



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Magíster en Ciencias con Mención en Química

**CONVERSIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE
CATALIZADORES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas para optar al grado académico de Magíster en ciencias con mención en Química

Por: DANA CAROLINA ARIAS MENDOZA

Profesora guía: Dra. Gina Pecchi Sánchez

Profesora co-guía: Dra. Carla Herrera Hernández

Concepción, octubre 2023

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

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas a las que el autor quiere mostrar su agradecimiento. En primer lugar, la Dra. Gina Pecchi, la Dra. Carla Herrera y la Dra. Catherine Sepúlveda por confiar en mi desde un inicio, abriéndome las puertas a su grupo de investigación, por siempre guiarme en mi trabajo y brindarme su apoyo. Agradezco a mis padres que me han apoyado incondicionalmente, por ser mi soporte en los momentos duros y siempre impulsarme durante el desarrollo del magíster. A mis compañeros del laboratorio de Catálisis 2 por su colaboración y el grato ambiente de trabajo que siempre hubo. A mis amigos Katy, Thomas, Diego y Pedro les agradezco mucho por todo el apoyo y la ayuda que me han brindado durante este proceso. Sin ustedes, no hubiera sido posible completar mi tesis. Gracias por todo, y espero que podamos seguir siendo amigos mientras avanzamos en nuestras carreras. A mi pareja Francisco, quien estuvo presente en los momentos más difíciles y me ayudó a seguir adelante, gracias por su constante estímulo y cariño. Me gustaría mostrar mi agradecimiento a los profesores por compartir sus conocimientos, a la Facultad de Ciencias Químicas y a su Directora por su apoyo en todo momento. Finalmente quiero agradecer a Dios, por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de toda mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

INDICE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
PRIMER CAPITULO: INTRODUCCIÓN.	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Biomasa.....	1
1.2 Biomasa lignocelulósica	3
1.3 Acido levulínico (AL)	5
1.4 Perovskitas	10
SEGUNDO CAPITULO: HIPOTESIS Y OBJETIVOS.	14
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	15
2.1 Hipótesis.....	15
2.2 Objetivo General.....	15
2.3 Objetivos específicos.....	15
TERCER CAPITULO: METODOLOGÍA.....	17
3. METODOLOGÍA	18
3.1 Síntesis de los catalizadores	18
3.1.1 Síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	18
3.2 Técnicas de caracterización	20
3.2.1 Análisis elemental (AAS)	20
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	21
3.2.3 Fisisorción de N_2 a -196°C	22
3.2.4 Reducción térmica programada de H_2 (RTP- H_2)	25
3.2.4 Desorción térmica programada de NH_3 (DTP NH_3)	27
3.2.5 Desorción térmica programada de CO_2 (DTP CO_2)	28
3.2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	29
3.3 Actividad catalítica	31
CUARTO CAPITULO: RESULTADOS Y DISCUSION.	36

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1 Caracterización de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) calcinados sustituídos.....	37
4.1.1 Análisis elemental.....	37
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	38
4.1.3 Fisisorción de N_2 a -196°C	41
4.1.4 Reducción térmica programada (RTP- H_2).....	42
4.1.5 Desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3)	44
4.1.6 Desorción a temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2)	46
4.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	48
4.2 Actividad catalítica reacción de conversión de AL.....	53
4.3 Efecto de la temperatura en la hidrogenación de AL sobre $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$	60
4.4 Efecto de la presión de H_2 en la conversión de AL sobre $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$.	64
4.5 Reciclos en la hidrogenación de AL sobre $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$	66
QUINTO CAPITULO. CONCLUSIONES.	71
5. CONCLUSIONES	72
SEXTO CAPITULO: BIBLIOGRAFIA.....	73
6. BIBLIOGRAFIA.....	74
SEPTIMO CAPITULO: ANEXOS.....	84

INDICE TABLAS

Tabla 1. Materiales sintetizados.	18
Tabla 2. Masa de sales precursoras y complejante empleados en la síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	19
Tabla 3. Composición, superficie específica y tamaño de cristal para las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	37
Tabla 4. Consumo de H_2 para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	43
Tabla 5. Sitios ácidos para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	45
Tabla 6. Energías de ligadura (eV) y composición superficial para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	51
Tabla 7. Razón atómica superficial para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	52
Tabla 8. Velocidad inicial de reacción (r_0) y rapidez de reacción normalizada (r_0') para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	55
Tabla 9. Velocidad inicial de reacción para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$) a 130°C , 150°C , 200°C y 250°C y parámetros cinéticos.	62
Tabla 11. Velocidad inicial de reacción para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ a 10, 25, 35 y 50 bar de presión de H_2	65
Tabla 12. Composición porcentual para catalizador $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco, post reacción sin regenerar (SR) y recuperado luego de 2 reciclos (R2).	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Composición de biomasa lignocelulósica.....	4
Figura 2. Productos derivados del ácido levulínico (AL).	6
Figura 3. Rutas para la síntesis de GLV mediante hidrogenación de AL.	7
Figura 4. Hidrogenación de AL para producir MTHF.....	9
Figura 5. Diagrama de la estructura cristalina cúbica de perovskita.	11
Figura 6. Espectrómetro Perkin Elmer modelo 3100.....	20
Figura 7. Espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700.....	21
El tamaño medio de los cristales se calculó con la ecuación de Scherrer:	22
Figura 8. Equipo Micrometrics TRISTAR II 3020.	23
Figura 9. Equipo Quantachrome ChemBET TPR/TPD.	25
Figura 10. Equipo Micrometrics Autochem II.....	27
Figura 11. Espectrofotómetro STAIB Instruments modelo RQ-300.....	29
Figura 12. Reactor Parr® 4848 donde se realiza la evaluación catalítica.	31
Figura 13. Cromatógrafo de gases Clarus® 400 Perkin Elmer.	32
Figura 14. Difractogramas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$), • = LaCoO_3 , * = SrCO_3 , ♦ = Co_3O_4	40
Figura 15. Isotermas adsorción-desorción N_2 a 77 K para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$)......	41
Figura 16. Perfil de RTP- H_2 para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$)... ..	43
Figura 17. Perfil DTP- NH_3 para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).	45
Figura 18. Perfil DTP- CO_2 para las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).....	47
Figura 19. Espectros XPS de La3d, Sr3d, Co2p, O1s para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$)......	49
Figura 20. Conversión de AL en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) a 250°C y 50 bar de presión de H_2	54
Figura 21. Distribución de productos al 10% de conversión para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$)......	57
Figura 22. Esquema de reacción propuesto para la hidrogenación de AL sobre los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$)......	59
Figura 23. Conversión de AL a una presión de 50 bar de H_2 y temperatura de reacción de 130°C, 150°C, 200°C y 250°C.....	61

Figura 24. Gráfico de Arrhenius para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$) y parámetros cinéticos.	62
Figura 25. Distribución de productos a 1 h de reacción para el catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$).	63
Figura 26. Conversión de AL a 250°C y 10, 25, 35 y 50 bar de presión de H_2 .65	
Figura 27. Reciclos de reacción para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco, sin regenerar (SR) y regenerado en R1 y R2.	67
Figura 28. Difractogramas de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco y post reacción sin regenerar (SR) y recuperado luego de 2 ciclos (R2).	69
Figura 29. Distribución de productos al 10% de conversión con $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco, sin regenerar (SR) y regenerado en R1 y R2.	70

LISTA DE ABREVIATURAS

AL	Ácido levulínico
ALA	Angelica lactona
GVL	δ -valerolactona
PA	Ácido pentanoico
4-HPA	Ácido 4-hidroxipentanoico
AA	Análisis elemental
DRX	Difracción de rayos-X
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
TCD	Detector de conductividad térmica
RTP H ₂	Reducción a temperatura programada de hidrógeno
DTP NH ₃	Desorción Térmica Programada de NH ₃
DTP CO ₂	Desorción Térmica Programada de CO ₂
XPS	Espectroscopía foto electrónica de rayos-X

RESUMEN

Esta tesis describe la síntesis y caracterización de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, con $X_{\text{Sr}} = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2$ para ser utilizados como catalizadores en la hidrogenación catalítica de ácido levulínico (AL). Los catalizadores fueron sintetizados empleando el método del citrato y fueron caracterizados mediante las técnicas de espectroscopía de absorción atómica (AAS), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 a 77K, reducción térmica programada de H_2 (RTP- H_2), desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3), desorción a temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La evaluación catalítica se realizó en un reactor batch a una temperatura de reacción de 250 °C y una presión de H_2 igual a 50 bar. Adicionalmente, sobre la perovskita más activa $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$, se realizó un estudio del efecto de la temperatura de reacción y de la presión de H_2 en la conversión de AL. Los resultados de actividad catalítica mostraron una mayor conversión de AL sobre el catalizador sustituido con un 10% de Sr, lo cual fue atribuido a una mayor cantidad de especies de Co^{2+} superficiales. Una sustitución mayor a un 20% de Sr provocó una disminución de la actividad catalítica, atribuido a la formación de fases segregadas en la superficie. Se observó que la formación del producto principal gama valerolactona (GVL) se ve favorecida vía formación del intermediario ácido 4 hidroxipentanoico (4-HPA) para el catalizador LaCoO_3 y vía formación de angélica lactona (ALA) para la serie sustituida de perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.05, 0.10, 0.20$).

ABSTRACT

This thesis describes the synthesis and characterization of mixed oxides with perovskite-like structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, with $X_{\text{Sr}} = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2$ to be used as catalysts in the catalytic hydrogenation of levulinic acid (LA). The catalysts were synthesized employing the citrate method and characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption at 77K, temperature programmed reduction with H_2 (TPR- H_2), temperature programmed desorption of NH_3 (TPD- NH_3), temperature programmed desorption of CO_2 (TPD- CO_2) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The catalytic evaluation was performed in a batch reactor at a reaction temperature of 250 °C and H_2 pressure equal to 50 bar. Additionally, for the most active perovskite $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$, a study of the effect of reaction temperature and H_2 pressure on LA conversion was performed. The catalytic activity results showed a higher LA conversion for the 10% Sr substituted catalyst, which was attributed to a higher amount of Co^{2+} surface species. For substitution higher than 20% of Sr, a decrease of the catalytic activity was observed, which was attributed to the formation of surface segregated phases. Additionally, significant differences were observed regarding to the mechanism formation of the main reaction product. It was observed that gamma valerolactone (GVL) formation is favored via formation of the 4-hydroxypentanoic acid (4-HPA) intermediate over the LaCoO_3 catalyst, while over the substituted $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ series ($X_{\text{Sr}} = 0.05, 0.10, 0.20$) perovskites occurs via formation of angelica lactone (ALA).

PRIMER CAPITULO: INTRODUCCIÓN.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Biomasa

Uno de los mayores desafíos de la sociedad actual consiste en la transición de los recursos fósiles hacia una sociedad más sostenible basada en materia prima y energía renovable¹. Diversos factores como la creciente demanda mundial de energía, la acumulación atmosférica de CO₂ y el consecuente aumento del efecto invernadero, así como las dificultades para explotar las reservas existentes, han estimulado la búsqueda de alternativas energéticas sostenibles y amigables con el medio ambiente, tales como energía solar, eólica, nuclear, así como también de materia prima derivada de residuos de biomasa^{2,3}. Como fuente de energía alternativa, los residuos de biomasa se caracterizan por ser una buena opción, debido a que se puede obtener una amplia diversidad de productos químicos aplicables para necesidades de transporte, farmacéutica, industria y electricidad⁴. La biomasa es la única materia prima sostenible y fuente abundante y concentrada de carbono no fósil que está disponible en la tierra, ya que puede fijar el CO₂ en la atmósfera a través del proceso de fotosíntesis^{5,6}. Además, la biomasa tiene una ventaja adicional al permitir la obtención de productos químicos de mayor valor agregado⁷. Por lo tanto, utilizar de manera efectiva y sostenible los residuos de biomasa se ha convertido en un importante tema de investigación⁸.

Los residuos de biomasa son una categoría de residuos sólidos a granel generados a partir de múltiples ramas de la producción agrícola y forestal. Se estima que anualmente se generan más de 2×10^{11} toneladas de residuos de biomasa en todo el mundo⁹. Una gran cantidad de estos desechos provienen de la paja del trigo, de la caña de azúcar, de la mazorca y el sorgo del maíz, así también residuos de la producción de madera, como astillas, pellets y podas municipales^{7,10,11}. En muchos países en desarrollo, cantidades tan grandes de biomasa residual se tratan principalmente a través de vertederos o incineración directa para la recuperación de energía, lo que provoca un enorme desperdicio de recursos y una grave contaminación ambiental⁸. Los productos químicos denominados moléculas plataformas, importantes a escala comercial especialmente si son derivados de la biomasa lignocelulósica, proporcionan sustitutos directos de los productos petroquímicos existentes. Estos incluyen: glucosa, sorbitol, furfural, ácido levulínico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido succínico, ácido aspártico, ácido itactónico glicerol, propilenglicol, metanol, etanol, etilenglicol, ácido fórmico, glicol aldehído^{6,12}.

1.2 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulosa que se puede obtener de la madera, los residuos de producción agrícola, residuos de procesamiento forestal y diversas plantas de energía, se considera el recurso de biomasa renovable más abundante en la tierra ya que forma parte del proceso de fotosíntesis. Este proceso implica la combinación de CO₂ y H₂O utilizando la radiación ultravioleta proveniente de la luz solar como fuente de energía para la obtención de azúcares (C₅-C₆) con la subsecuente producción de O₂ como sub-producto^{1,13,14}. La biomasa lignocelulósica se compone principalmente de tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1), el componente principal es la celulosa (38-50%), un biopolímero renovable que podría servir como materia prima para la producción de combustibles y/o compuestos químicos de interés industrial, ya que se produce naturalmente en grandes cantidades^{1,15,16}. La celulosa consiste en cadenas unidas covalentemente por monómeros de D-glucosa, que a través de extensos enlaces de hidrógeno forman redes altamente estables¹⁵. Además, la celulosa se puede hidrolizar a una variedad de sustancias energéticas importantes y compuestos de plataforma como 5-hidroximetilfurfural (HMF) y ácido levulínico (AL)¹⁶, a través de hidrólisis bajo condiciones ácidas para la obtención de la glucosa, seguido de isomerización y deshidratación ácida para producir 5-hidroximetilfurfural (HMF). Debido a la inestabilidad del HMF en ambiente ácido, a altas temperaturas (140°C y 180°C), se puede convertir fácilmente en AL y ácido fórmico^{17,18}. Debido a su obtención renovable y

sustentable a partir de la biomasa lignocelulósica, el AL se ha convertido en una materia prima ideal para la generación de combustibles líquidos^{16,19}. Actualmente, la obtención de AL a partir de celulosa es una ruta atractiva en la investigación de la conversión de biomasa²⁰.

