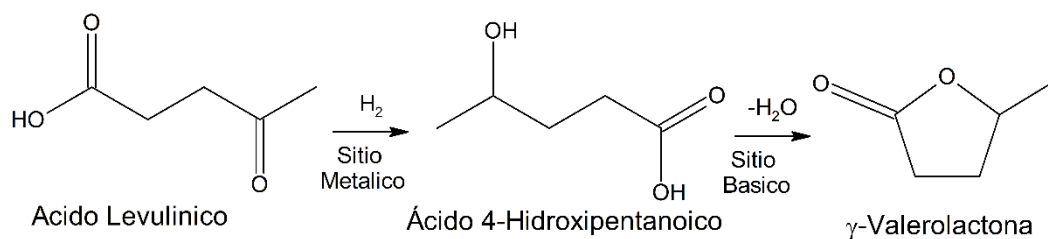
50 atm H<sub>2</sub> A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 300 min.

\*no usados en la determinación de la energía de activación

Los valores de energía de activación aparente obtenidos se encuentran en línea con los previamente reportados por Dawei y colaboradores<sup>54</sup> de 70,9 kJ mol<sup>-1</sup> en un rango de temperatura de 180-200 °C para 2.86%Ni@NCMS, y por Tan y colaboradores<sup>56</sup> entre 20-40 °C para catalizadores 2%Ru/RGO con valores de 66,01 kJ mol<sup>-1</sup> y de 87,66 kJ mol<sup>-1</sup> para 2%Ru/CA Debido a que los valores reportados y los obtenidos en esta tesis fueron medidos en diferentes condiciones experimentales, se puede discutir solamente los órdenes de magnitud. Con relación al factor pre-exponencial de Arrhenius, de 25x10<sup>6</sup> colisiones s<sup>-1</sup> para Ru/SrZrO<sub>3</sub> y para Ru/BaZrO<sub>3</sub> 70x10<sup>6</sup> colisiones s<sup>-1</sup>, se puede inferir que el mayor número de colisiones para Ru/BaZrO<sub>3</sub> con

una menor conversión a temperaturas bajas (0% a 150 °C y 13% a 175 °C) se atribuye a una mayor de energía de activación por lo que las colisiones efectivas a bajas temperaturas no consiguen la energía suficiente para dar paso de sustratos a productos.

Con el fin de plantear una ruta de conversión del ácido levulínico en  $\gamma$ -valerolactona, único producto obtenido y comprender el rol de cada fase del material se realizaron los análisis de las muestras por cromatografía de gases acoplada a masas para identificar los intermediarios de reacción. De acuerdo a lo reportado en la conversión de AL, el intermediario más reportado, es la  $\alpha$ -angelica lactona<sup>17</sup> y otro intermediario descrito que proviene de la hidrogenación del grupo C=O del ácido levulínico es el ácido 4-hidroxi-pentanoico<sup>55</sup>, que luego de una deshidratación y ciclación origina la  $\gamma$ -valerolactona<sup>19, 98</sup>. Para los catalizadores estudiados, se identificó el intermediario ácido 4-hidroxi-pentanoico, formado por hidrogenación directa del ácido levulínico, que luego en una segunda etapa sufre una deshidratación promovida por los sitios básicos formando la  $\gamma$ -valerolactona<sup>19</sup>. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados experimentales la ruta propuesta se muestra en la Figura 4.10.



**Figura 4.10.** Ruta propuesta para la transformación del ácido levulínico en  $\gamma$ -valerolactona sobre un catalizador básico.

#### 4.9 Estabilidad del catalizador

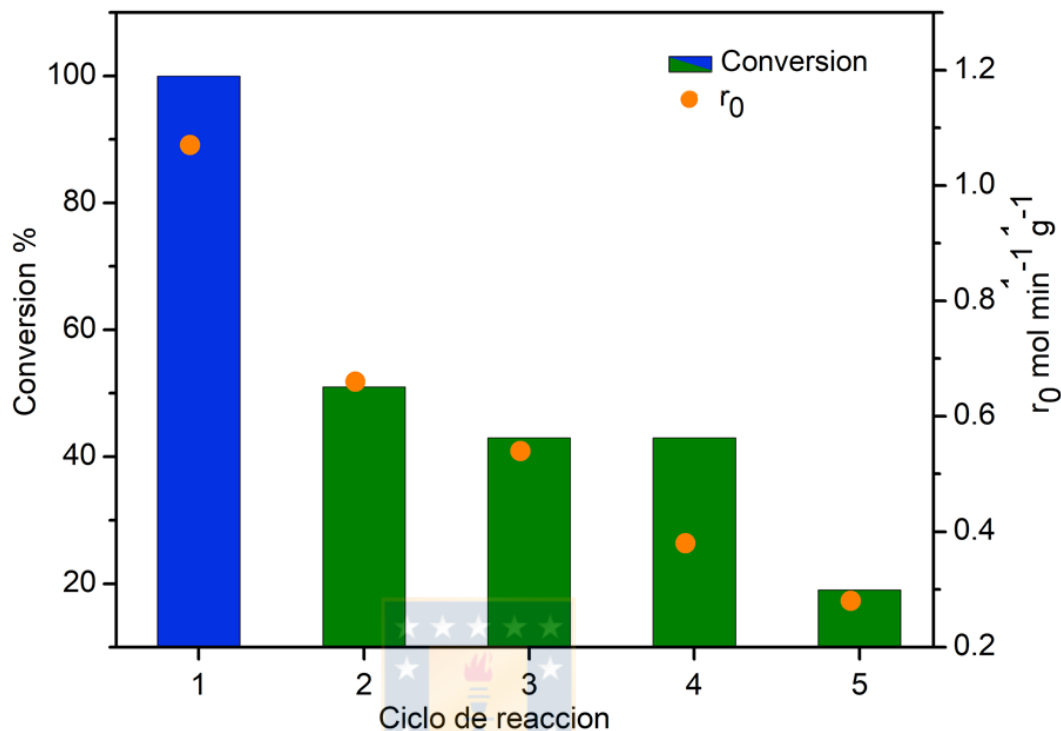
Para estudiar la estabilidad del catalizador se llevaron a cabo ciclos de los catalizadores evaluados a la temperatura de reacción de 200 °C, escogida como una temperatura intermedia en que ambos catalizadores lograban un 100% de conversión. Se seleccionó el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub>, debido a que alcanza el 100% de conversión a menor tiempo que Ru/BaZrO<sub>3</sub>. A diferencia de las medidas de actividad catalítica que se llevaron a cabo por 300 min, estas se llevaron a cabo por 180 min. El procedimiento de los ciclos consistió en que el catalizador fresco (ciclo 1) luego de la primera reacción es filtrado, lavado con el mismo solvente empleado en la reacción, secado y empleado en la siguiente reacción, sin ningún proceso de activación intermedio. En la Figura 4.11 se muestran para los 5 ciclos la conversión y la rapidez inicial, y en la Tabla 4.5 se muestran los valores.

El catalizador fresco logra un 100 % de conversión a los 150 min de reacción, al segundo ciclo la conversión disminuye al 50% y se mantiene relativamente constante hasta el ciclo cuatro cercana al 45%, finalmente en el ciclo 5 la conversión disminuye al 19%. En cuanto a la rapidez inicial el catalizador fresco tiene una rapidez de  $1,0 \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , al ciclo dos se observa una disminución cercana al 50% en la rapidez inicial llegando a los  $0,66 \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . A diferencia de la conversión de AL, la rapidez inicial continúa disminuyendo gradualmente hasta llegar a un valor de  $0,28 \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$  en el ciclo cinco.



**Tabla 4.5.** Rapidez inicial y conversión para reciclos. 50 atm H<sub>2</sub>, A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 180 min.

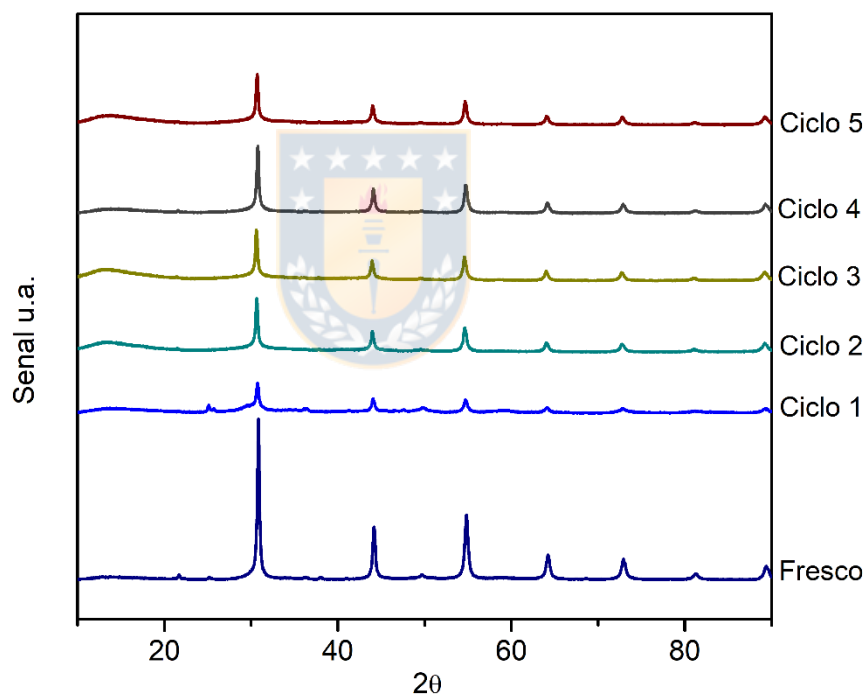
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$r_0 \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$	1,00	0,66	0,54	0,38	0,28
Conversión %	100	51	43	43	19



**Figura 4.11.** Reciclos de reacción, conversión y rapidez inicial. 50 atm H<sub>2</sub>, A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 180 min, 200°C. (Elaboración propia).

Los análisis de DRX de tanto el catalizador sin someter a reacción (fresco), como de los catalizadores sometidos a los ciclos de reacción se muestra en la Figura 4.12, que muestra que luego de la primera reacción, ciclo 1 se pierde levemente la cristalinidad de la estructura original, pero luego del ciclo 2 esta se recupera y se mantiene la estructura hasta el ciclo 5. Probablemente por una reducción del catalizador durante la reacción, tampoco se observan especies de rutenio en los difractogramas lo que indica que bajo las

condiciones de reacción no se produce sinterización del metal<sup>44</sup>. Estos resultados indican que la pérdida de actividad catalítica entre el ciclo 1 y el ciclo 2 de reacción se puede atribuir a una pérdida parcial de la estructura cristalina, que luego se mantiene al igual que la conversión en los ciclos 2, 3 y 4.



**Figura 4.12.** Difractogramas catalizador “fresco” y luego de los ciclos de reacción.

Con el fin de determinar pérdida de superficie en el catalizador se realizaron análisis de fisisorción de nitrógeno a las muestras recuperadas de los reciclos de reacción. Los resultados obtenidos en la Tabla 4.6. no muestran grandes

variaciones en la superficie específica. Considerando los bajos valores de superficie específica el error del método puede tener una contribución, que no permite resultados concluyentes.

**Tabla 4.6.** Resultados de superficie específica en los ciclos para el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub>,

	Catalizador Fresco	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	26	41	55	30	37	38
V <sub>p</sub> cm <sup>3</sup> (STP)	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05

Por lo tanto, la pérdida de actividad catalítica del catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> se puede atribuir a un bloqueo de los sitios activos por la fuerte adsorción de los productos de reacción<sup>48</sup>, junto con el *leaching* o solubilización de la fase activa en el medio de reacción, una de las causas más reportadas de la desactivación de catalizadores de rutenio en esta reacción. Cao y colaboradores<sup>44</sup> reportan un 7% de solubilización del rutenio presente en el catalizador soportado de carbón en el primer ciclo de reacción a 140 °C y 10 atm de H<sub>2(g)</sub>. Una de las formas de mejorar la estabilidad de este tipo de catalizadores ha sido una modificación tipo *core@shell*<sup>44</sup> o la incorporación de las nanopartículas de rutenio en el material<sup>30, 46</sup>, lo que se podría proyectar como una continuación de esta línea de investigación. Sintetizar una



perovskita parcialmente sustituida con rutenio, y posterior a eso realizar la reducción del material para que el rutenio quede parcialmente incorporado es una método que se ha reportado con otros metales como el nickel<sup>94</sup> o la elaboración de catalizadores *core@shell* poco probados en esta reacción.

En cuanto a la pérdida de fase activa por solubilidad se podría hacer una aproximación con el perfil de RTP-H<sub>2</sub> (Figura 4.4) en que se observa que el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> posee partículas de rutenio que se reducen a menor temperatura indicando una baja interacción metal soporte y partículas que se reducen a mayor temperatura indicando una mayor interacción con el soporte. Por lo tanto, la pérdida del metal con baja interacción luego del primer ciclo de reacción estaría en concordancia con la disminución en la actividad catalítica, mientras que luego de los ciclos 2, 3 y 4 se perderían lentamente las partículas con mayor interacción notando su efecto solamente en la rapidez inicial y no en la conversión. Por otro lado, considerando el bajo contenido de metal de los catalizadores un análisis de XPS sería el más apropiado para determinar la presencia de especies adsorbidas en la superficie del catalizador y analizar la pérdida de la fase activa durante la reacción.

#### 4.10 Solubilidad de hidrógeno

La composición global del sistema ternario compuesto por H<sub>2</sub>/ ácido levulínico/ 1,4-dioxano fue determinada a 200 °C en un rango de 10-50 atm con una cantidad de 1,4-dioxano y ácido levulínico de 80 mL en un reactor de 300 mL. la concentración de ácido levulínico fue de 0,46 mol L<sup>-1</sup>, y los moles iniciales de 1,4-dioxano y ácido levulínico fueron calculados asumiendo que la densidad de la solución a temperatura ambiente mantiene la densidad el 1,4-dioxano puro. La cantidad total de H<sub>2</sub> en la mezcla fue calculada usando la densidad del H<sub>2(g)</sub> obtenida desde *NIST Chemistry Webbook* a las condiciones de reacción, 200 °C, 10-50 atm. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos de composición global a 200 °C, composición de la fase líquida y la fase vapor estimada por PC-SAFT a cada presión. Se observa que sobre 20 atm de presión la fracción molar de ácido levulínico permanece relativamente constante en 0,02. En relación con la fracción molar de hidrógeno se observa que a una presión de 10 atm la fracción en fase líquida es casi inexistente y a medida que la presión aumenta de 20 a 50 atm la fracción en fase líquida aumenta en 0,006, llegando a una fracción de 0,024 a una presión de 50 atm. El solvente posee una fracción de

0,726 en fase líquida a 10 atm y desde las 20 atm se mantiene relativamente constante cercana a 0,96.

**Tabla 4.7.** Fracción molar equilibrio líquido-vapor de la mezcla compuesta por H<sub>2</sub>/ ácido levulínico/ 1,4-dioxano a 200 °C a diferentes presiones, donde  $P$  es la presión,  $z$  es la composición global,  $y$  es la composición en la fase gas e  $x$  es la composición en la fase líquida

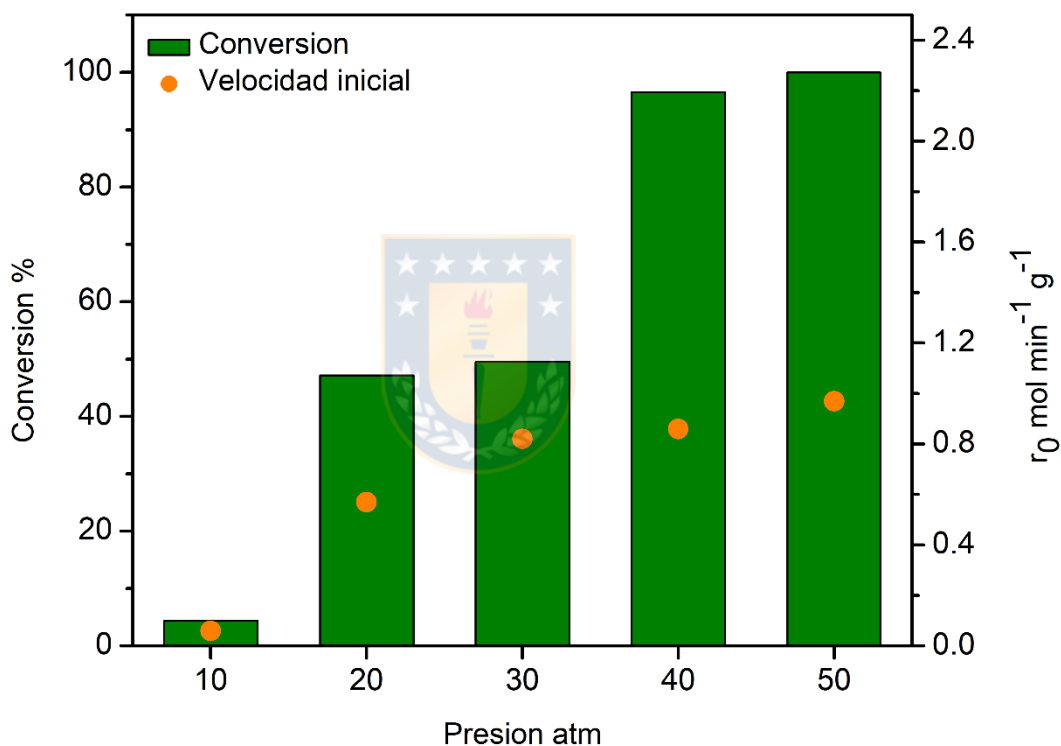
P atm	Global			Fase gas			Fase líquida		
	Z <sub>H2</sub>	Z <sub>dioxano</sub>	Z <sub>AL</sub>	Y <sub>H2</sub>	Y <sub>dioxano</sub>	Y <sub>AL</sub>	X <sub>H2</sub>	X <sub>dioxan</sub>	X <sub>AL</sub>
10	0,059	0,921	0,020	0,061	0,926	0,013	0,000	0,726	0,273
20	0,112	0,870	0,019	0,450	0,546	0,004	0,006	0,970	0,024
30	0,158	0,824	0,018	0,617	0,380	0,003	0,012	0,965	0,023
40	0,200	0,783	0,017	0,704	0,293	0,002	0,018	0,960	0,022
50	0,237	0,747	0,016	0,758	0,241	0,002	0,024	0,954	0,022