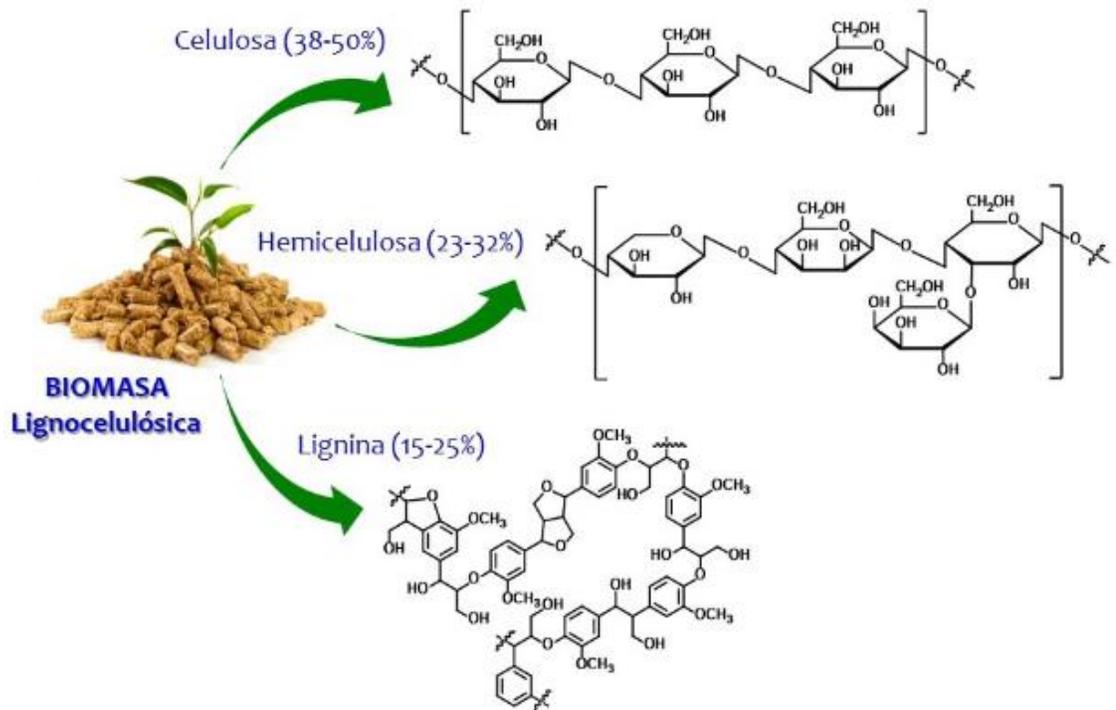


Figura 1. Composición de biomasa lignocelulósica¹.

1.3 Acido levulínico (AL)

La conversión de la biomasa lignocelulósica en productos químicos de mayor valor agregado puede entenderse como la transformación de un conjunto de moléculas derivadas de la biomasa, conocidas como moléculas plataforma²¹. El AL, también conocido como ácido 4-oxopentanoico o ácido γ -cetovalérico es una molécula derivada de la biomasa lignocelulósica y se considera uno de los productos químicos de plataforma importantes, capaz de convertirse en diversos compuestos de gran demanda industrial^{21,22}. Los productos obtenidos de la conversión catalítica de AL se utilizan ampliamente como aditivo y precursor para combustibles, fragancias, tintas, baterías, disolventes químicos, especias y síntesis farmacéutica^{23,24}. Además, Los productos químicos derivados del AL presentan uso potencial como plastificante, textil, alimento para animales, recubrimiento y anticongelantes²⁵. El AL también es un intermediario orgánico prometedor para la obtención catalítica de varios productos químicos de mayor valor agregado como éster de levulinato, γ -valerolactona (GVL), ácido acrílico, 1,4-pentadiol, angélica lactona (ALA), 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF), ácido δ -aminolevulínico (DALA)²⁴⁻²⁶. Algunos de los productos derivados de la conversión de AL se muestran en la Figura 2.

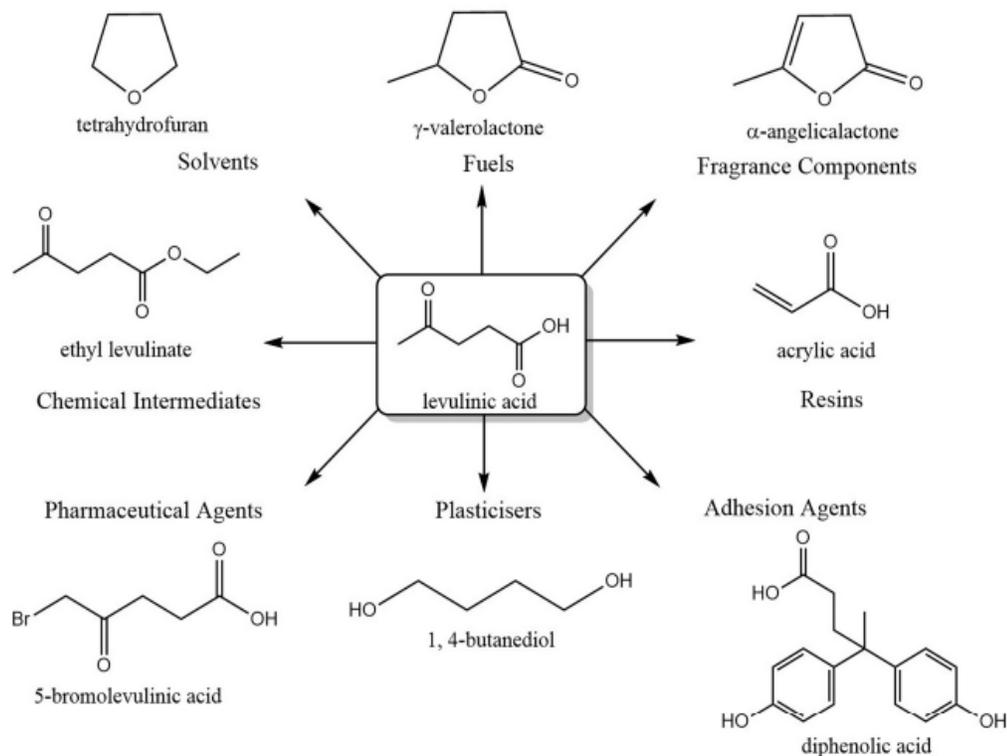


Figura 2. Productos derivados del ácido levulínico (AL)¹⁶.

Entre estos compuestos de plataforma, la GVL, producto obtenido por hidrogenación de AL, se considera un intermediario importante en los procesos de síntesis de varios combustibles líquidos, ayudando a reducir las emisiones netas de carbono^{27,28}. Las propiedades fisicoquímicas de la GVL incluyen principalmente un alto punto de ebullición (207°C), alto punto de inflamación (96,1°C), bajo punto de fusión (-31°C), baja toxicidad y elevada solubilidad en agua^{28,29}. La GVL no solo se considera uno de los compuestos plataforma derivados de biomasa más prometedores, sino que también es un disolvente orgánico verde con un excelente rendimiento²⁷. En la literatura, se ha reportado

la síntesis catalítica de GVL a partir de AL mediante dos rutas diferentes que se muestran en la Figura 3^{16,27}. En la primera ruta, la GVL es obtenida a través de la deshidratación de AL para formar angélica lactona (ALA) seguida de hidrogenación, y en la segunda ruta, el LA es reducido a ácido 4-hidroxipentanoico (4-HPA) y posteriormente deshidratado para la obtención de GVL³⁰.

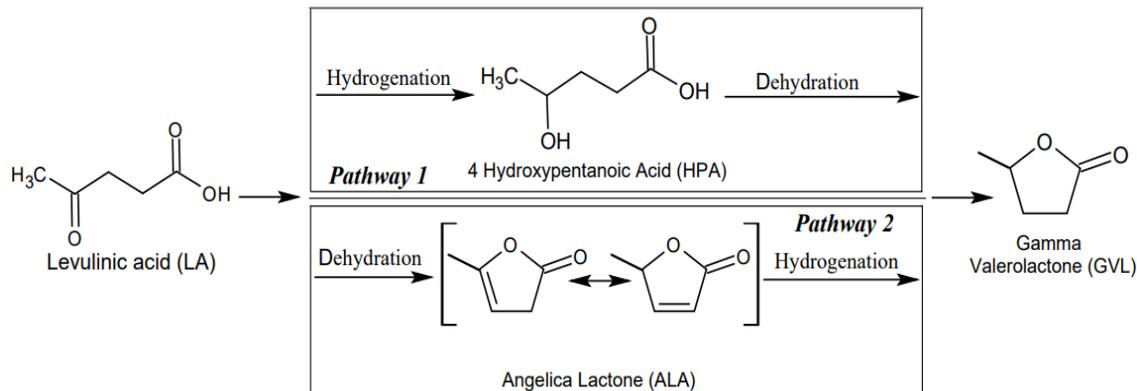


Figura 3. Rutas para la síntesis de GLV mediante hidrogenación de AL²⁷.

Diversos reportes se han centrado en el estudio de la hidrogenación de AL para preparar GVL sobre catalizadores homogéneos, heterogéneos o una mezcla de ambos²⁷. Los metales nobles como el Ru, Pd, Rh, Pt y Au han sido ampliamente utilizados debido a su alta actividad y elevada selectividad hacia GVL^{27,31}. El Ru muestra el mayor rendimiento hacia GVL y su alta selectividad es atribuida a su alta capacidad hidrogenante para compuestos carbonílicos alifáticos. Manzer y col³² reportaron el uso de carbón activado como soporte para catalizadores con

un contenido de 5% m/m de los metales nobles Ru, Ir, Rh, Re, Pd y Pt para la hidrogenación de AL a GVL, siendo el catalizador de 5% Ru/C el de la mayor selectividad hacia la GVL^{30,32}. Las condiciones de este proceso catalítico se optimizaron a 500 psi de presión de H₂ a 150°C durante 4 h para obtener una conversión del 100% de AL y selectividad de GVL superior al 97%³². Así mismo, Zhi-Pei Yan y col. reportaron para la hidrogenación de AL a 1.2 MPa de presión de H₂, 130°C, 160 min de reacción, empleando metanol como solvente un catalizador de Ru soportado en carbón activado con una conversión de 92% de AL y la mayor selectividad hacia GVL (99%) en comparación con los catalizadores de Pd/C, níquel Raney y níquel Urushibara³³. La limitada disponibilidad y elevado costo de los metales nobles los hacen insostenibles para aplicaciones prácticas y a mayor escala³¹. Es por esto que, se ha incrementado el uso de catalizadores a base de metales no nobles tales como Ni, Cu y Co para ser utilizados en la reacción de hidrogenación selectiva de AL hacia GVL^{27,31}. La GVL también se puede convertir a el ácido pentenoico, 1,4-pentanediol (1,4-PDO) y 2-MTHF, productos con un alto valor comercial utilizados como disolventes alternativos en la industria farmacéutica, aditivos para combustibles, aditivos de alimentos, producción de poliésteres^{26,34}. La síntesis del 2-MTHF también ha recibido mucha atención ya que debido a su excelente estabilidad, buena hidrofobicidad, alto valor calorífico y un número de octano adecuado, puede ser utilizado como aditivo de combustibles mezclarlo ser mezclado directamente hasta un 70% en la gasolina regular³⁴⁻³⁶. Debido a las ventajas

inherentes de estos compuestos, resulta interesante el estudio de rutas catalíticas para la conversión del AL a GVL, y la posterior apertura del anillo GVL hacia la formación de PA favorecida por sitios básicos fuertes (Figura 4). La GVL puede reducirse a 1,4 PDO para luego deshidratarse a 2-MTHF³⁷, cuya transformación catalítica se muestra en la Figura 4³⁰. Yan y col. reportaron a 6 MPa de presión de H₂ y 240 °C durante 6 h un rendimiento de 91% hacia 2-MTHF utilizando GVL como sustrato y Cu/ZrO₂ como catalizador²⁵. Obregon y col. reportaron para la conversión catalítica de AL sobre un catalizador de 23Ni-12Cu/Al₂O₃ un rendimiento hacia 2-MTHF de 56% en presencia del disolvente 2-PrOH a 250°C y 7 MPa de presión de H₂³⁸. La búsqueda de catalizadores con elevada actividad y selectividad hacia productos más hidrogenados que la GVL es un desafío debido a la elevada estabilidad termodinámica de la GVL, lo que lo convierte en el paso determinante de la velocidad de reacción³⁹.

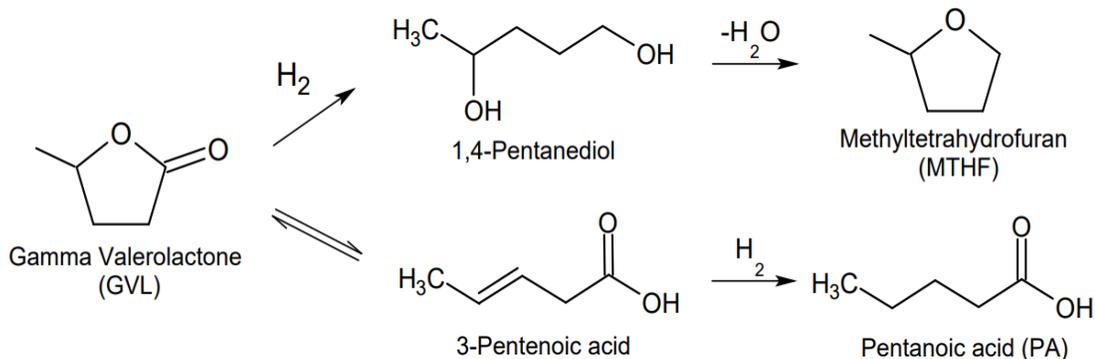


Figura 4. Hidrogenación de AL para producir MTHF³⁰.