Para contrarrestar los cálculos de solubilidad de hidrógeno, la Figura 4.13 y los resultados de la Tabla 4.8 muestran los resultados experimentales de conversión y rapidez inicial, para el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> a diferente presión de hidrógeno. Se observa a 10 atm una conversión cercana al 4%, que luego a 20 atm aumenta a un 47% y a 30 atm sube a un 50 % hasta conseguir llegar a un 96% a 40 atm y un 100% a 50 atm. Para la conversión, en la Figura 4.13 la baja conversión a baja presión se puede explicar debido a la menor fracción de hidrógeno presente en la fase líquida. Al aumentar la presión a valores entre 20-30 atm, se consigue una conversión cercana al 50% lo que indica

una mayor cantidad de hidrógeno disuelto, pero no la suficiente para la cantidad de ácido levulínico presente. Finalmente se consigue una conversión del 100% entre 40-50 atm de presión de H<sub>2</sub>, indicando que a esa presión la cantidad de hidrógeno en la fase líquida es suficiente para generar la conversión completa del ácido levulínico, con una transferencia y difusión suficiente de hidrógeno desde la fase gas a la fase líquida. Este comportamiento ha sido publicado por otros autores, pero en condiciones diferentes principalmente de contenido de fase activa, concentración de sustrato y temperatura. Almedia y colaboradores<sup>49</sup> reportan un 24% de conversión de ácido levulínico a 20 atm, 70 °C sobre un catalizador de 5% Ru-TS, y conversión cercana a 100% a 40 atm. En relación a la transferencia de hidrógeno desde la fase gas a la fase líquida Gupta y colaboradores.<sup>8</sup> reportan que sobre 30 atm de presión la transferencia de hidrógeno desde la fase gas a la fase líquida aumenta considerablemente, y consiguen una conversión del 100% de ácido levulínico, a 140 °C sobre un catalizador de Cu/Ni hidrocalcita A.L. 0,144 mol L<sup>-1</sup>, catalizador 20% m/m.

**Tabla 4.8.** Rapidez inicial y conversión a diferente presión de H<sub>2</sub> para el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub>. A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 300 min, 200°C.

	10 atm	20 atm	30 atm	40 atm	50 atm
$r_0$ mol min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	0,06	0,57	0,82	0,86	0,97
Conversión %	4,4	47,2	50,0	96,6	100
R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,99	0,97	0,98



**Figura 4.13.** Conversión y rapidez inicial a diferente presión de hidrógeno para el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub>. A.L 0.460 mol L<sup>-1</sup>, 700 rpm, 300 min, 200°C. (Elaboración propia).

En la Tabla 4.8 se observa que a una presión inicial de 10 atm la rapidez inicial es de 0,06 mol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, un resultado esperable considerando la

fracción de hidrógeno en la fase líquida, sin embargo, al aumentar la presión a 20 atm se observa un incremento de la rapidez inicial a  $0,57 \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , que aumenta levemente a  $0,82 \text{ mol min}^{-1}$  al continuar aumentando la presión hasta 30 atm, y llega a  $0,97 \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$  a las 50 atm. Esta tendencia indica que sobre las 30 atm la fracción de hidrógeno presente en la fase líquida es apropiada, para el contenido de ácido levulínico activado en la superficie del catalizador, y proceda la reacción con la suficiente cantidad de hidrógeno. La variación de la rapidez inicial con la presión sobre las 30 atm esta previamente reportado por Ishikawa y colaboradores<sup>51</sup> en que en la hidrogenación de AL a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  entre 25-60 atm no observaron una dependencia significativa de la rapidez inicial con presión.



## **CAPÍTULO QUINTO: CONCLUSIONES.**

## 5. CONCLUSIONES

### 5.1 Conclusiones

- Como único producto en la conversión catalítica del ácido levulínico sobre los catalizadores Ru/SrZrO<sub>3</sub> y Ru/BaZrO<sub>3</sub> se obtuvo  $\gamma$ -valerolactona, y se identificó por GC-MS el intermediario ácido 4-hidroxipentanoico.
- La mayor actividad catalítica del catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> a baja temperatura (<200 °C) se atribuye a una mayor número de sitios básicos en superficie, que muestran un efecto estabilizante de las partículas metálicas e incrementa la habilidad de transferencia de densidad electrónica, mientras que las fases segregadas en Ru/BaZrO<sub>3</sub> presentan un efecto inhibitorio en la conversión del ácido levulínico.
- A mayor temperatura (>200 °C), la mayor actividad en la conversión de ácido levulínico en Ru/BaZrO<sub>3</sub> es atribuida a la mayor fuerza de los sitios básicos en superficie.
- A partir de las medidas de actividad catalítica en la conversión de ácido levulínico, se demostró que la reacción se ajusta a una cinética de *pseudo* primer orden. A partir de medidas de actividad a diferentes temperaturas se determinaron las *pseudo* constantes de rapidez y se obtuvieron los



valores de energía de activación aparente de  $87,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Ru/SrZrO<sub>3</sub> y  $134,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Ru/BaZrO<sub>3</sub>.

- Se evaluó la estabilidad del catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> en una serie de 5 ciclos, y se encontró que la conversión de ácido levulínico en el primer reciclo disminuye al 50%, manteniéndose constante por los siguientes dos reciclos y al cuarto reciclo la conversión decrece drásticamente al 20%. Los resultados de caracterización del catalizador post reacción indican que la pérdida de actividad no se puede atribuir a cambios en la cristalinidad o pérdida de superficie del catalizador, por lo que se propone que ocurre *leaching* de la fase metálica.
- A partir de estudios teóricos contrarrestados con medidas experimentales se determinó que para la cantidad de catalizador y concentración de ácido levulínico empleado, la mayor conversión de ácido levulínico se alcanza desde 40 atm de presión de hidrógeno.
- Para minimizar la pérdida del metal por *leaching* mejorando la reciclabilidad del catalizador, se plantea como proyección de este trabajo:
  - i) sintetizar perovskitas en que el Zr sea parcialmente sustituido por el Ru;
  - ii) diseñar y sintetizar un catalizador de Ru en una estructura *core@shell*.