1.4 Perovskitas

Los óxidos mixtos con estructura de tipo perovskita de metales de transición son considerados como materiales alternativos para reemplazar los catalizadores de metales nobles, debido a que poseen un bajo costo de manufactura, presentan alta actividad, posibilidad de intercambiar cationes, estabilidad térmica y son fáciles de preparar^{28,40}. La perovskita es un mineral compuesto de óxido de titanio y calcio (CaTiO_3) descubierto por Gustav Rose en 1839 y estudiada por Lev A. Perovski, en cuyo honor fue nombrado⁴¹. Las perovskitas se pueden representar mediante la estructura de fórmula general ABX_3 , donde A es un catión de elevado tamaño, B un catión pequeño de transición y X es un anión, generalmente oxígeno^{42,43}. Las propiedades fisicoquímicas de la estructura tipo perovskita pueden ser modificadas por la sustitución del sitio A/sitio B^{40,44}. La razón de la versatilidad catalítica de estos materiales, junto con su estabilidad a alta temperatura, radica principalmente en la alta movilidad del oxígeno y la estabilización en la estructura de estados de oxidación de los cationes no habituales. Ambas propiedades conducen a la no estequiometría de oxígeno en la estructura y la regulación de esta condición se puede controlar mediante la sustitución parcial adecuada de cationes en las posiciones A y B⁴⁵⁻⁴⁷.

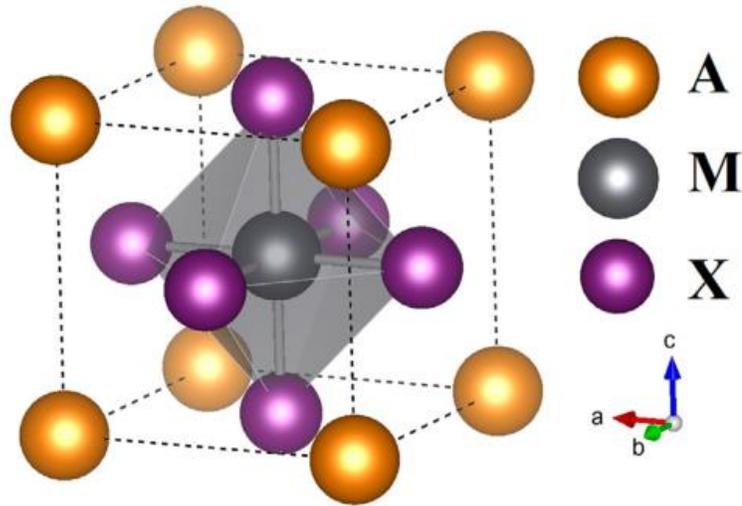


Figura 5. Diagrama de la estructura cristalina cúbica de perovskita⁴³.

La superficie de perovskitas de lantano es capaz de adsorber y desorber especies de oxígeno activas creando vacancias o centros catalíticos, haciendo posible su aplicación en reacciones de oxidación y combustión⁴⁸. Se ha reportado que la cobaltita de lantano (LaCoO_3) es eficiente para la producción de hidrógeno mediante el reformado oxidativo de hidrocarburos pesados^{49,50}, así como para la oxidación parcial de ciclohexano con O_2 como oxidante⁴⁸ y activos para la hidrogenación de etileno⁵¹ y síntesis de alcohol⁵². La sustitución parcial en el sitio A con otro dopaje catiónico metálico puede la aparición de estados de oxidación no usuales del catión B y formación de defectos estructurales^{44,53}. Estas relaciones no estequiométricas no solo son responsables de la actividad catalítica, sino que también de la movilidad del oxígeno dentro de la red cristalina^{40,54}. Liu y col. reportaron que una sustitución de La en el sitio A de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A: Sr, Ce, Eu o K) presentan mayor superficie que LaMnO_3 ⁵⁵. Por otro

lado, S. Royer y col. reportaron que la sustitución parcial del catión A por cationes de diferente estado de oxidación como Sr^{+2} y Ce^{+4} modifican la concentración de vacancias e influye en la movilidad del oxígeno^{56,57}. Wang reporta que el dopaje con Sr permite aumentar las vacancias, ya que $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ posee más vacancias de oxígeno que LaCoO_3 y mejora la capacidad de movilidad de oxígeno en la red cristalina⁵⁸. La sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} en LaCoO_3 permite generar cambios en la estructura de la perovskita que mejora su actividad catalítica en reacciones de oxidación de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos, hollín y reacción de Fischer-Tropsch^{56,59,60}. K Song y col. reportan un aumento notable en la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO y CH_4 al sustituir en LaMnO_3 el La^{+3} por Ag^+ , Sr^{+2} y Ce^{+4} ^{57,61}. Recientemente, J Seguel y col. reportaron sobre LaCoO_3 a 250°C , presión de H_2 de 40 bar durante 5 h, que la conversión de AL siguió la ruta de hidrogenación con una elevada conversión de AL y formación de GVL, 4-HPA y ácido pentanoico (PA) como productos de reacción⁶².

La estabilidad de la GVL hace necesario diseñar un catalizador que además de convertir el AL en GVL, permita conseguir productos más hidrogenados que la GVL tales como PA, 1,4 Pentanodiol y 2-MTHF. Para conseguir este objetivo es necesario que el catalizador presente sitios básicos^{30,62}. La sustitución de un catión trivalente (La^{3+}) por un catión divalente (Sr^{2+}) en la perovskita de LaCoO_3 es una ruta adecuada para generar sitios básicos en la estructura⁶³, aumentando la formación de especies de Co^{2+} en la superficie, más activas para los pasos de

hidrogenación que el Co^{3+} oxidado^{62,64,65}. Así mismo, la formación de especies de Co^{2+} produce un aumento en la fuerza de los sitios básicos, capaces de donar mayor densidad electrónica y aumentar la actividad catalítica hacia la formación de productos más hidrogenados que la GVL³⁰. Además, la presencia de especies superficiales de O^{2-} generadas por la sustitución con Sr^{2+} en la estructura de perovskita favorecen la creación de sitios básicos y la ruta de hidrogenación de AL⁶².

Debido a que se ha reportado una alta actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de AL para estructuras tipo perovskita con presencia de sitios básicos y que sustituidos pueden generar vacancias de oxígeno, en el presente trabajo se propone sustituir parcialmente La(III) por Sr(II) en LaCoO_3 para aumentar la fuerza básica y cantidad de oxígeno de la red. La propuesta considera encontrar un material con una elevada actividad catalítica en la conversión de AL y selectivo hacia la formación de productos de apertura del anillo de la GVL, una molécula que debido a su alta estabilidad termodinámica dificulta la formación de productos más hidrogenados.

SEGUNDO CAPITULO: HIPOTESIS Y OBJETIVOS.

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

- La sustitución con Sr en el catión A en una cobaltita de lantano permitirá generar alteraciones o defectos estructurales en la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.
- La sustitución de Sr en una estructura cristalina de tipo perovskita de LaCoO_3 permitirá aumentar su basicidad y mejorar su actividad catalítica en la reacción de conversión de ácido levulínico (AL).

2.2 Objetivo General

Evaluar la actividad de catalizadores heterogéneos de metales de transición a base de Co y Sr con estructura tipo perovskita en la reacción de conversión de AL hacia productos más hidrogenados que la γ -valerolactona (GVL).

2.3 Objetivos específicos

- Diseñar catalizadores de cobaltita de lantano parcialmente sustituidos con estroncio (Sr) con estructura tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$; $X_{\text{Sr}}=0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).
- Evaluar el efecto de la sustitución de Sr en el sitio A ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$; $X_{\text{Sr}}=0, 0.05, 0.10, 0.20$) sobre la selectividad en la reacción de hidrogenación de AL.
- Evaluar la estabilidad del catalizador con mejor rendimiento catalítico en ciclos consecutivos de reacción.

- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con la actividad catalítica y selectividad en la reacción de hidrogenación de AL.

TERCER CAPITULO: METODOLOGÍA.

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de los catalizadores

3.1.1 Síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

La síntesis de las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) se llevó a cabo mediante el método del citrato. Cantidades estequiométricas de disoluciones de los nitratos de las sales correspondientes: nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%), nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, 96%), y nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Merck, 99%) fueron adicionadas a una disolución acuosa de ácido cítrico (Tabla 2). La disolución resultante fue agitada durante 15 min a temperatura ambiente y luego evaporada lentamente a 60°C bajo vacío en un rotavapor hasta la formación del gel. El gel fue secado en una estufa a vacío a 100°C por 3 h mantenido a 150°C por 12 h y el sólido resultante fue calcinado a 700°C por 8 h a una velocidad de calentamiento de 1°C min^{-1} .

Tabla 1. Materiales sintetizados.

Material	Denominación
LaCoO_3	$X_{\text{Sr}}=0.00$
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$	$X_{\text{Sr}}=0.05$
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$	$X_{\text{Sr}}=0.10$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	$X_{\text{Sr}}=0.20$

Tabla 2. Masa de sales precursoras y complejante empleados en la síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

Perovskita	Masa $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) ± 0.0001	Masa $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) ± 0.0001	Masa $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (g) ± 0.0001	Masa $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (g) ± 0.0001
LaCoO_3	8.8051	5.9174	0.0000	11.7216
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$	8.4531	5.9798	0.2175	11.8451
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$	8.0935	6.0435	0.4396	11.9713
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	7.3508	6.1751	0.8983	12.2319

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Análisis elemental (AAS)

Para determinar la composición porcentual en masa de los cationes, se empleó la técnica espectroscópica de absorción atómica (AAS). Este estudio se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 3100 (Figura 6). La técnica utiliza la muestra solubilizada, la que posteriormente se atomiza en el interior del equipo para pasar por una fuente de excitación de electrones que permite identificar la composición. Se requiere una longitud de onda específica para cada analito (catión).



Figura 6. Espectrómetro Perkin Elmer modelo 3100.

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de los materiales se determina por Difracción de Rayos X (DRX) de polvo. El análisis se realizó en un espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700 (Figura 7) que utiliza la radiación correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$ del anticátodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ CuK_{α}). La muestra en polvo es montada por compactación sobre un porta-muestra, para luego ser sometida al barrido de radiación en el rango de interés a intervalos de 2°min^{-1} . La identificación de las fases cristalinas se realiza mediante la comparación de las líneas de difracción obtenidas con la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).



Figura 7. Espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700.

El tamaño medio de los cristales se calculó con la ecuación de Scherrer:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

Donde: d_{hkl} es el tamaño del cristal, hkl = índices de Miller de los planos que se estudian. K = factor numérico en dependencia del factor de forma del cristal, λ = longitud de onda de la fuente de emisión de rayos X, $\Delta(2\theta)$ = anchura a medida altura del pico de difracción de rayos X en radianes y θ = ángulo de Bragg de la reflexión evaluada.

3.2.3 Fisisorción de N₂ a -196°C

La determinación de la superficie específica se realizó por adsorción física de nitrógeno a -196°C. Se utilizó un equipo Micromeritics TRISTAR II 3020. Antes de efectuar el análisis la muestra es sometida a un tratamiento de desgasificación, necesaria para limpiar la superficie del sólido. Para esto se hace pasar una corriente de N₂ a través de la muestra calentada a 120°C durante 3 h.



Figura 8. Equipo Micromeritics TRISTAR II 3020.

El equipo consta de dos tubos (Figura 8), uno de los cuales contiene la muestra y el otro se utiliza como referencia. Ambos tubos se llenan con N₂ a temperatura y presión ambiente, luego son enfriados a la temperatura de evaporación del nitrógeno líquido (-196°C). Producto de la adsorción de nitrógeno en la superficie de la muestra se genera una diferencia de presión respecto al tubo de referencia,

la cual es registrada por el equipo. El mismo equipo compensa la diferencia de presión haciendo ingresar más N₂ al tubo que contiene la muestra. Dado un tiempo se genera una nueva diferencia de presión, que el equipo vuelve a compensar, permitiendo obtener los cambios de presión y el volumen de N₂ absorbido. Con estos datos experimentales y utilizando la ecuación linealizada del modelo de adsorción desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET)⁶⁶, de acuerdo a la Ecuación 2.

$$\frac{\frac{P}{P^\circ}}{X(1 - \frac{P}{P^\circ})} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} * \frac{P}{P^\circ} \quad (2)$$

Donde P°= presión de saturación del nitrógeno líquido a 77K, que corresponde a 760 mmHg, P= presión experimental de equilibrio del gas adsorbido en mmHg, X=medida experimental de la cantidad adsorbida para una masa dada a una presión de equilibrio (molec. N₂ g⁻¹), X_m= capacidad de la monocapa (molec. N₂ g⁻¹) y C= constante que relaciona el calor de adsorción del gas (Δ_{ads}H) con el calor de licuefacción del gas (Δ_{liq}H), $C \approx e^{-(\Delta_{ads}H - \Delta_{liq}H)/RT}$

Conocida la capacidad de la monocapa, la superficie específica del sólido es posible obtener la superficie específica S_{BET} de acuerdo con la Ecuación 3.

$$S_g = X_m * N_A * \sigma_{N_2} * 10^{-20} \quad (3)$$

Donde σ_{N₂}= sección transversal e la molécula de nitrógeno (Å²).

3.2.4 Reducción térmica programada de H₂ (RTP-H₂)

La reducibilidad de los materiales se determina empleando la técnica RTP. Esta técnica consiste en el calentamiento controlado de la muestra en un flujo gaseoso reductor. La medida experimental se realiza en un equipo comercial Quantachrome ChemBET TPR/TPD (Figura 9) utilizando 50 mg del material.

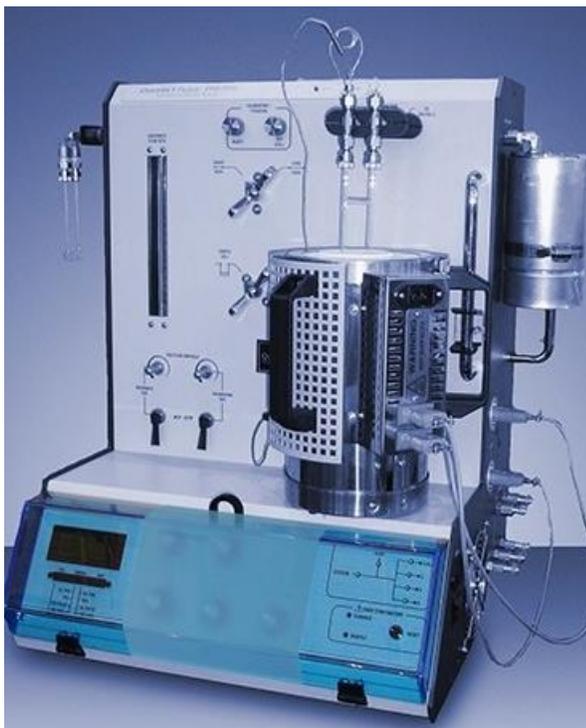


Figura 9. Equipo Quantachrome ChemBET TPR/TPD.

El proceso convencional para realizar un RTP es hacer pasar un flujo de 50 mLmin⁻¹ de Ar a la muestra, incrementando la temperatura a 120°C a una

velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, la que se mantiene durante 30 min para completar el proceso de secado y posteriormente enfriar hasta temperatura ambiente. Luego la muestra es calentada a una velocidad $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ mientras se hace pasar un flujo gaseoso reductor de 50 mL min^{-1} formado por hidrógeno diluido en un gas inerte ($10\% \text{ H}_2/\text{Ar}$) hasta 800°C . La diferencia entre la concentración del gas que entra y sale es medido en un detector de conductividad térmica (TCD) que tiene una corriente de filamento de 50 mA. Una trampa de alcohol isopropílico en nitrógeno retiene el agua formada durante la reducción evitando interferencia en el análisis. Para la determinación de los moles consumidos de H_2 se utilizó la información del ajuste lineal obtenido en la curva de calibración realizada con un patrón de CoO .

3.2.4 Desorción térmica programada de NH₃ (DTP NH₃)

Esta técnica consiste en la adsorción de NH₃ en sitios ácidos, el que por un posterior aumento de la temperatura se desorbe dando a conocer la existencia de la fuerza de los sitios ácidos presentados, en función de la temperatura a la cual desorden. Para ello se empleó un equipo Micrometrics Autochem II. Primero, a la muestra se le hizo pasar N₂ con un flujo de 60 cm³ min⁻¹ a 350°C por 30 min, luego se hace pasar He con un flujo de 50 cm³ min⁻¹ a 100°C por 1 min para limpiar la superficie, y se hace pasar NH₃ con un flujo de 30 cm³ min⁻¹ a 100°C por 15 min para saturar la superficie con el gas. Posterior a la saturación, la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente y una vez recuperada la línea base se aumenta la temperatura hasta 800°C con una rampa de 10°C min⁻¹. El gas desorbido es analizado por el equipo y pasado por un detector masa para poder cuantificar el amoniaco desorbido y separar de otros posibles gases.



Figura 10. Equipo Micrometrics Autochem II.

3.2.5 Desorción térmica programada de CO₂ (DTP CO₂)

El principio del DTP CO₂ es muy similar al del DTP NH₃ solo que ahora el CO₂ al ser una molécula levemente ácida su adsorción en la superficie de la muestra se hará sobre los sitios básicos. Para ello se empleó un equipo Micrometrics Autochem II (Figura 10) y un equipo masa para poder diferenciar el CO₂ adsorbido de otros posibles gases que desorben. Primero a la muestra se le hace pasar He con un flujo 50 cm³ min⁻¹ a 350°C por 30 min, luego se hace pasar He con un flujo de 50 cm³ min⁻¹ a 100°C por 1 min para limpiar la superficie. Se hace pasar CO₂ con un flujo de 50 cm³ min⁻¹ a 100°C por 30 min para saturar la superficie con el gas. Posterior a la saturación la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente y una vez recuperada la línea base se aumenta la temperatura a 950°C con una rampa de 10°C min⁻¹. El gas desorbido es recolectado y analizado por el equipo pasando por un detector masa para poder cuantificar el CO₂ desorbido y separar de otros posibles gases.

3.2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización para materiales sólidos. Esta técnica entrega información valiosa respecto a la composición superficial del material y los distintos estados de oxidación de los elementos que lo componen. Los espectros de XPS fueron realizados en un espectrofotómetro de marca STAIB Instruments modelo RQ-300 que se observa en la Figura 11, utilizando Al K_{α} ($h\nu=11486.6$ eV) operado a 75 W como fuente de radiación monocromática y un analizador hemisférico de electrones DESA 150 detector/2700 V. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico y consiste en hacer insistir radiación monocromática a la muestra, que se encuentra en un ambiente de alto vacío, produciendo la expulsión de electrones de los diferentes niveles de energía (s, p, d, f).



Figura 11. Espectrofotómetro STAIB Instruments modelo RQ-300.

La energía cinética adquirida está relacionada con la fuerza de enlace entre el electrón y el núcleo atómico. Esta energía es posible medirla con gran precisión pudiendo ser registrada en un espectro donde los electrones emitidos de un orbital dado le corresponden una señal en una posición diferente. A partir de la energía de la radiación incidente empleada, $h\nu$, la función trabajo y de la energía cinética (E_K) de los electrones obtenida a partir de los espectros se calcula la energía de ligadura del electrón (E_L) mediante la ecuación (4) de Einstein.

$$E_L = h\nu - E_K - \Phi \quad (4)$$

Conocida la energía de ligadura de los picos más importantes de los elementos de interés, se compara con los valores que se encuentran tabulados. Los espectros XPS están constituidos por un gráfico que representa la señal, proporcional al número de electrones detectado en función de la energía cinética de los electrones. Si un elemento forma parte de un compuesto, las bandas sufren desplazamientos con respecto a las de los metales reducidos, que permite estimar el estado de oxidación del elemento. Dado que la posición del máximo depende del entorno químico del átomo responsable de la señal, las energías de ligadura aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Las relaciones atómicas de superficie se calcularon a partir de las relaciones de área/señal normalizada por los factores de sensibilidad atómica correspondientes proporcionados por el software.

3.3 Actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrogenación de AL. Las medidas se llevaron a cabo en un reactor tipo batch marca Parr modelo 4848 equipado con un controlador de temperatura y agitador mecánico que se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Reactor Parr® 4848 donde se realiza la evaluación catalítica.

Para las pruebas catalíticas se utilizaron 250 mg de catalizador en 80 mL de 1,4-dioxano como solvente y 700 μ L de hexadecano como estándar interno y 4.00 mL de ácido levulínico (AL). Las medidas de actividad catalítica fueron llevadas a cabo a una presión de 50 bar de H_2 y una temperatura de reacción de 250 $^{\circ}C$, con una agitación constante de 700 rpm. De acuerdo a la reportado por Leiva y col, bajo estas condiciones experimentales, la reacción no es controlada por los efectos de difusión y se asegura régimen cinético⁶⁷. Una vez cerrado el reactor,

el sistema fue purgado con He durante 15 min para remover el aire dentro del sistema. Luego, el sistema fue calentado en atmósfera inerte y, una vez alcanzada la temperatura de reacción el reactor fue presurizado con H₂. Para seguir el avance de la reacción en función del tiempo, se recolectaron muestras periódicamente. Las muestras obtenidas fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo Clarus® 400, provisto de un detector de ionización de llama (FID) que se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Cromatógrafo de gases Clarus® 400 Perkin Elmer.

Los productos fueron separados a través de una columna capilar CP-Sil 5 Agilent, 30 m × 0.53 mm × 1.0 μm film thickness, usando H₂ como fase móvil. Se identificaron los productos a diferentes tiempos de retención inyectando los

estándares en el cromatógrafo. Adicionalmente, sobre el catalizador más activo, se realizó un estudio del efecto de la temperatura de reacción (130°C - 200°C) a presión constante, y un estudio del efecto de la presión de H₂ (10 - 35 bar) a temperatura constante.

Para conocer la actividad catalítica del catalizador, se calculó la velocidad inicial utilizando la conversión de ácido levulínico a partir de la pendiente inicial de la curva de conversión como una función del tiempo (Anexo 2).

$$r_0 = \frac{b * n}{m} \quad (5)$$

Dónde: r_0 es la velocidad en moles de ácido levulínico transformados por gramos de catalizador por segundo ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$), b es la pendiente inicial de la conversión de reactivo (s^{-1}), n es el número de moles iniciales de reactante (mol L^{-1}) y m es la masa de catalizador (g) utilizada. La velocidad de reacción (r_0') normalizada por la cantidad de cobalto superficial se calculó utilizando la siguiente ecuación 6:

$$r_0' = \frac{r_0}{\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})} \quad (6)$$

Donde $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ es la relación superficial de cobalto determinada por el XPS antes de la reacción.

La conversión del AL (ecuación 7) y selectividad GVL (ecuación 8) se obtiene como:

$$\text{Conversión AL (\%)} = \frac{(\text{moles de AL inicial} - \text{moles de AL final})}{\text{moles de AL inicial}} \times 100\% \quad (7)$$

$$S\% = \frac{X_i}{X_t} \times 100\% \quad (8)$$

Donde X_i es el porcentaje de formación del producto y X_t es la conversión de ácido levulínico. La data cinética obtenida se ajustó a un modelo de pseudo primer orden de reacción^{68,69} y para calcular las pseudo constantes de rapidez se utilizaron los 5 primeros puntos de la curva de conversión y la energía de activación aparente se calculó de acuerdo con la ecuación 9.

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A) \quad (9)$$

Donde k corresponde a la pseudo constante de rapidez, E_a la energía de activación aparente en J mol^{-1} , R la constante de los gases $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y T temperatura absoluta en K .

La estabilidad operativa del catalizador más activo se evaluó a través de reciclos de reacción. Para cada reciclo, el catalizador se recuperó por filtración, se lavó con 40 mL de metanol y se secó a 110°C durante 12 h. Posteriormente el sólido

resultante fue regenerado, realizando un calcinado a 700°C por 8 h a una velocidad de calentamiento de 1°C min⁻¹. Para los dos ciclos de reacción se utilizaron las mismas condiciones que la evaluación catalítica. Se tomaron 80 mL de 1,4-dioxano como solvente, 700 µL de hexadecano como estándar interno y 0.460 mol/L de ácido levulínico a 50 bar presión de H₂ y una temperatura de 250 °C, con una agitación de 700 rpm asegurando régimen cinético.

CUARTO CAPITULO: RESULTADOS Y DISCUSION.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) calcinados.

4.1.1 Análisis elemental

El análisis elemental para las perovskitas sintetizadas se muestra en la Tabla 3. Se observa que las desviaciones relativas entre el valor nominal y el experimental son despreciables, validando la reproducibilidad del método de síntesis empleado. Sin embargo, la perovskita sustituida con un 20% de Sr muestra una diferencia considerable en el contenido de Sr que puede estar asociado a una pérdida del metal en el proceso de síntesis y/o la formación de fases adicionales.

Tabla 3. Composición, superficie específica y tamaño de cristal para las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

Perovskita	Co* (%)	Sr* (%)	S _{BET} (m ² /g)	d _{hkl} LaCoO ₃ nm
LaCoO ₃	27.8 (24.0)	-	7	36
La _{0.95} Sr _{0.05} CoO ₃	25.0 (24.2)	1.4 (1.8)	8	27
La _{0.90} Sr _{0.10} CoO ₃	24.8 (24.5)	3.0 (3.6)	10	23
La _{0.80} Sr _{0.20} CoO ₃	23.5 (25.0)	5.6 (7.4)	7	34

* nominal en paréntesis

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 14 se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados. Los difractogramas se comparan con los patrones de las estructuras de LaCoO_3 romboédrico (JCPDS-ICDD, 84-0848), óxido de cobalto (JCPDS-ICDD, 76-1802) y carbonato de estroncio (JCPDS-ICDD, 05-418)^{70,71}, mostrados en la sección anexos (Fig. A1). Se observa que las estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) exhiben picos de difracción típicos de la estructura de perovskita romboédrica a $2\theta= 24^\circ, 33^\circ, 41^\circ, 47^\circ$ y 59° ^{70,72,73}, lo que indica que la temperatura de calcinación fue adecuada para la formación de la estructura⁶⁰. Además, los difractogramas muestran que se obtiene una estructura LaCoO_3 romboédrica bien definida sin alteraciones en la estructura producto de la sustitución del catión La^{3+} por Sr^{2+} . Este resultado puede relacionarse a la capacidad de mantener la estructura cristalina romboédrica al sustituir un metal de diferente tamaño y estado de oxidación. Adicionalmente, para la perovskita más sustituida ($X_{\text{Sr}}=0.20$), se evidencia la presencia de SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ y Co_3O_4 como fases segregadas⁷⁴. Este resultado indica que existe un valor máximo de solubilidad de Sr en la red de la estructura perovskita, en concordancia con lo reportado por Schmal y col.⁷⁴, reportándose un límite máximo de solubilidad del 95% para este catión en la perovskita de LaCoO_3 , donde Sr^{2+} puede insertarse completamente en la red de $\text{La}_{95}\text{Sr}_5$. Este resultado se atribuye a una carga más baja en relación con el La^{3+} , ya que el radio iónico de Sr^{2+} ($r= 0.142$ nm) es ligeramente mayor que el de La^{3+} ($r= 0.136$ nm)^{60,75}. Por otro lado, Hueso y col. reportaron que

incluso con $X_{Sr}=0.5$, los materiales de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ parcialmente sustituidos aún podían mantener la estructura de perovskita sin presencia de otras fases⁷⁶. Ao Min y col. encontraron que la estructura cristalina romboédrica inicial de la perovskita $LaCoO_3$ se mantiene en la perovskita $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ sustituida con Sr solo hasta $X_{Sr}=0.1$, ya que con $X_{Sr}\geq 0.2$, la estructura cristalina romboédrica comienza a desaparecer y da lugar a una estructura cúbica⁶⁰. James y col. reportan un límite superior de solubilidad de Sr^{2+} en la fase de perovskita entre $X_{Sr}= 0.9$ y 0.95 ⁷⁷. El tamaño de dominio de cristal calculado con la ecuación de Scherrer para la perovskita $LaCoO_3$ romboédrico ($2\theta= 33^\circ$) se muestra en la Tabla 3. Se observa una disminución del tamaño del cristal de $LaCoO_3$ al aumentar el contenido de estroncio hasta $X_{Sr}= 0.1$, lo que indica que la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} produce una distorsión en la estructura cristalina, por el mayor tamaño iónico del Sr^{2+} . Esta distorsión puede llevar a una contracción en el tamaño del cristal y en la celda unitaria con la incorporación de Sr^{2+} en la estructura. Sin embargo, para la perovskita sustituida con $X_{Sr}= 0.2$ se observa un aumento en el tamaño de dominio de cristal que se asocia a la presencia de fases segregadas, donde el volumen de la celda unitaria se expande debido a que la tensión reticular disminuye después de alcanzar la solubilidad máxima, favoreciendo la expansión del dominio del cristal⁷⁴.