## **CAPÍTULO SEXTO: REFERENCIAS.**

## 6. REFERENCIAS

1. Fechete, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C.(2012) The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 189, (1), 2-27.
2. Deltete, R. J.(2012) Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932). *Philosophy of chemistry*, 101-11.
3. Weng, L.-T.(2014) Advances in the surface characterization of heterogeneous catalysts using ToF-SIMS. *Applied Catalysis A: General* 474, 203-210.
4. Lee, J.; Jang, E. J.; Kwak, J. H.(2019) Effect of number and properties of specific sites on alumina surfaces for Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* 569, 8-19.
5. Nava, R.; Morales, J.; Alonso, G.; Ornelas, C.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.(2007) Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization. *Applied Catalysis A: General* 321, (1), 58-70.
6. Aldaco, R.; Butnar, I.; Margallo, M.; Laso, J.; Rumayor, M.; Dominguez-Ramos, A.; Irabien, A.; Dodds, P. E.(2019) Bringing value to the chemical industry from capture, storage and use of CO<sub>2</sub>: A dynamic LCA of formic acid production. *Sci Total Environ* 663, 738-753.
7. González, E.; Marchant, C.; Sepúlveda, C.; García, R.; Ghampson, I. T.; Escalona, N.; García-Fierro, J. L.(2018) Hydrogenation of sodium hydrogen carbonate in aqueous phase using metal/activated carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 224, 368-375.
8. Gupta, S. S. R.; Kantam, M. L.(2018) Selective hydrogenation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst. *Catalysis Today* 309, 189-194.
9. Sadhukhan, J.; Martinez-Hernandez, E.; Murphy, R. J.; Ng, D. K. S.; Hassim, M. H.; Siew Ng, K.; Yoke Kin, W.; Jaye, I. F. M.; Leung Pah Hang, M. Y.; Andiappan, V.(2018) Role of bioenergy, biorefinery and bioeconomy in sustainable development: Strategic pathways for Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 1966-1987.
10. Kudakasseril Kurian, J.; Raveendran Nair, G.; Hussain, A.; Vijaya Raghavan, G. S.(2013) Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25, 205-219.
11. Berndes, G.; Hoogwijk, M.; van den Broek, R.(2003) The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 25, (1), 1-28.
12. Gadde, B.; Menke, C.; Wassmann, R.(2009) Rice straw as a renewable energy source in India, Thailand, and the Philippines: Overall potential and limitations for energy contribution and greenhouse gas mitigation. *Biomass and Bioenergy* 33, (11), 1532-1546.
13. Lal, R.(2005) World crop residues production and implications of its use as a biofuel. *Environ Int* 31, (4), 575-84.

14. T. Werpy, G. P.(2004) Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I—Results of Screening for Potential. Candidates from Sugars and Synthesis Gas *U.S. Department of energy, Biomass*.
15. Nemanashi, M.; Noh, J.-H.; Meijboom, R.(2018) Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels. *Applied Catalysis A: General* 550, 77-89.
16. Pileidis, F. D.; Titirici, M. M.(2016) Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem* 9, (6), 562-82.
17. Yan, K.; Jarvis, C.; Gu, J.; Yan, Y.(2015) Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, 986-997.
18. Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A.(2011) Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy Environ. Sci.* 4, (1), 83-99.
19. Yan, K.; Lafleur, T.; Wu, G.; Liao, J.; Ceng, C.; Xie, X.(2013) Highly selective production of value-added  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* 468, 52-58.
20. Yan, L.; Yao, Q.; Fu, Y.(2017) Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals. *Green Chemistry* 19, (23), 5527-5547.
21. Zhang, J.; Wu, S.; Li, B.; Zhang, H.(2012) Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives. *ChemCatChem* 4, (9), 1230-1237.
22. Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T.(2008)  $\gamma$ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chem.* 10, (2), 238-242.
23. Jesse Q. Bond, D. M. A., Dong Wang, Ryan M. West, James A. Dumesic.(2010) Integrated Catalytic Conversion of  $\gamma$ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels. *Science* 327, 1110-1114.
24. Fábos, V.; Koczó, G.; Mehdi, H.; Boda, L.; Horváth, I. T.(2009) Bio-oxygenates and the peroxide number: a safety issue alert. *Energy & Environmental Science* 2, (7), 767-769.
25. Geilen, F. M.; Engendahl, B.; Harwardt, A.; Marquardt, W.; Klankermayer, J.; Leitner, W.(2010) Selective and flexible transformation of biomass-derived platform chemicals by a multifunctional catalytic system. *Angew Chem Int Ed Engl* 49, (32), 5510-5514.
26. Hegner, J.; Pereira, K. C.; DeBoef, B.; Lucht, B. L.(2010) Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis. *Tetrahedron Letters* 51, (17), 2356-2358.
27. Ftouni, J.; Muñoz-Murillo, A.; Goryachev, A.; Hofmann, J. P.; Hensen, E. J. M.; Lu, L.; Kiely, C. J.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M.(2016) ZrO<sub>2</sub> Is Preferred over TiO<sub>2</sub> as

Support for the Ru-Catalyzed Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *ACS Catalysis* 6, (8), 5462-5472.

28. Molleti, J.; Tiwari, M. S.; Yadav, G. D.(2018) Novel synthesis of Ru/OMS catalyst by solvent-free method: Selective hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone in aqueous medium and kinetic modelling. *Chemical Engineering Journal* 334, 2488-2499.

29. Sudhakar, M.; Kumar, V. V.; Naresh, G.; Kantam, M. L.; Bhargava, S. K.; Venugopal, A.(2016) Vapor phase hydrogenation of aqueous levulinic acid over hydroxyapatite supported metal (M = Pd, Pt, Ru, Cu, Ni) catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 180, 113-120.

30. Xiao, C.; Goh, T.-W.; Qi, Z.; Goes, S.; Brashler, K.; Perez, C.; Huang, W.(2015) Conversion of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone over Few-Layer Graphene-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catalysis* 6, (2), 593-599.

31. Zhang, B.; Chen, Y.; Li, J.; Pippel, E.; Yang, H.; Gao, Z.; Qin, Y.(2015) High Efficiency Cu-ZnO Hydrogenation Catalyst: The Tailoring of Cu-ZnO Interface Sites by Molecular Layer Deposition. *ACS Catalysis* 5, (9), 5567-5573.

32. Zhou, H.; Song, J.; Fan, H.; Zhang, B.; Yang, Y.; Hu, J.; Zhu, Q.; Han, B.(2014) Cobalt catalysts: very efficient for hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to gamma-valerolactone under mild conditions. *Green Chem.* 16, (8), 3870-3875.

33. Upare, P. P.; Lee, J. M.; Hwang, Y. K.; Hwang, D. W.; Lee, J. H.; Halligudi, S. B.; Hwang, J. S.; Chang, J. S.(2011) Direct hydrocyclization of biomass-derived levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran over nanocomposite copper/silica catalysts. *ChemSusChem* 4, (12), 1749-1752.

34. Du, X.-L.; Bi, Q.-Y.; Liu, Y.-M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N.(2012) Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived  $\gamma$ -valerolactone into 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran. *Green Chemistry* 14, (4), 935-939.

35. Yang, Z.; Huang, Y. B.; Guo, Q. X.; Fu, Y.(2013) RANEY(R) Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to gamma-valerolactone at room temperature. *Chem Commun (Camb)* 49, (46), 5328-5330.

36. Texaco/NYSERDA/Biofine.(2000) Ethyl levulinate D-975 Diesel Additive Test Program. *Glenham, NY*.

37. Erner, W. E.(1982) Synthetic liquid fuel and fuel mixtures for oil-burning devices. *US. patent* N° 4,364,743.

38. J. Lija, D. Y. M., T. Salmi, J. Aumo, P. Mäki-Arvela, M. Sundell.(2002) Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 555-563.

39. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwinjr, J.(2006) A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis* 242, (2), 278-286.

40. Bharathiraja, B.; Chakravarthy, M.; Kumar, R. R.; Yuvaraj, D.; Jayamuthunagai, J.; Kumar, R. P.; Palani, S.(2014) Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, 368-382.
41. Fernandes, D. R.; Rocha, A. S.; Mai, E. F.; Mota, C. J. A.; Teixeira da Silva, V.(2012) Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 425-426, 199-204.
42. Cao, S.; Monnier, J. R.; Regalbuto, J. R.(2017) Alkali promotion of alumina-supported ruthenium catalysts for hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Journal of Catalysis* 347, 72-78.
43. Cao, S.; Monnier, J. R.; Williams, C. T.; Diao, W.; Regalbuto, J. R.(2015) Rational nanoparticle synthesis to determine the effects of size, support, and K dopant on Ru activity for levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone. *Journal of Catalysis* 326, 69-81.
44. Cao, W.; Luo, W.; Ge, H.; Su, Y.; Wang, A.; Zhang, T.(2017) UiO-66 derived Ru/ZrO<sub>2</sub>@C as a highly stable catalyst for hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Green Chemistry* 19, (9), 2201-2211.
45. Gao, X.; Zhu, S.; Dong, M.; Wang, J.; Fan, W.(2019) Ru nanoparticles deposited on ultrathin TiO<sub>2</sub> nanosheets as highly active catalyst for levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone. *Applied Catalysis B: Environmental* 259, DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118076.
46. Liu, X.; Lan, G.; Su, P.; Qian, L.; Ramirez Reina, T.; Wang, L.; Li, Y.; Liu, J.(2020) Highly stable Ru nanoparticles incorporated in mesoporous carbon catalysts for production of  $\gamma$ -valerolactone. *Catalysis Today* 351, 75-82.
47. Piskun, A. S.; Ftouni, J.; Tang, Z.; Weckhuysen, B. M.; Bruijninx, P. C. A.; Heeres, H. J.(2018) Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity. *Applied Catalysis A: General* 549, 197-206.
48. Wei, Z.; Li, X.; Deng, J.; Wang, J.; Li, H.; Wang, Y.(2018) Improved catalytic activity and stability for hydrogenation of levulinic acid by Ru/N-doped hierarchically porous carbon. *Molecular Catalysis* 448, 100-107.
49. Almeida, L. D.; Rocha, A. L. A.; Rodrigues, T. S.; Robles-Azocar, P. A.(2020) Highly selective hydrogenation of levulinic acid catalyzed by Ru on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid support. *Catalysis Today* 344, 158-165.
50. Sun, D.; Saito, T.; Otsuka, S.; Ozawa, T.; Yamada, Y.; Sato, S.(2020) Selective hydrogenation of  $\gamma$ -valerolactone to 2-methyltetrahydrofuran over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis A: General* 590, DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117309.
51. Ishikawa, S.; Jones, D. R.; Iqbal, S.; Reece, C.; Morgan, D. J.; Willock, D. J.; Miedziak, P. J.; Bartley, J. K.; Edwards, J. K.; Murayama, T.; Ueda, W.; Hutchings, G. J.(2017) Identification of the catalytically active component of Cu–Zr–O catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Green Chemistry* 19, (1), 225-236.

52. Li, J.-F.; Zhao, L.; Li, J.; Li, M.; Liu, C.-L.; Yang, R.-Z.; Dong, W.-S.(2019) Highly selective synthesis of  $\gamma$ -valerolactone from levulinic acid at mild conditions catalyzed by boron oxide doped Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* 587, DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117244.
53. Shimizu, K.-i.; Kanno, S.; Kon, K.(2014) Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone by Ni and MoO<sub>x</sub> co-loaded carbon catalysts. *Green Chem.* 16, (8), 3899-3903.
54. Liu, D.; Zhang, L.; Han, W.; Tang, M.; Zhou, L.; Zhang, Y.; Li, X.; Qin, Z.; Yang, H.(2019) One-step fabrication of Ni-embedded hierarchically-porous carbon microspheres for levulinic acid hydrogenation. *Chemical Engineering Journal* 369, 386-393.
55. Yan, K.; Yang, Y.; Chai, J.; Lu, Y.(2015) Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental* 179, 292-304.
56. Tan, J.; Cui, J.; Cui, X.; Deng, T.; Li, X.; Zhu, Y.; Li, Y.(2015) Graphene-Modified Ru Nanocatalyst for Low-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Groups. *ACS Catalysis* 5, (12), 7379-7384.
57. Cecilia Blanco, V. F., Raul Carbonio.(2015) Hablemos de Perovskitas. *Bitacora Digital / Facultad de Ciencias Químicas (UCN)* 2, (2), Recuperado de <https://revistas.unc.edu.ar/index.php/PROCOAS->  
<http://revistas.unc.edu.ar/index.php/Bitacora/article/view/12808> el 27/04/2021.
58. Toledo, N.(2014) Estructura y actividad de catalizadores derivados de la perovskita LaCoO<sub>3</sub> modificada con Ru en el reformado oxidativo de combustible diesel. *Memoria para aspirar al grado de doctor en ingeniería química, Universidad de Castilla-La Mancha*, Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=94900> el 27/04/2021.
59. R.A. Vargas, R. C., M. Andreoli, E.S.M. Seo.(2007) Síntese e caracterização dos pós de Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3</sub>. *Matéria* 12, 8-21.
60. Franco, D. G.; Fuertes, V. C.; Blanco, M. C.; Fernández-Díaz, M. T.; Sánchez, R. D.; Carbonio, R. E.(2012) Synthesis, structure and magnetic properties of La<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>9</sub>: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions. *Journal of Solid State Chemistry* 194, 385-391.
61. Fuster, V.; Blanco, M. C.; Franco, D. G.; Tirao, G.; Nassif, V. M.; Nieva, G.; Carbonio, R. E.(2016) Synthesis of new double perovskites La<sub>1.98</sub>Mn<sub>1.11</sub>Mo<sub>0.89</sub>O<sub>5.93</sub> and La<sub>1.92</sub>Mn<sub>1.29</sub>Mo<sub>0.71</sub>O<sub>5.84</sub>: Characterization of structural and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds* 681, 444-454.
62. Blanco, M. C.; Paz, S. A.; Nassif, V. M.; Guimpel, J. J.; Carbonio, R. E.(2015) Synthesis and characterization of the new two-dimensional Heisenberg antiferromagnet double perovskite BaLaCuSbO<sub>6</sub>. *Dalton Trans* 44, (23), 10860-10866.
63. Yuan, Y.; Zhang, X.; Liu, L.; Jiang, X.; Lv, J.; Li, Z.; Zou, Z.(2008) Synthesis and photocatalytic characterization of a new photocatalyst BaZrO<sub>3</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, (21), 5941-5946.

64. Wang, Z.; Liu, B.; Lin, J.(2013) Highly effective perovskite-type BaZrO<sub>3</sub> supported Ru catalyst for ammonia synthesis. *Applied Catalysis A: General* 458, 130-136.
65. Sang-Wook Cheong, M. M.(2007) Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials* 6, 13-20.
66. Foo, G. S.; Polo-Garzon, F.; Fung, V.; Jiang, D.-e.; Overbury, S. H.; Wu, Z.(2017) Acid–Base Reactivity of Perovskite Catalysts Probed via Conversion of 2-Propanol over Titanates and Zirconates. *ACS Catalysis* 7, (7), 4423-4434.
67. Rajendran, M.; Rao, M. S.(1997) Strontium and calcium zirconyl citrates as precursors for the low-temperature synthesis of SrZrO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub> fine powders. *Journal of Materials Research* 12, (10), 2665-2672.
68. Lee, S.-Y.; Aris, R.(2006) The Distribution of Active ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation. *Catalysis Reviews* 27, (2), 207-340.
69. Ozkan, U. S.(2009) Design of Heterogeneous Catalysts New Approaches based on Synthesis Characterization and Modeling Editado por Umit S. Ozkan, Wiley-VCH, Alemania. ISBN: 978-3-527-32079-0.
70. Stephen Brunauer, P. H. E., Edward Teller.(1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
71. Dałbrowski, A.(2001) Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93, 135-224.
72. Langmuir, I.(1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part i. Solids. *Journal of American Chemical Society* 38, 2221–2295.
73. Okal, J.; Zawadzki, M.; Kępiński, L.; Krajczyk, L.; Tylus, W.(2007) The use of hydrogen chemisorption for the determination of Ru dispersion in Ru/ $\gamma$ -alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 319, 202-209.
74. X. Wu, B. C. G., T. S. King.(1989) Characterization of Silica-Supported Ruthenium Catalysts by Hydrogen Chemisorption and Nuclear Magnetic Resonance of Adsorbed Hydrogen. *Journal of Catalysis* 118, 238-254.
75. Jr, J. G.(1981) Characterization of Highly Dispersed Ru Catalysts by Chemisorption. *Journal of Catalysis* 68, 227-232.
76. Kubicka, H.(1976) Hydrogen Adsorption And Hydrogen- Oxygen Titration. *Reactions Kinetics and Catalysis Letters* 5, 223-228.
77. Nava, R.; Pawelec, B.; Castaño, P.; Álvarez-Galván, M. C.; Loricera, C. V.; Fierro, J. L. G.(2009) Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 92, (1-2), 154-167.
78. Blanco, E.; Rosenkranz, A.; Espinoza-González, R.; Fuenzalida, V. M.; Zhang, Z.; Suárez, S.; Escalona, N.(2020) Catalytic performance of 2D-Mxene nano-sheets for the



hydrodeoxygenation (HDO) of lignin-derived model compounds. *Catalysis Communications* 133, DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105833.

79. Mohit Badlani, I. E. W.(2001) Methanol a "smart" chemical probe molecule. *Catalysis Letters* 75, 137-149.

80. Mafokoane, M.; Seguel, J.; García, R.; Díaz de León, J. N.; Sepúlveda, C.; Escalona, N.(2021) Conversion of levulinic acid using CuO/WO<sub>3</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today* 367, 310-319.

81. Abdelrahman, O. A.; Heyden, A.; Bond, J. Q.(2014) Analysis of Kinetics and Reaction Pathways in the Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid To Form  $\gamma$ -Valerolactone over Ru/C. *ACS Catalysis* 4, (4), 1171-1181.