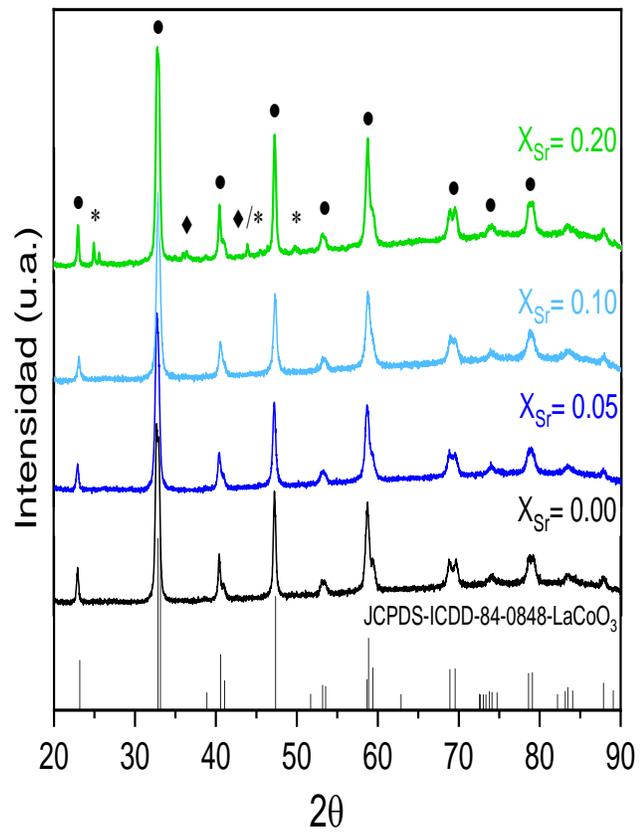


Figura 14. Difractogramas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$), $\bullet = \text{LaCoO}_3$, $*$ = SrCO_3 , $\blacklozenge = \text{Co}_3\text{O}_4$.

4.1.3 Fisisorción de N₂ a -196°C

En la Figura 15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y en la Tabla 3 se resumen los valores de superficie específica. De acuerdo a la clasificación IUPAC, todos los sólidos presentan una isoterma tipo II, indicativo de sólidos macroporosos o no porosos con interacciones fuertes con el adsorbato^{70,78}. Con respecto a los valores de S_{BET}, y considerando un 10% de error en la medida, se observa que la sustitución parcial con estroncio no modifica significativamente la superficie específica, en concordancia con lo observado mediante DRX.

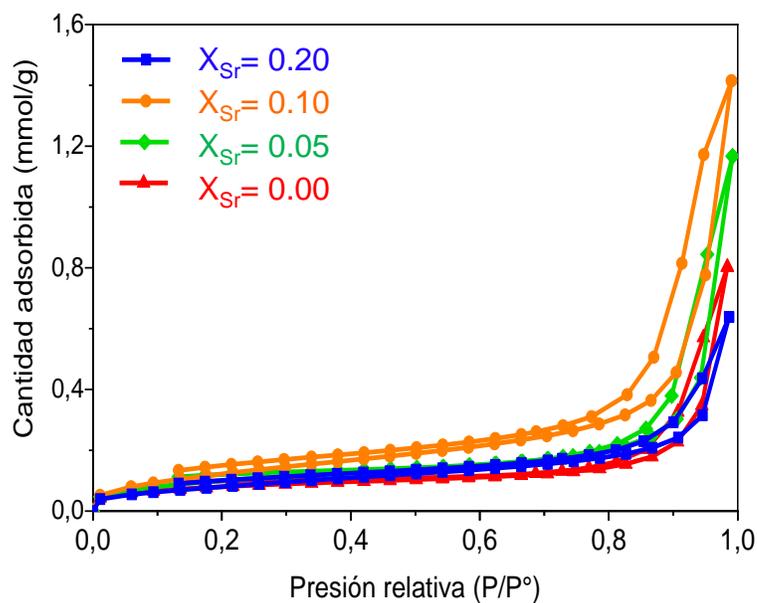


Figura 15. Isotermas adsorción-desorción N₂ a 77 K para La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20).

4.1.4 Reducción térmica programada (RTP-H₂)

En la Figura 16 se muestran los perfiles de RTP-H₂ para los catalizadores La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20). Se observan dos señales de reducción bien definidas que se atribuyen a la reducción del cobalto, ya que en el intervalo de temperatura, el La³⁺ es un catión no reducible^{60,72}. La señal a menor temperatura centrada a 400°C corresponde al proceso de reducción de Co³⁺ a Co²⁺ y la señal a mayor temperatura centrada a 600°C al proceso de reducción de Co²⁺ a Co⁰^{72,79}. Para LaCoO₃ la primera señal aparece entre 400°C y 500°C y la segunda señal, más intensa está centrada a 600°C. El desplazamiento de ambas señales de reducción hacia menor temperatura, en las perovskitas sustituidas, indica un efecto cooperativo del estroncio en la reducción del cobalto^{60,63}. Morales y col⁸⁰. reportan que en perovskitas sustituidas de La_{1-x}Sr_xCoO₃, la sustitución con estroncio genera una estructura modificada menos estable, facilitando la reducibilidad de la perovskita La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.05, 0.10, 0.20)^{80,81}. El consumo de H₂ de ambas señales de reducción se estima a partir del área bajo la curva asumiendo una distribución gaussiana y los resultados se muestra en la Tabla 4. Se observa que ambas señales disminuyen con el contenido de estroncio hasta una sustitución con X_{Sr}= 0.10, ya que para la sustitución de X_{Sr}= 0.20 el consumo de hidrógeno aumenta notablemente. La disminución hasta el valor de X_{Sr}= 0.10 se puede atribuir al aumento de vacancias de oxígeno por sustitución de La(III) por Sr(II). El posterior aumento para X_{Sr}=

0.20 se relaciona con los resultados de DRX que muestran presencia de fases segregadas.

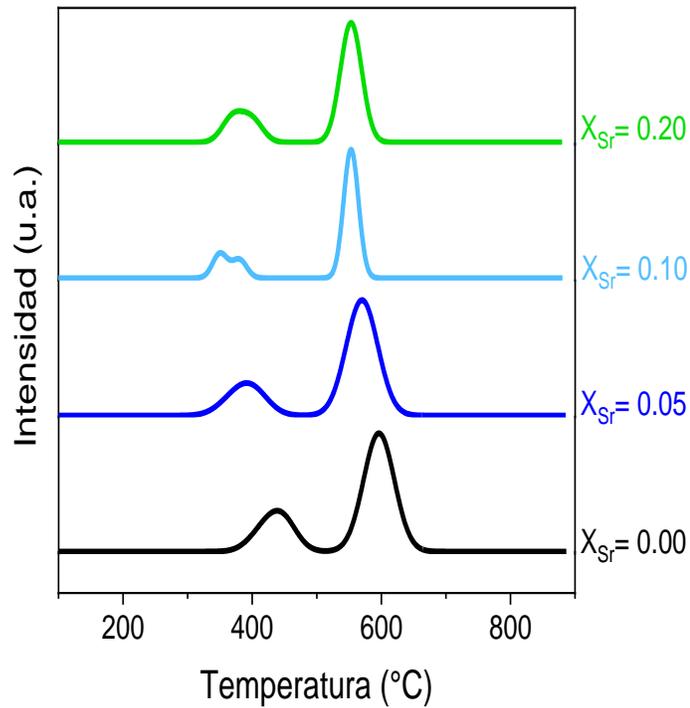


Figura 16. Perfil de RTP-H₂ para La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20).

Tabla 4. Consumo de H₂ para La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20).

Perovskita	Consumo H ₂ μmol g ⁻¹ x10 ³	
	440°C	600°C
LaCoO ₃	32.0	82.9
La _{0.95} Sr _{0.05} CoO ₃	24.0	71.6
La _{0.90} Sr _{0.10} CoO ₃	16.6	52.8
La _{0.80} Sr _{0.20} CoO ₃	23.7	68.0

4.1.5 Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)

En la Figura 17 se muestran los perfiles de DTP-NH₃ para los catalizadores La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20). De acuerdo con la literatura, la fuerza de los sitios ácidos se puede clasificar en función del rango de temperatura de desorción de NH₃ como sitios ácidos débiles, los que desorben a temperaturas inferiores a 300°C, sitios medios entre 300°C – 500°C y sitios fuertes > 500°C⁸². Se puede observar que la perovskita con X_{Sr}= 0.20 presenta un gran pico de desorción centrado a 800°C correspondiente a sitios ácidos fuertes asociados a la presencia de fases segregadas de SrCO₃ y Co₃O₄ detectadas por DRX (Figura 14). Debido a que la perovskita X_{Sr}= 0.20 presenta una señal de gran intensidad en la zona de sitios ácidos fuertes, en la Figura 17 se muestra un zoom para las perovskitas LaCoO₃ y sustituidas La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.05 y 0.10). En esta figura se observa una señal amplia entre 500°C y 800°C en el rango de los sitios ácidos fuertes que aumenta de intensidad con la sustitución con estroncio (X_{Sr}= 0.05, 0.10). Este resultado indica que la sustitución de La³⁺ por Sr²⁺ aumenta la cantidad de sitios ácidos, siendo el catalizador con X_{Sr}= 0.20 el que presenta la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes. En la Tabla 5 se puede observar que la sustitución con estroncio aumenta la cantidad de sitios ácidos para los catalizadores La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.05, 0.10, 0.20). Lo anterior puede estar asociado a que la sustitución de La³⁺ por Sr²⁺ en la perovskita conduce a la formación de vacancias de oxígeno, generando una mayor cantidad de iones de

cobalto como Co^{3+} , ion que puede sustraer densidad electrónica de las especies adsorbidas actuando como un sitio ácido^{56,83}.

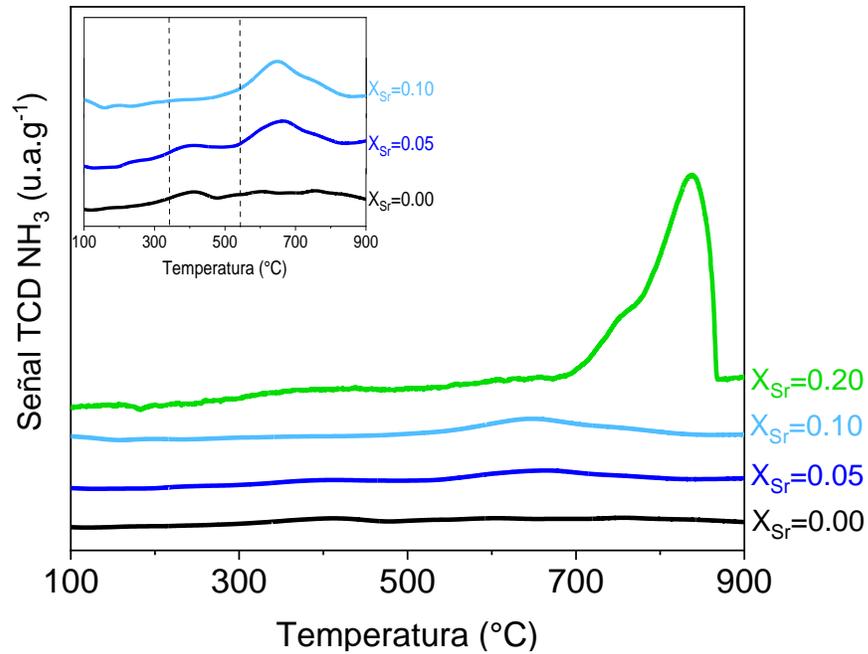


Figura 17. Perfil DTP-NH₃ para La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20).

Tabla 5. Sitios ácidos para La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20).

Perovskita	Cantidad de sitios ácidos (mmol g ⁻¹)
LaCoO ₃	n.d
La _{0.95} Sr _{0.05} CoO ₃	0.044
La _{0.90} Sr _{0.10} CoO ₃	0.096
La _{0.80} Sr _{0.20} CoO ₃	1.08

n.d; no detectado

4.1.6 Desorción a temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂)

La técnica de DTP-CO₂ permite de acuerdo con la temperatura de desorción, clasificar los sitios básicos. Para sitios básicos débiles la desorción ocurre hasta 300°C, sitios medios de 300°C a 500°C y sitios fuertes > 500°C⁸². En la Figura 18 los perfiles de DTP-CO₂ para los catalizadores La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20) muestran claramente que el catalizador sustituido con X_{Sr}= 0.20 presenta una alta cantidad de sitios básicos fuertes. Debido a que esta perovskita presenta una señal de gran intensidad en la zona de sitios básicos fuertes centrada a 800°C, en la Figura 18 se muestra un zoom para LaCoO₃ y las sustituidas La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.05 y 0.10). En esta figura se observa una señal amplia entre 500°C y 800°C en el rango de los sitios básicos fuertes que aumenta de intensidad con la sustitución con estroncio (X_{Sr} = 0.05, 0.10). Este resultado indica que a medida que La³⁺ se sustituye por Sr²⁺ ocurre un aumento de la basicidad del catalizador, siendo el catalizador sustituido con X_{Sr}= 0.20 el que presenta una mayor cantidad de sitios básicos fuertes^{30,63}. Adicionalmente, la señal de desorción para la perovskita con X_{Sr}=0.20, se puede asociar a la presencia de fases segregadas (SrCO₃ y Co₃O₄) observadas por DRX (Figura 14)⁷⁴. Por lo tanto, la sustitución con estroncio aumenta la cantidad de sitios básicos sin modificar su fuerza, lo que corrobora la existencia de un límite o máximo de solubilidad para la sustitución de Sr²⁺ en la red de la perovskita LaCoO₃, asociado a su tamaño y carga iónica. Así mismo se aprecia que esta señal se desplaza a temperaturas mayores a las observadas en el DTP-NH₃.