82. Joachim Gross, G. S.(2001) Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 1244-1260.

83. Joachim Gross, G. S.(2002) Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 5510-5515.

84. Altuntepe, E.; Emel'yanenko, V. N.; Forster-Rotgers, M.; Sadowski, G.; Verevkin, S. P.; Held, C.(2017) Thermodynamics of enzyme-catalyzed esterifications: II. Levulinic acid esterification with short-chain alcohols. *Appl Microbiol Biotechnol* 101, (20), 7509-7521.

85. Rojas, M.; Zarate, X.; Canales, R. I.; Dongil, A. B.; Pazo, C.; Saavedra-Torres, M.; Escalona, N.(2021) Conversion of succinic acid over Ni and Co catalysts. *Catalysis Today* 367, 165-176.

86. Neeraj P. Khare, B. L., Kevin C. Seavey, and Y. A. Liu.(2004) Steady-State and Dynamic Modeling of Gas-Phase Polypropylene Processes Using Stirred-Bed Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, 884-900.

87. Huerta-Flores, A. M.; Torres-Martínez, L. M.; Moctezuma, E.; Carrera-Crespo, J. E.(2018) Novel SrZrO<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure with enhanced photocatalytic activity: Band engineering and charge transference mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 356, 166-176.

88. Tao, S.; Irvine, J. T. S.(2007) Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub> sintered at 1325°C. *Journal of Solid State Chemistry* 180, (12), 3493-3503.

89. Kenneth S.W. Sing, R. T. W.(2004) Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorption Science & Technology* 22, 773-782.

90. Sun, M.; Xia, J.; Wang, H.; Liu, X.; Xia, Q.; Wang, Y.(2018) An efficient Ni<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O catalyst for hydrogenation of bio-derived methyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone in water under low hydrogen pressure. *Applied Catalysis B: Environmental* 227, 488-498.

91. Onrubia-Calvo, J. A.; Pereda-Ayo, B.; Cabrejas, I.; De-La-Torre, U.; González-Velasco, J. R.(2020) Ba-doped vs. Sr-doped LaCoO<sub>3</sub> perovskites as base catalyst in diesel exhaust purification. *Molecular Catalysis* 488, DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110913.
92. Vanina A. Mazzieri, M. R. S., Carlos R. Vera y Carlos L. Pieck Ricardo Grau.(2010) Preparation And Characterization Of Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts For The Hydrogenation Of Fatty Acid Methyl Esters. *Quim. Nova.* 33, 269-272.
93. Mudiyansele, K.; Al-Shankiti, I.; Foulis, A.; Llorca, J.; Idriss, H.(2016) Reactions of ethanol over CeO<sub>2</sub> and Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 197, 198-205.
94. Morales, R.; Campos, C. H.; Fierro, J. L. G.; Fraga, M. A.; Pecchi, G.(2016) Perovskite as nickel catalyst precursor – impact on catalyst stability on xylose aqueous-phase hydrogenation. *RSC Advances* 6, (72), 67817-67826.
95. Seetharamulu, P.; Hari Prasad Reddy, K.; Padmasri, A. H.; Rama Rao, K. S.; David Raju, B.(2009) Role of promoters on highly active nano-Ru catalyst supported on Mg–Al hydrotalcite precursor for the synthesis of ammonia. *Catalysis Today* 141, (1-2), 94-98.
96. Leonardi, S. A.; Tuler, F. E.; Gaigneaux, E. M.; Debecker, D. P.; Miro, E. E.; Milt, V. G.(2018) Novel ceramic paper structures for diesel exhaust purification. *Environ Sci Pollut Res Int* 25, (35), 35276-35286.
97. Loganathan, S.; babu, V. R.; Pugazhenti, G.; Mishra, R. K.; Thomas, S., Thermogravimetry Analysis for Characterization of Nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-323-46139-9.12001-8.
98. Heeres, H.; Handana, R.; Chunai, D.; Borromeus Rasrendra, C.; Girisuta, B.; Jan Heeres, H.(2009) Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C<sub>6</sub>-sugars (D-glucose and D-fructose) to  $\gamma$ -valerolactone using ruthenium catalysts. *Green Chemistry* 11, (8), 1247-1255.

**CAPÍTULO SEPTIMO: MATERIAL SUPLEMENTARIO.**



## Anexo 1 Cálculo gravimétrico de la fórmula exacta de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y temperatura de formación del $\text{RuO}_x$

a) Determinación del agua de hidratación del compuesto.

En el termograma la primera pérdida de masa que ocurre cercana a los  $100^\circ\text{C}$  corresponde a la pérdida de agua de hidratación.

$m = 10,2378 \text{ mg}$

% pérdida de masa: 29,6034 %

Masa molar  $\text{RuCl}_3$ :  $207,249 \text{ g mol}^{-1}$ .

$$\text{Agua de hidratación } x\text{H}_2\text{O} : \frac{207,249 \text{ g RuCl}_3}{70,3966 \%m \text{ RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} \times \frac{29,6034 \%m \text{ H}_2\text{O}}{18,00 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,00 \text{ g}} = 5 \text{ mol}$$

Formula:  $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Masa Molar:  $294,4020 \text{ g mol}^{-1}$ .

b) Determinación de la formación de  $\text{RuO}_x$

El segundo salto en la pérdida de masa se produce a  $438^\circ\text{C}$ .

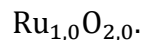
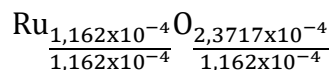
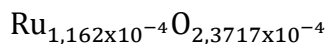
masa total de la muestra: 34,5830 mg

masa al final del análisis 15,5426 mg

%Ru en  $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 39,37 %.

$$\text{mol Ru en la muestra: } \frac{34,5830 \text{ mg}}{101,07 \text{ g Ru}} \times \frac{0,3397}{101,07 \text{ g Ru}} \times \frac{1 \text{ mol Ru}}{101,07 \text{ g Ru}} = 1,162 \times 10^{-4} \text{ mol Ru.}$$

$$\text{mol O: } \frac{15,5426 - 34,5830 \text{ mg} \times 0,3397}{15,9994 \text{ g O}} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15,9994 \text{ g O}} = 2,3717 \times 10^{-4} \text{ mol O.}$$



## Anexo 2 Ejemplo de cálculo para quimisorción, Ru/BaZrO<sub>3</sub>

Para el caso del cálculo de quimisorción se considera el contenido en masa nominal impregnado en el catalizador y se utilizó el modelo considerando las partículas cúbicas, debido a la poca información cristalográfica

Datos:

Contenido de rutenio: 0,73 % masa

Cantidad de hidrógeno quimisorbido: 9,5  $\mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1}$ .

Factor estequiométrico H:Ru : 1:1.

Sección transversal rutenio: 0,132  $\text{nm}^2 \text{ at}^{-1}$

la dispersión metálica (D) se utiliza la siguiente ecuación:

$$D = \frac{M_s}{M_t}$$

Donde:

M<sub>S</sub>: número de átomos metálicos superficiales, determinados por estequiometria a partir de los moles de H<sub>2</sub> quimisorbidos sobre el metal.

M<sub>T</sub>: número de átomos metálicos totales.

La superficie metálica se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$S_M = \frac{N_a \cdot \sigma \cdot D \cdot 1 \times 10^{-18}}{M}$$

Donde:

N<sub>a</sub>: número de Avogadro ( $\text{at mol}^{-1}$ )

$\sigma$ : sección transversal del átomo metálico ( $\text{nm}^2$ )

D: dispersión de la fase metálica

$10^{-18}$ : factor de conversión

M: masa molar del metal ( $\text{g mol}^{-1}$ )

El diámetro promedio de partícula de acuerdo con la aproximación a una partícula cubica se utiliza la siguiente ecuación:

$$d_m = \frac{5}{S_M \cdot \rho}$$

Donde:

$d_m$ : diámetro medio de partícula

$S_M$ : superficie metálica ( $m^2 Ru g_{cat}^{-1}$ )

$\rho$ : densidad del metal ( $g cm^{-3}$ )

a) Cálculo de átomos de rutenio en el catalizador.

$$\text{át rutenio: } \frac{0,73 \text{ g Ru}}{100 \text{ g cat.}} \times \frac{1 \text{ mol Ru}}{101,07 \text{ g Ru}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ át.}}{1 \text{ mol Ru}} = 4,35 \times 10^{19} \text{ át rutenio.}$$

b) Cálculo de la dispersión.  $\%D \frac{\text{át superficie}}{\text{át totales}}$

$$\text{át superficie: } \frac{9,5 \mu\text{mol H}_2}{1 \text{ gcat.}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2} \times \frac{1 \text{ mol Ru}}{1 \text{ mol H}} \times \frac{1 \times 10^{-6}}{1 \mu\text{mol}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ át.}}{1 \text{ mol Ru}} = 1,14 \times 10^{19} \text{ át rutenio.}$$

$$\%D \frac{\text{át superficie}}{\text{át totales}} = \frac{1,14 \times 10^{19} \text{ át rutenio}}{4,35 \times 10^{19} \text{ át rutenio}} \times 100\% = 26,2\%$$

c) Cálculo de la superficie metálica.

$$S_M = \frac{N_0 \sigma D}{M.M} = \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ át mol}^{-1} \times 0,1320 \text{ nm}^2 \text{ át}^{-1} \times 0,262}{101,7 \text{ g mol}^{-1}} = 1,49 \text{ m}^2 \text{ Ru gcat}^{-1}.$$

d) Cálculo del diámetro promedio de partícula.

$$d = \frac{5}{S_m \delta} = \frac{5}{204,7 \text{ m}^2 \text{ Ru gRu}^{-1} \times 12,45 \text{ gRu cm}^{-3} \times 1 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}} = 1,96 \text{ nm}$$

### Anexo 3 Cálculo de la pseudo constante de rapidez.

El ejemplo de cálculo a continuación es para los datos de conversión de Ru/SrZrO<sub>3</sub> a 250°C, para el primer punto a t= 0 min.