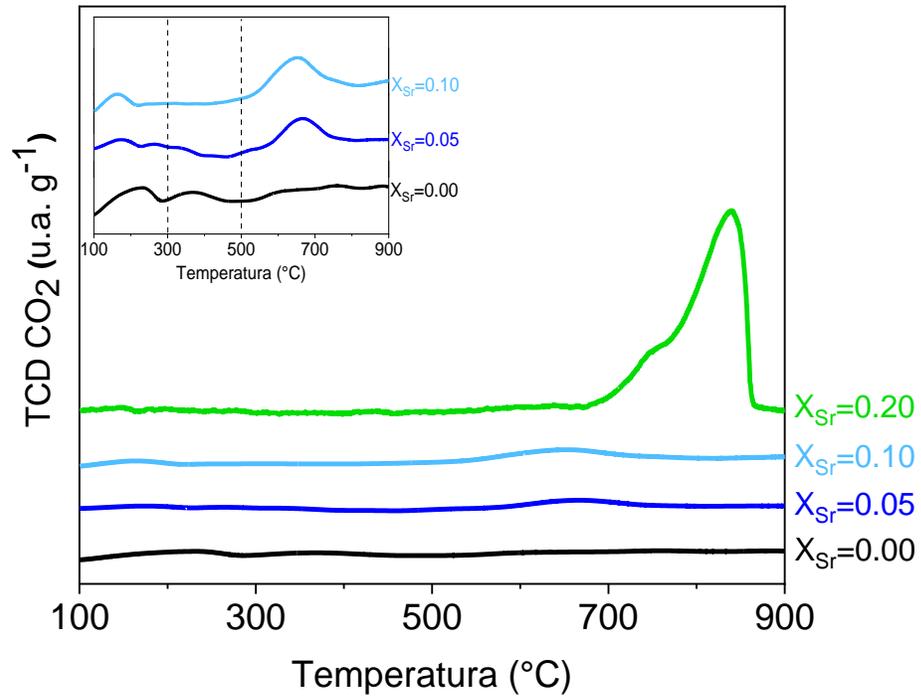


Figura 18. Perfil DTP-CO₂ para las perovskitas La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20).

4.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de los niveles La3d, Co2p, Sr3d y O1s, las energías de ligadura (BE) y composición superficial para los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}=0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) se muestran en la Figura 19 y los valores de energías de enlace y porcentajes en la Tabla 6. Para el espectro XPS del La3d se observan los dos dobletes reportados, el de mayor intensidad asociado a La3d_{5/2} y de menor intensidad a La3d_{3/2}, cada uno con dos contribuciones a las energías de enlace 833.3 eV y 837.1 eV⁸⁴. Esta doble contribución implica la presencia de especies de La³⁺ en diferente ambiente superficial: La³⁺ en especies de LaCoO₃ a 833.3 eV y La³⁺ formando La(OH)₃ a 837.1 eV^{56,85}. El doblete de Sr puede ser separado en dos dobletes (Sr 3d_{5/2} y 3d_{3/2}), donde el doblete Sr 3d_{3/2} es 1.8 eV más alto que Sr 3d_{5/2} y el área máxima de Sr 3d_{3/2} es aproximadamente 1.5 veces mayor que la de Sr 3d_{5/2}^{58,86}. Ambos dobletes asociados a Sr²⁺, en la que es posible separar el espectro de Sr 3d_{5/2} en una componente superficial en la región de alta energía (~133.4-133.6 eV), considerada como Sr-Sr, SrO, SrCO₃ o Sr(OH)₂^{58,87,88}; y una componente estructural ubicada en la región de baja energía (~131.6-132.7eV), que evidencia la presencia de especies Sr²⁺ en la estructura de perovskita como SrO_{2-x}^{58,74,89}. A medida que aumenta el contenido de Sr, estas bandas se desplazan hacia energías de ligaduras más altas. Adicionalmente, para la perovskita sustituida con $X_{\text{Sr}}=0.20$ se observa un aumento de la proporción relativa, en paréntesis, de las especies a 133.8 eV, asociada con especies de estroncio vinculadas al carbonato.

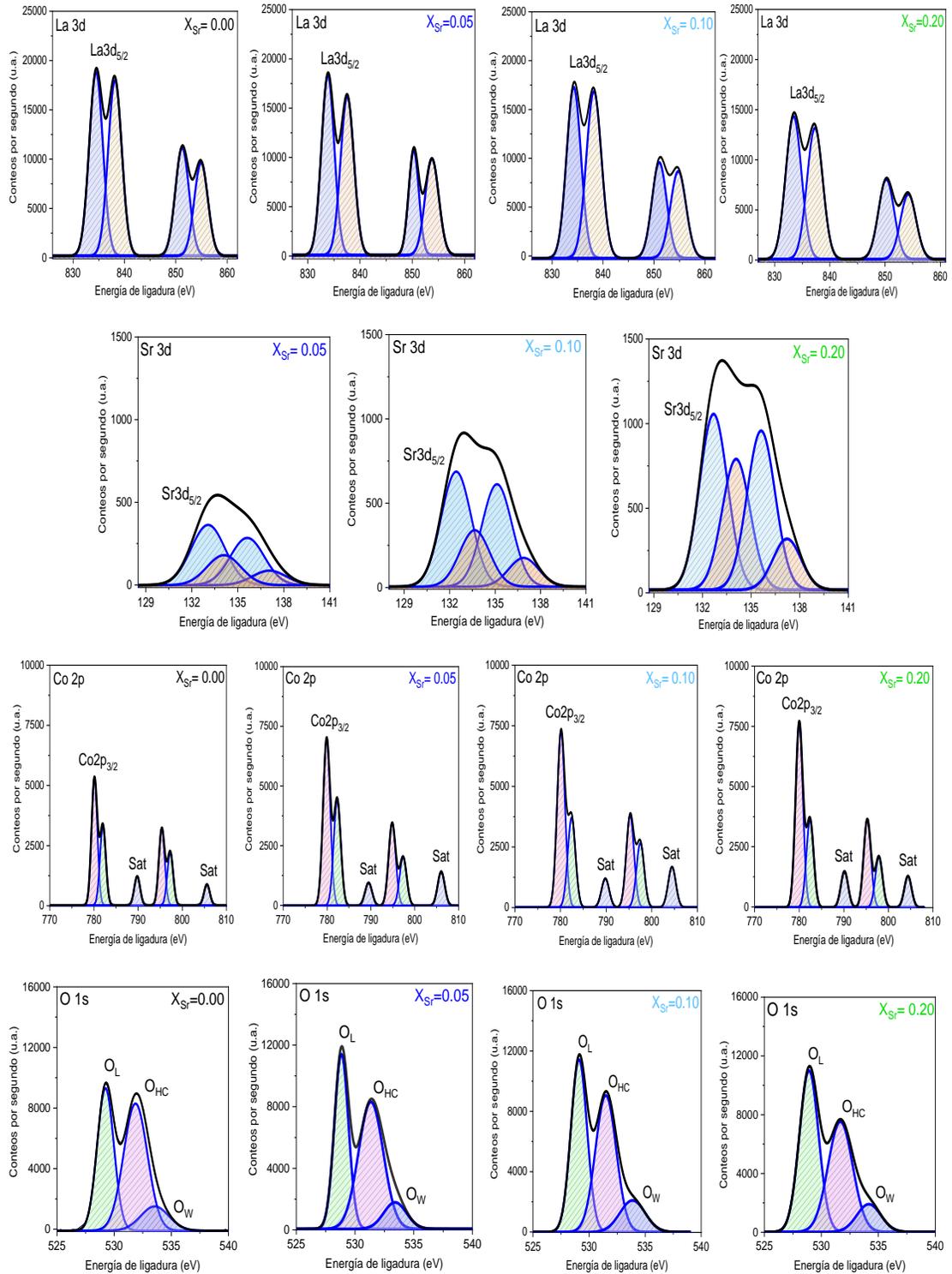


Figura 19. Espectros XPS de La3d, Sr3d, Co2p, O1s para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

Este resultado concuerda con el pico de difracción asociado a carbonatos detectado por DRX en la perovskita sustituida con $X_{Sr}= 0.20$. El espectro O1s presenta tres contribuciones de especies superficiales, que se atribuyen a especies de oxígeno en la estructura (O_L) a 529.2 eV, una segunda contribución cercana a 531.7 eV relacionada con especies de oxígeno adsorbidas de grupos hidroxilo o carbonato (O_{HC}) y una tercera señal a una energía de ligadura de 533.6 eV atribuida a especies de O^{2-} débilmente enlazado (O_w) a 533.6 eV asociado a humedad adsorbida^{46,83,90}. Se observa que a medida que aumenta el contenido de Sr^{2+} aumenta la proporción relativa de las especies de O_L hasta $X_{Sr}=0.20$, esto se debe a que al sustituir La^{3+} por Sr^{2+} se genera una diferencia en el estado de oxidación, resultando en un exceso de carga positiva. Para mantener la electroneutralidad en la estructura se forman defectos de oxígeno, generando un aumento de la cantidad de oxígeno en la red de la perovskita. También, se observa que la proporción de las especies de O_{HC} aumenta para $X_{Sr}= 0.20$, esto se puede atribuir al oxígeno unido al cobalto y estroncio como fases segregadas (Figura 14). El espectro XPS del Co 2p muestra dos picos asignados al doblete $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, confirmado por una diferencia de energía de ligadura de 15.2 eV⁹¹, y la deconvolución muestra dos especies de cobalto superficial, el primero a 780.1 eV atribuido a especies de Co^{3+} pertenecientes a la red de la perovskita y/o Co_3O_4 como fase segregada en la superficie, y la segunda especie de Co^{2+} a 782.2 eV confirmado por la señal satélite a 789.2 eV^{84,92}.

Tabla 6. Energías de ligadura (eV) y composición superficial para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

Catalizador	La3d _{5/2}	Co2p		Sr3d _{5/2}	O1s		
	La ³⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Sr ²⁺	O _L	O _{HC}	O _W
$X_{\text{Sr}}=0.00$	833.3 (52.0)	780.1	782.0	---	529.2	531.9	533.6
	837.1 (48.0)	(60.8)	(39.2)		(32.2)	(56.7)	(11.1)
$X_{\text{Sr}}=0.05$	833.3 (51.3)	780.1	782.2	132.6 (67.8)	529.1	531.6	533.5
	837.1 (48.7)	(59.3)	(40.6)	133.7 (32.2)	(33.9)	(55.2)	(10.9)
$X_{\text{Sr}}=0.10$	833.3 (50.6)	780.1	782.3	132.5 (68.3)	529.2	531.5	533.6
	837.1 (46.4)	(56.6)	(43.4)	133.6 (31.7)	(37.2)	(55.4)	(7.4)
$X_{\text{Sr}}=0.20$	833.3 (51.8)	780.1	782.4	132.7 (54.4)	529.1	531.7	533.7
	837.1 (48.2)	(64.9)	(35.1)	133.8 (45.6)	(35.4)	(57.0)	(7.6)

En la Tabla 7 se muestran las razones atómicas superficiales para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$). Se puede observar que la razón $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ disminuye con la sustitución de estroncio hasta $X_{\text{Sr}}=0.10$, favoreciendo la formación de Co^{2+} superficial hasta una sustitución con $X_{\text{Sr}}=0.10$. Este resultado concuerda con el consumo de H_2 estimado por RTP H_2 (Tabla 4) y se explica por el principio de electroneutralidad. La sustitución del catión A (La^{3+}) por un catión divalente como el estroncio (Sr^{2+}) permite generar más especies de Co^{2+} en el catión B^{62,93}. Por otro lado, se observa la mayor razón $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ sobre la perovskita más sustituida ($X_{\text{Sr}}= 0.20$). Este resultado sugiere un favorecimiento

hacia la formación de Co^{3+} superficial sobre este catalizador que podría estar relacionado a la formación de Co_3O_4 como fase segregada detectada por DRX. La razón superficial ($\text{Sr}/\text{La}+\text{Sr}$) es mayor que la nominal y aumenta a medida que la sustitución con Sr aumenta, indicando que hay una mayor cantidad de especies de Sr superficial a medida que aumenta el grado de sustitución⁹⁴. Para la razón superficial $\text{Co}/\text{La}+\text{Sr}$, se observa un valor menor en comparación con el valor nominal sobre los catalizadores sustituidos con $X_{\text{Sr}} = 0.05$ y 0.10 , indicando una migración de lantano y/o estroncio hacia la superficie⁹⁵. Finalmente, el aumento de la razón superficial $\text{Co}/\text{La}+\text{Sr}$ para el catalizador sustituido con $X_{\text{Sr}} = 0.20$ sugiere un enriquecimiento de las especies de cobalto superficial con la sustitución de Sr^{40,74}.