Para la determinación de la energía de activación se empleó el método gráfico de Arrhenius de acuerdo con la ecuación 5:

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln(A)$$

Donde:

k: pseudo constante de rapidez.

E<sub>a</sub>: energía de activación aparente J mol<sup>-1</sup>.

R: constante 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

T: temperatura absoluta K.

Para la determinación de la constante de rapidez se ajustaron los datos cinéticos a un modelo de primer orden, donde la ecuación integrada para primer orden es:

$$\ln[C] = \ln [C]_0 - kt$$

Donde:

[C]: concentración de ácido levulínico en mol L<sup>-1</sup> al tiempo t

[C]<sub>0</sub>: concentración de ácido levulínico inicial t=0 min

t: tiempo en min.

k: pseudo constante de rapidez en min<sup>-1</sup>

Al ajustar los datos cinéticos a esta ecuación se obtiene una grafica con pendiente negativa cuyo valor corresponde a -k, sin embargo mediante un trabajo matemático se puede obtener una grafica de pendiente positiva cuyo valor corresponde a k:

$$\ln[C] - \ln [C]_0 = -kt$$

$$\ln \left( \frac{[C]}{[C]_0} \right) = -kt$$

$$-\ln \left( \frac{[C]}{[C]_0} \right) = kt$$

Los datos cinéticos obtenidos para el catalizador Ru/SrZrO<sub>3</sub> a 250°C son:

Tiempo min	0	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240	300
Conversión %	1,16	20,52	46,99	64,6	70,79	80,19	90,08	96,66	100	100	100	100

La conversión al multiplicarla por la concentración inicial del ácido levulínico se transforma en concentración, ahora la concentración de ácido a cualquier tiempo t se relaciona con la conversión de acuerdo con la siguiente relación:

$$[C] = [C]_0 \left(1 - \frac{\text{Conv}}{100}\right)$$

Por lo tanto, para los datos del catalizador a tiempo t=0

$$[C] = 0,460 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(1 - \frac{1,16}{100}\right) = 0,455 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Luego el negativo logaritmo natural de la C/C<sub>0</sub> a t =0

$$-\ln\left(\frac{0,455 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,460 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right) = 0,01$$

Para todos los tiempos se tiene la siguiente tabla

Tiempo min	0	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240	300
Conversión %	1,16	20,52	46,99	64,6	70,79	80,19	90,08	96,66	100	100	100	100
Concentración A.L. mol L <sup>-1</sup>	0,455	0,366	0,2438	0,162	0,134	0,091	0,046	0,015	0	0	0	0
$-\ln(C/C_0)$	0,01	0,23	0,63	1,04	1,23	1,62	2,31	3,40	indeterminado			

Con los datos de  $-\ln(C/C_0)$  y tiempo, se construye la grafica para el modelo de *pseudo* primer orden donde por regresión considerando los tiempos entre 0-40 minutos se obtiene la pendiente de la recta del grafico la cual corresponde a la *pseudo* constante de rapidez, es importante asumir un modelo cinético para determinar la pseudo constante, ya que las gráficas a construir varían según el modelo cinético.

Para la temperatura de 250 °C se determino una constante de 0,0324 min<sup>-1</sup>.



### Anexo 4. Conversión a diferentes temperaturas para Ru/SrZrO<sub>3</sub>.

**Tabla S.1.** conversión a diferentes temperaturas para Ru/SrZrO<sub>3</sub>

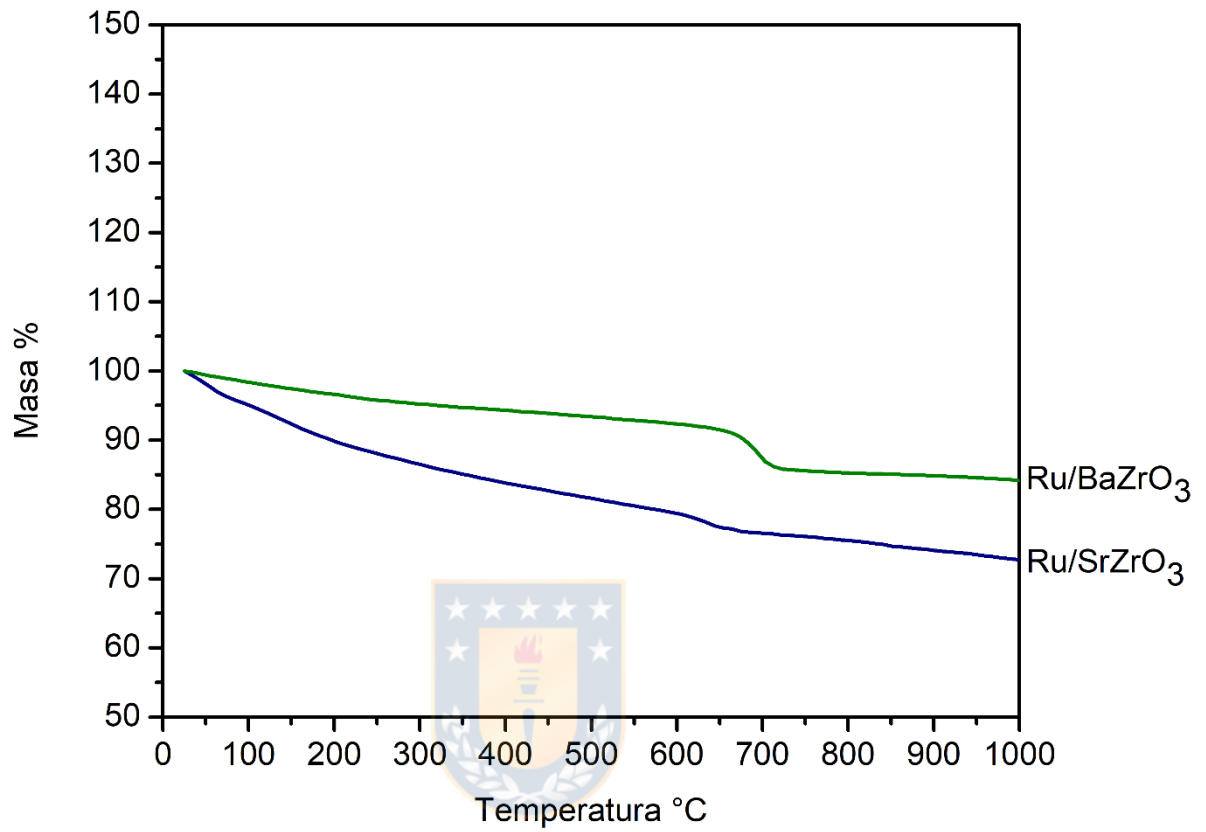
Tiempo min	Conversión %	Conversión %	Conversión %	Conversión %	Conversión %
T °C	150	175	200	225	250
0	0,00	0,00	0,83	1,09	1,16
10	0,00	3,03	4,89	15,95	20,52
20	0,00	2,87	11,86	22,99	46,99
30	0,00	5,18	13,33	36,73	64,60
40	1,44	7,38	18,10	57,39	70,79
50	1,91	10,93	25,90	97,41	80,19
60	2,22	15,67	34,03	100,00	90,08
90	1,99	20,12	74,34	100,00	96,66
120	4,41	28,42	95,45	100,00	100,00
180	10,55	40,80	98,79	100,00	100,00
240	11,88	60,05	100,00	100,00	100,00
300	14,96	81,11	100,00	100,00	100,00
Tiempo	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )
0	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
10	0,00	0,03	0,05	0,17	0,23
20	0,00	0,03	0,13	0,26	0,63
30	0,00	0,05	0,14	0,46	1,04
40	0,01	0,08	0,20	0,85	1,23
k	0,00028977	0,00175784	0,00475646	0,01968109	0,03246537
lnk	-8,15	-6,34	-5,35	-3,93	-3,43
T (K)	423,15	448,15	473,15	498,15	523,15
1000*1/T	2,36	2,23	2,11	2,01	1,91