Tabla 7. Razón atómica superficial para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

Catalizador	($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$)	($\text{Sr}/\text{La}+\text{Sr}$)	($\text{Co}/\text{La}+\text{Sr}$)
$X_{\text{Sr}} = 0.00$	1.68	---	0.42 (0.33)
$X_{\text{Sr}} = 0.05$	1.46	0.07 (0.03)	0.41 (0.43)
$X_{\text{Sr}} = 0.10$	1.31	0.11 (0.06)	0.41 (0.44)
$X_{\text{Sr}} = 0.20$	1.62	0.18 (0.13)	0.46 (0.46)

* nominal en paréntesis

4.2 Actividad catalítica reacción de conversión de AL

En la Figura 20 se muestra la conversión de AL y la formación de los productos de reacción en función del tiempo para los catalizadores de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) a una presión de 50 bar de H_2 y 250°C . Se observa que en presencia de LaCoO_3 ($X_{\text{Sr}}= 0.00$) se alcanza un 36% de conversión de AL luego de 5 h de reacción, con un 24% de GVL como producto principal y en menor proporción se obtiene el producto intermediario 4-HPA. En presencia de las perovskitas sustituidas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.05, 0.10$) se observa un aumento en la conversión, alcanzando un 50% de conversión de AL luego de 5 h de reacción sobre el catalizador con $X_{\text{Sr}}= 0.10$, con una alta formación de GVL (35%) como producto principal y ALA como producto intermediario. Sin embargo, sobre el catalizador $X_{\text{Sr}}= 0.20$ se observa una disminución en la conversión de AL. En línea con lo reportado^{37,63} y con los resultados obtenidos, la mayor actividad catalítica presentada por el catalizador con $X_{\text{Sr}}= 0.10$ es atribuida a un aumento en las especies de Co^{2+} superficial, detectadas por XPS, indicando que las especies de Co^{2+} superficiales son más activas que las especies de Co^{3+} oxidado⁶². Por otro lado, la menor actividad catalítica obtenida para el catalizador con $X_{\text{Sr}}= 0.20$ se atribuye a la presencia de fases segregadas como SrCO_3 o $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y, a una mayor presencia de especies de Co^{3+} , en concordancia con lo obtenido mediante DRX, RTP- H_2 y XPS.

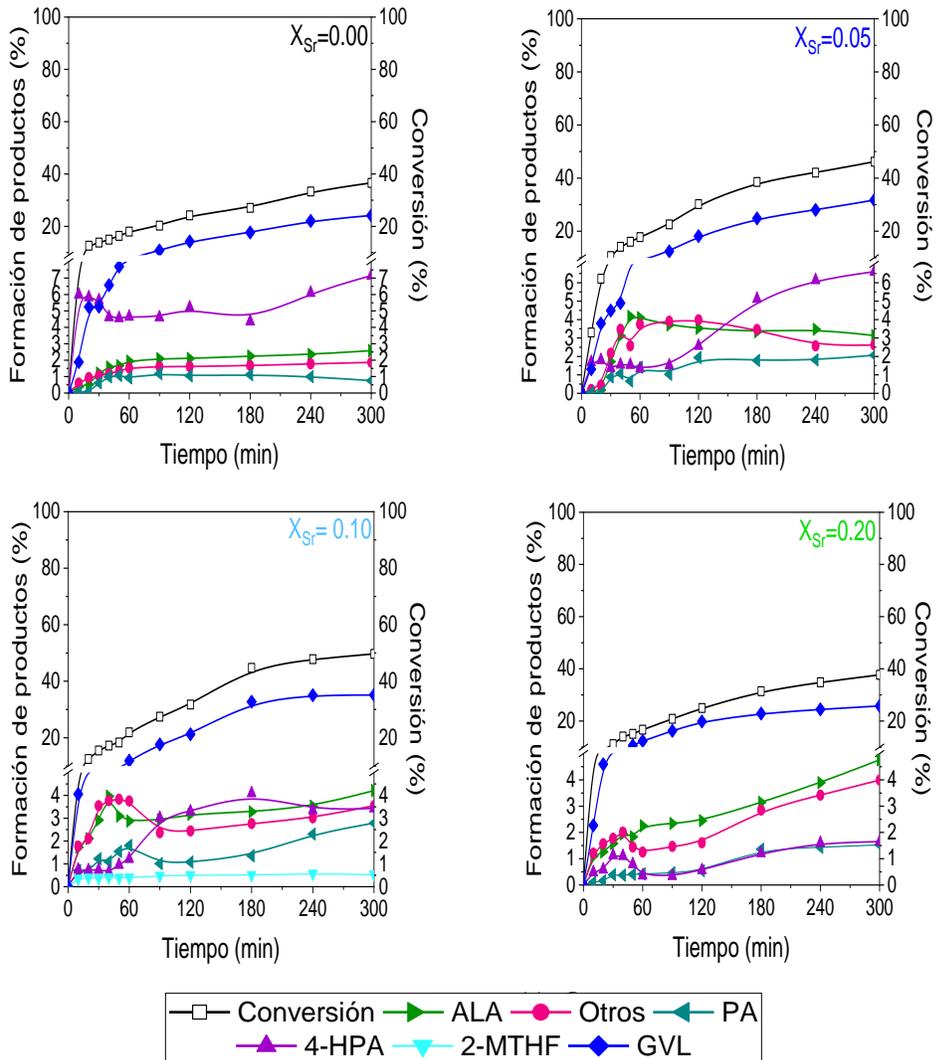


Figura 20. Conversión de AL en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{Sr} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) a 250°C y 50 bar de presión de H_2 .

La actividad de los catalizadores determinada en términos de la velocidad inicial de la reacción (r_0) y de la velocidad de reacción normalizada por la cantidad de cobalto superficial (r_0') para los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{Sr} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$) se muestran en la Tabla 8. La mayor velocidad inicial se obtiene para

LaCoO₃, mientras que para la serie sustituida La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.05, 0.10, 0.20) se observó un aumento en la actividad catalítica al aumentar la sustitución con estroncio hasta X_{Sr}= 0.10, luego, el catalizador sustituido con X_{Sr}= 0.20 muestra una disminución en la velocidad inicial. Este comportamiento se encuentra en concordancia con los resultados de DRX, RTP-H₂ y XPS. La velocidad inicial de la reacción normalizada por las especies de cobalto superficial (r₀'), calculada según la ecuación 5, también se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Velocidad inicial de reacción (r₀) y rapidez de reacción normalizada (r₀') para La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20).

Catalizador	r ₀ mol _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ x10 ⁻²	r ₀ ' mol/g ⁻¹ min ⁻¹ x10 ⁻¹
LaCoO ₃	8.5	2.0
La _{0.95} Sr _{0.05} CoO ₃	5.6	1.4
La _{0.9} Sr _{0.1} CoO ₃	7.7	1.9
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	5.4	1.2

La velocidad inicial de reacción normalizada indica una clara dependencia con la sustitución de estroncio, observándose que la actividad catalítica aumenta a medida que la sustitución con Sr aumenta hasta un 10% en La_{1-x}Sr_xCoO₃ (X_{Sr}= 0.10) y posteriormente para X_{Sr}=0.20 disminuye⁶⁰. Este comportamiento se correlaciona con los resultados de XPS, en que al aumentar el contenido de

estroncio hasta $X_{Sr} = 0.10$ se muestra un aumento en las especies de Co^{2+} superficial (Tabla 6). Los menores valores de velocidad inicial en la Tabla 8 para $X_{Sr} = 0.20$ se asocian a una mayor cantidad de especies de Co^{3+} superficial, las cuales son menos activas en la hidrogenación de AL. Por otro lado, el estroncio puede donar densidad electrónica a los sitios hidrogenantes favoreciendo la actividad catalítica⁶³, lo que permite explicar el aumento en la conversión de AL y la rapidez inicial para el catalizador $X_{Sr} = 0.10$, que además tiene mayor cantidad de sitios activos de Co^{2+} .

En la Figura 21 se muestra la distribución de productos calculada al 10 % de conversión de AL. Se puede observar que, el producto principal obtenido sobre $LaCoO_3$ es el intermediario 4-HPA, seguido de GVL, ALA, PA y otros productos como productos secundarios. Por otro lado, el producto principal obtenido sobre las perovskitas sustituidas $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($X_{Sr} = 0.05, 0.10, 0.20$) es la GVL, seguido de la formación de ALA, 4-HPA, PA, 2-MTHF y otros productos como productos secundarios. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el AL puede convertirse en GVL a través de dos rutas diferentes. En una primera ruta el AL puede convertirse en GVL a través de una reducción a ácido 4-hidroxipentanoico (4-HPA), y posterior deshidratación a GVL favorecida por los sitios básicos⁶². En una segunda ruta, el AL puede convertirse en GVL mediante una deshidratación a angéicalactona (ALA) sobre los sitios ácidos de Lewis del catalizador^{37,96}, y posteriormente reducida a GVL. Adicionalmente, la GVL puede reducirse a 1,4-pentanodiol (PD) y luego deshidratarse a 2-MTHF o hidrogenarse a ácido

pentanoico (PA)^{21,37}. Las Figuras 20 y 21 muestran que la perovskita pura de LaCoO_3 sigue una ruta de obtención de GVL, donde el AL es reducido para formar el intermediario 4-HPA, que posteriormente es deshidratado para formar GVL. Por otro lado, las perovskitas sustituidas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.05, 0.10, 0.20$) siguen la ruta sintética vía formación de ALA como intermediario de reacción, donde AL es deshidratado para formar ALA y luego reducido hacia GVL.

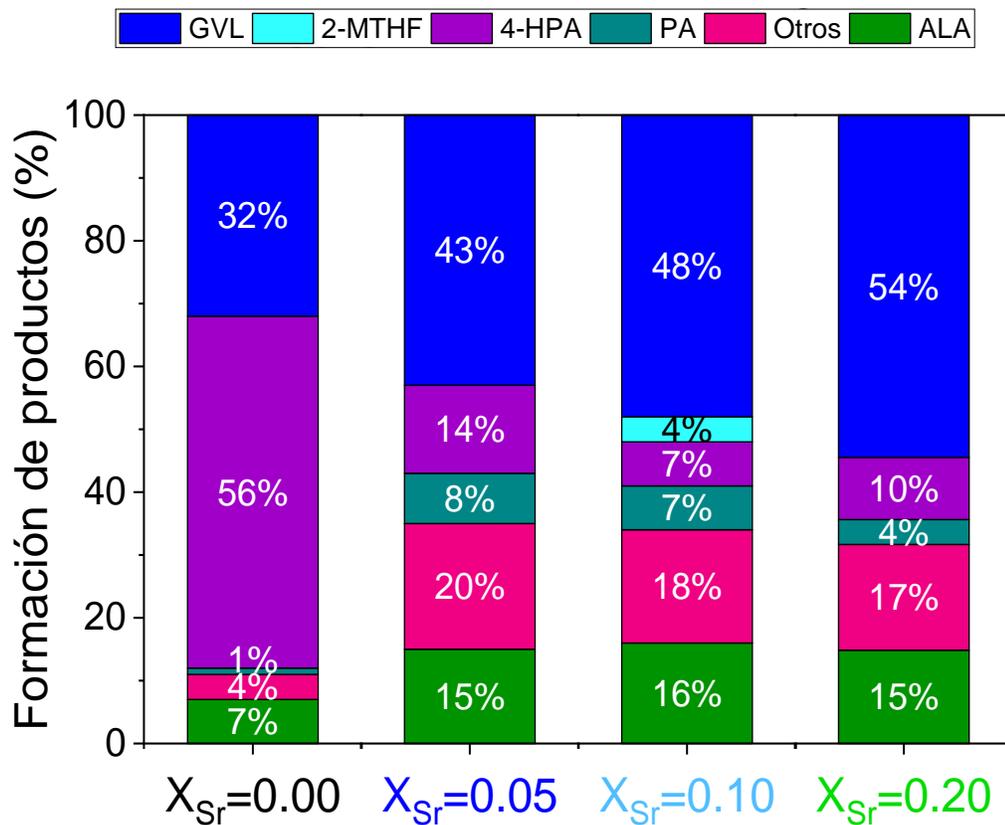


Figura 21. Distribución de productos al 10% de conversión para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

De acuerdo con lo observado por DTP-CO₂ y XPS, el catalizador puro LaCoO₃ ($X_{Sr}= 0.00$) presenta una menor concentración de sitios básicos y una alta cantidad de especies Co²⁺ superficiales, lo que favorecería en una primera etapa la reducción del AL hacia el intermediario de reacción 4-HPA, seguido de la deshidratación del 4-HPA hacia GVL. Por otro lado, para la serie sustituida de La_{1-x}Sr_xCoO₃ ($X_{Sr}= 0.05, 0.10, 0.20$) se observa un aumento en la basicidad y una mayor concentración de especies Co³⁺ en la superficie, favoreciendo en una primera etapa la deshidratación del AL hacia la formación del intermediario ALA, seguido de la reducción de este último hasta GVL. Adicionalmente, la mayor formación de PA y 2-MTHF al 10% de conversión sobre los catalizadores $X_{Sr}= 0.10$ y 0.20 se asocia a la mayor cantidad de sitios básicos que presentan. Por lo tanto, las diferencias obtenidas de distribución de productos sobre el catalizador de La_{1-x}Sr_xCoO₃ ($X_{Sr}= 0.00$) y las perovskitas sustituidas, sugieren una modificación en la naturaleza del sitio activo con la sustitución de La por Sr.