## Anexo 5. Conversión a diferentes temperaturas para Ru/BaZrO<sub>3</sub>.

**Tabla S.2.** conversión a diferentes temperaturas para Ru/BaZrO<sub>3</sub>

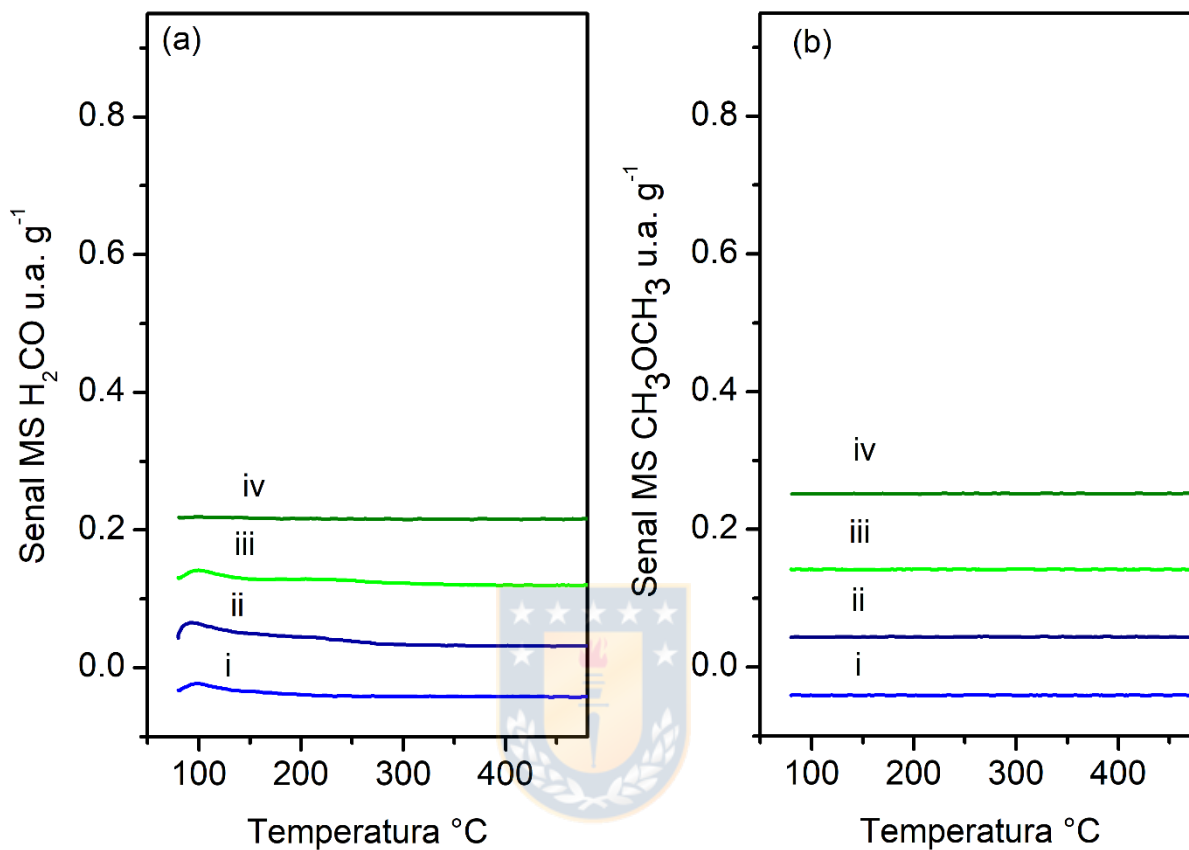
Tiempo min	Conversión %	Conversión %	Conversión %	Conversión %	Conversión %
T °C	150	175	200	225	250
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,84	4,48	34,47	35,83
20	0,00	1,69	7,06	55,27	50,48
30	0,00		10,34	83,29	69,37
40	0,00	1,48	17,62	97,77	85,35
50	0,00		27,02	100,00	98,85
60	0,00	1,74	35,69	100,00	100,00
90	0,00	2,75	49,10	100,00	100,00
120	0,00	3,72	95,09	100,00	100,00
180	0,00	5,72	100,00	100,00	100,00
240	0,00	5,57	100,00	100,00	100,00
300	0,00	13,28	100,00	100,00	100,00
Tiempo	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )	-ln(C/C <sub>0</sub> )
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,01	0,05	0,42	0,44
20	0,00	0,02	0,07	0,80	0,70
30	0,00	0,00	0,11	1,79	1,18
40	0,00	0,01	0,19	3,80	1,92
k	0	0,00021386	0,00450966	0,08972838	0,04581016
lnk	n.d	-8,45	-5,40	-2,41	-3,08
T K	423,15	448,15	473,15	498,15	523,15
1000*1/T	2,36	2,23	2,11	2,01	1,91

**Figura S.1.**



**Figura S.1.** Análisis de termogravimetría para los catalizadores reducidos y pasivados en flujo de helio.

**Figura S.2**



**Figura S.2.** Evolución de formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), sitios redox (a) y evolución de dimetil éter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), sitios ácidos (b), para i  $\text{SrZrO}_3$ , ii  $\text{Ru/SrZrO}_3$ , iii  $\text{BaZrO}_3$ , iv  $\text{Ru/BaZrO}_3$ .

Figura S.3

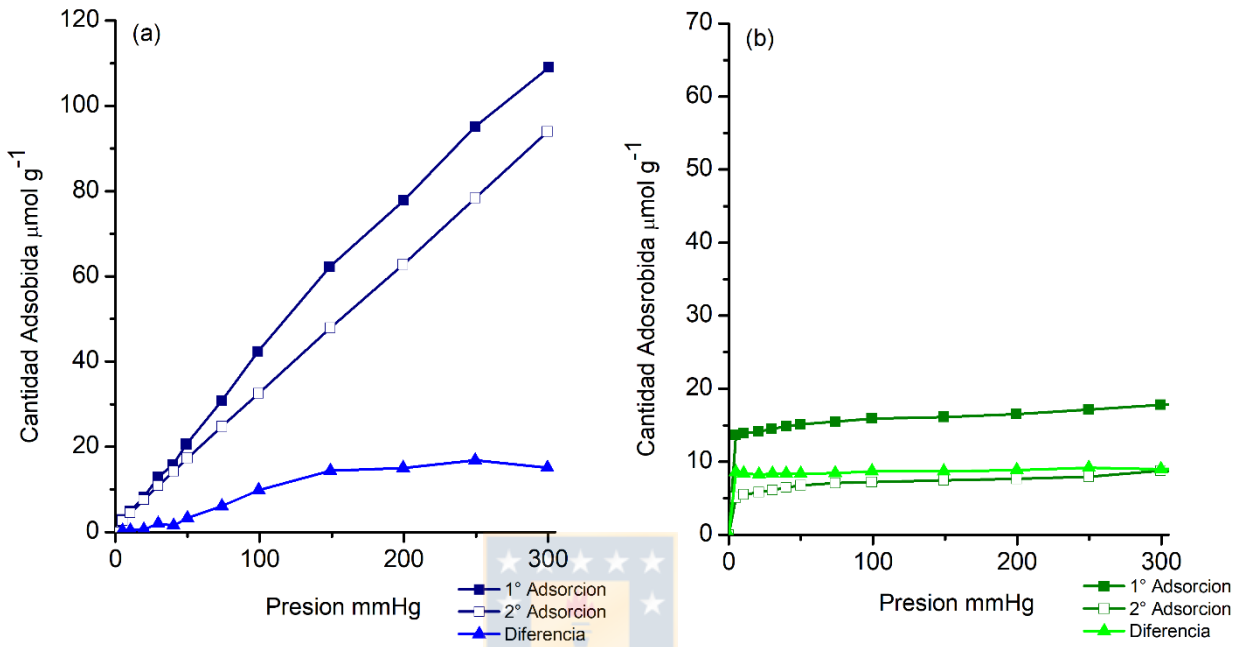


Figura S.3. Isotherma de quimisorción de hidrógeno para (a) Ru/SrZrO<sub>3</sub> y (b) Ru/BaZrO<sub>3</sub>.