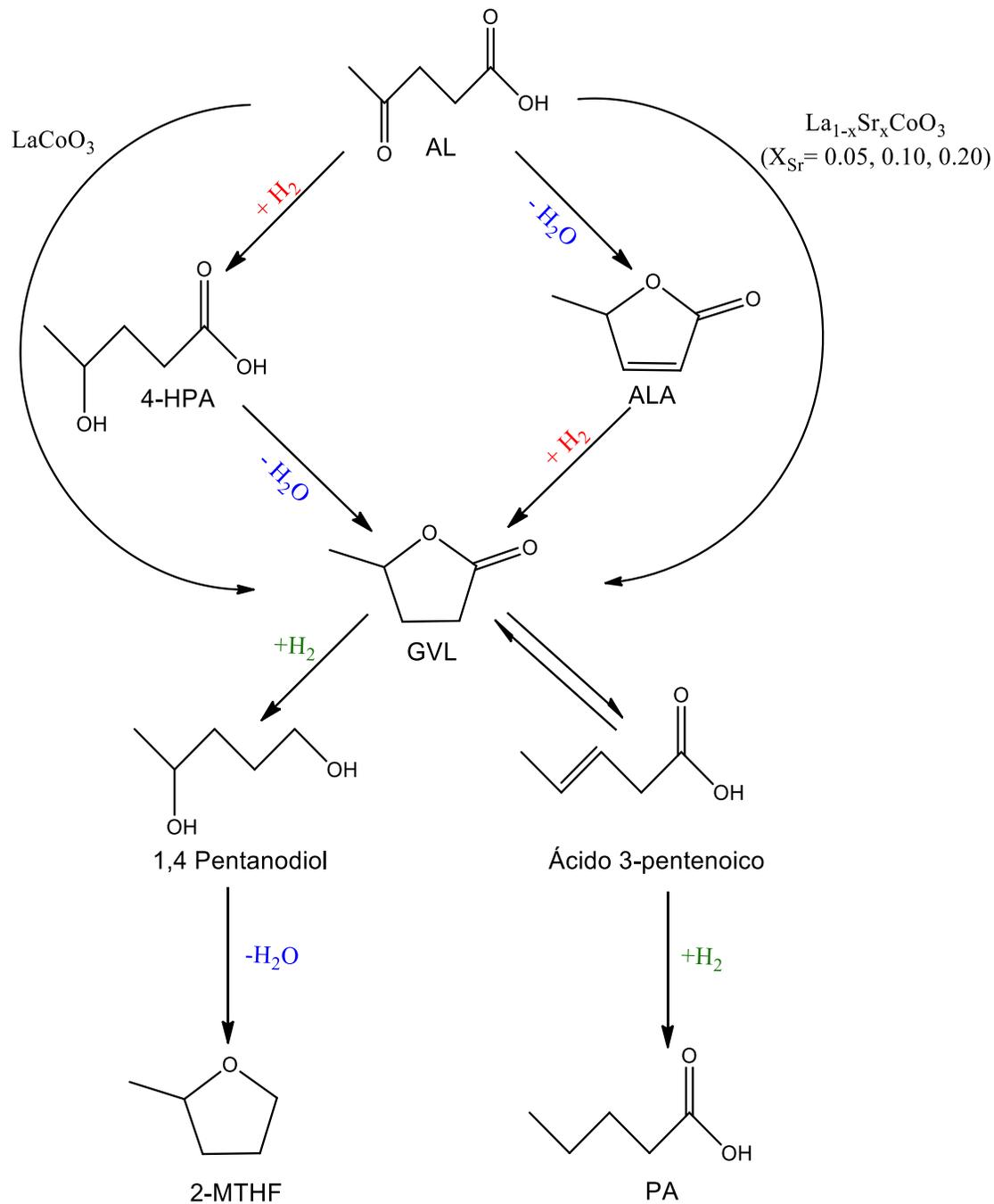


Figura 22. Esquema de reacción propuesto para la hidrogenación de AL sobre los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}} = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$).

4.3 Efecto de la temperatura en la hidrogenación de AL sobre $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$.

Se estudió el efecto de la temperatura de la reacción para el catalizador más activo que corresponde a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ con $X_{\text{Sr}}= 0.10$, a una presión de H_2 de 50 bar. En la Figura 23 se observa la conversión de AL a 130°C, 150°C, 200°C y 250°C. Se observa un aumento significativo en la conversión y la formación de GVL a medida que aumenta la temperatura de la reacción. Adicionalmente, se observa la formación de 4-HPA, ALA, PA, 2-MTHF como productos secundarios. La velocidad inicial de reacción (r_0) del catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ con $X_{\text{Sr}}= 0.10$ en función de la temperatura se muestra en la Tabla 9. Se observa un incremento en la actividad catalítica con el aumento de la temperatura, siendo 250°C la de mayor rapidez inicial de reacción. Este resultado puede ser atribuido a una mayor interacción del AL y los intermediarios de reacción con la superficie del catalizador, permitiendo una mayor disponibilidad de los sitios activos y una mejor interacción entre AL y $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$). El incremento de la conversión con la temperatura está de acuerdo con lo reportado para la hidrogenación de AL^{97,98}.

Para determinar el valor de la constante de velocidad se realizó un ajuste de una reacción de pseudo primer orden y los valores de la energía de activación aparente y el factor pre exponencial se muestran en la Figura 24. El gráfico de Arrhenius muestra un buen ajuste para las temperaturas de reacción estudiadas sobre la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$), y el valor de la energía de activación

aparente (E_a) está cercano a los reportados por Piskun y col. de 55 kJ mol^{-1} para la hidrogenación de AL a GVL empleando Ru/C^{99} y por Huang y col. de 49 kJ mol^{-1} sobre $10\text{Cu-5Ni/Al}_2\text{O}_3$ empleando Ru/C^{39} .

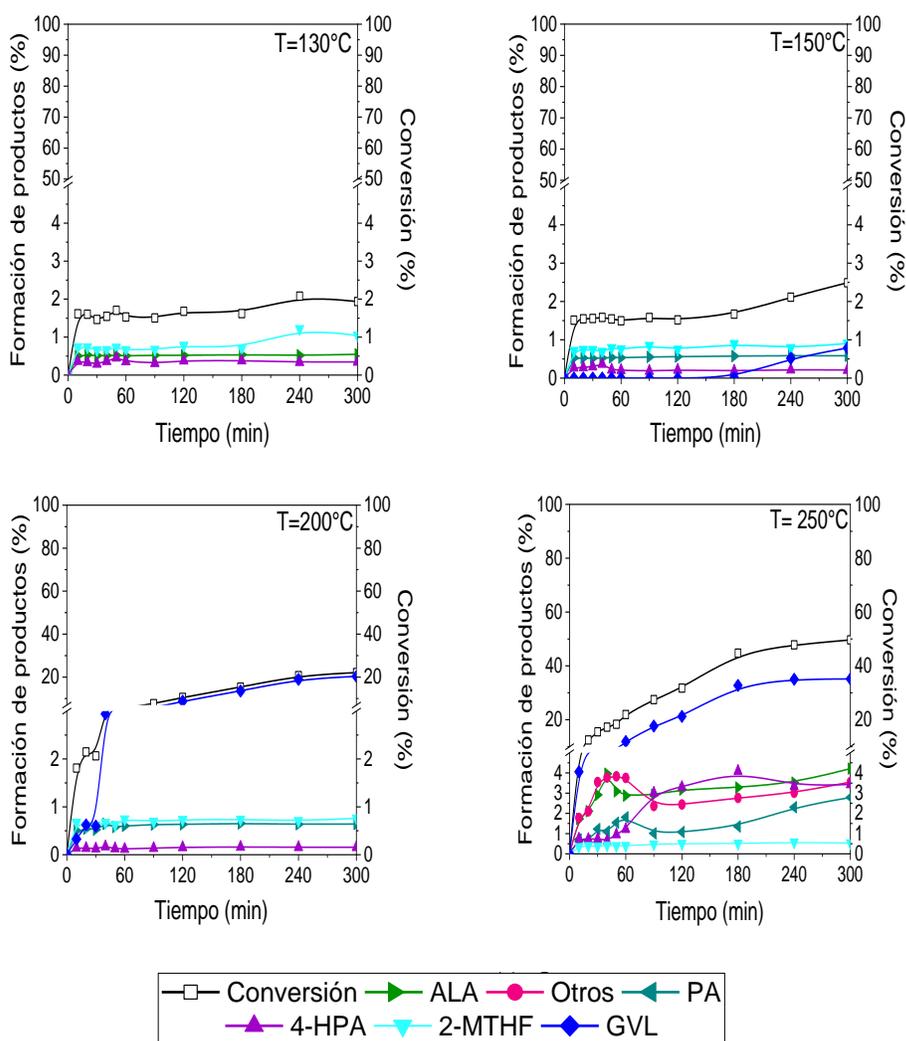


Figura 23. Conversión de AL a una presión de 50 bar de H_2 y temperatura de reacción de 130°C , 150°C , 200°C y 250°C .

Tabla 9. Velocidad inicial de reacción para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$) a 130°C, 150°C, 200°C y 250°C.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	$r_0 \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
130	1.5
150	1.6
200	2.2
250	10.3

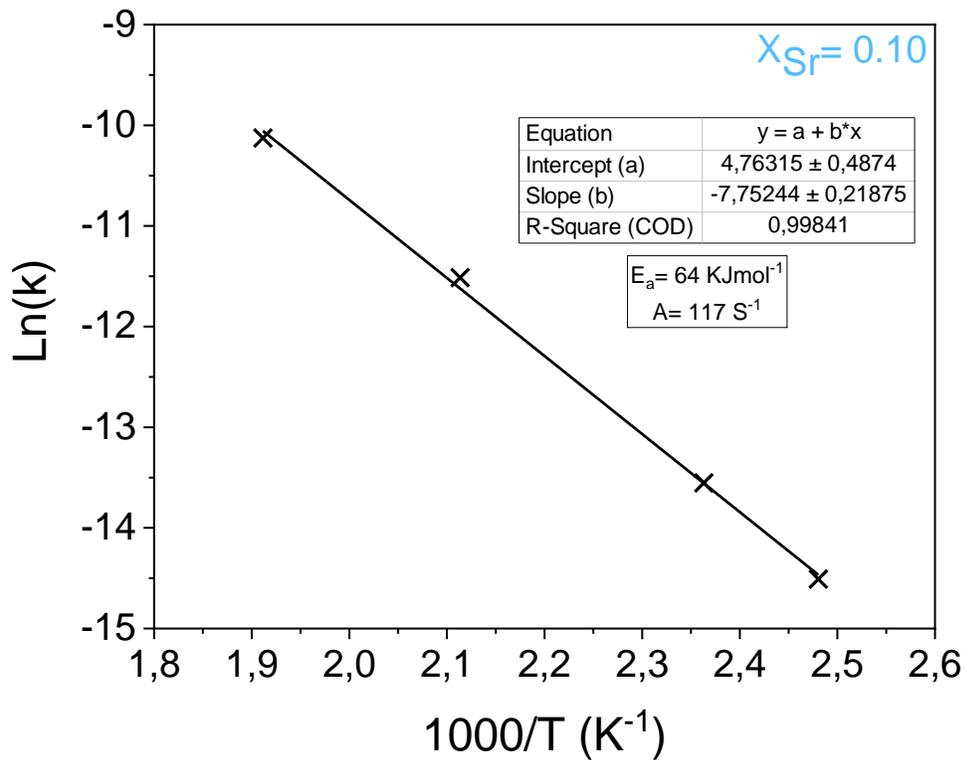


Figura 24. Gráfico de Arrhenius para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$) y parámetros cinéticos.

En la Figura 25 se muestra la distribución de productos a 1 hora de reacción sobre el catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$). Se puede observar que a menores temperaturas de reacción (130-150°C), el producto principal es 2-MTHF y se obtiene ALA como producto intermediario. Al aumentar la temperatura se obtiene GVL como producto principal, ALA como producto intermediario, seguido de la formación de 4-HPA y 2-MTHF como productos secundarios. Adicionalmente se puede apreciar que a 250°C se favorece la formación de PA y otros productos como productos secundarios, disminuyendo la formación de GVL.

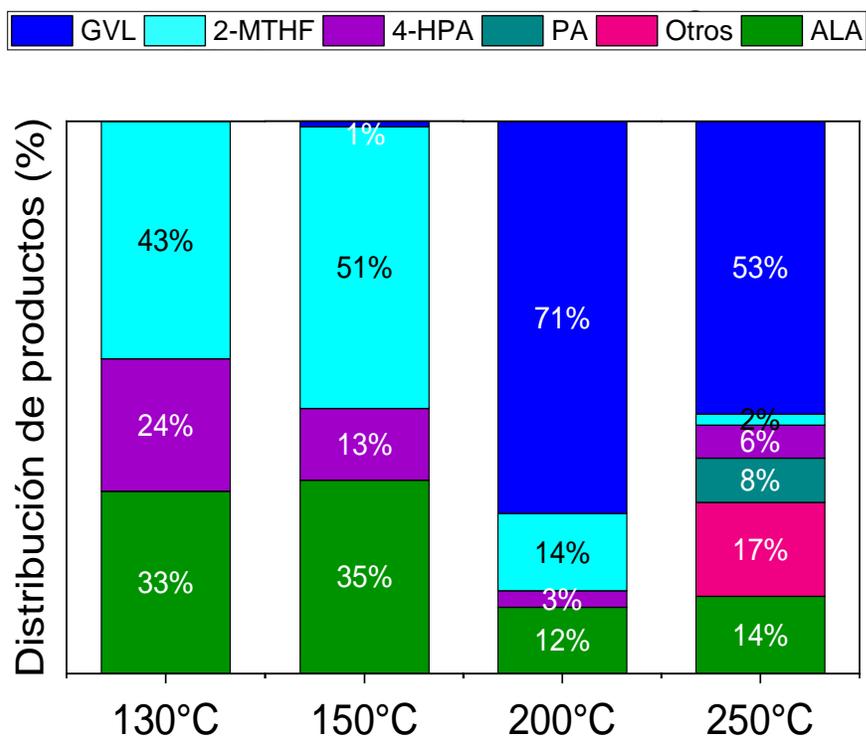


Figura 25. Distribución de productos a 1 h de reacción para el catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}= 0.10$).

4.4 Efecto de la presión de H₂ en la conversión de AL sobre La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃.

Se estudió el efecto de la presión de H₂ sobre la conversión de AL para el catalizador La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃. En la Figura 26 se observa la conversión de AL a 250°C y a una presión de 10, 25, 35 y 50 bar de H₂. Se observa un claro aumento en la conversión de AL a medida que aumenta la presión de H₂ y un incremento en la formación de GVL como producto principal. Adicionalmente, se observa la formación de 4-HPA, ALA, PA, 2-MTHF y otros productos como productos secundarios. Se puede apreciar que a menores presiones de H₂ (10-25 bar) aumenta la conversión de GVL, lo que indicaría que luego de la deshidratación de AL hacia ALA hay presencia de sitios básicos que favorecen la hidrogenación de ALA al producto GVL. En la Tabla 10 se muestra la velocidad inicial de reacción (r_0) de La_{1-x}Sr_xCoO₃ ($X_{Sr}= 0.10$) a las diferentes presiones estudiadas y se puede ver un incremento en la actividad catalítica con el aumento de la presión, siendo 50 Bar, la de mayor rapidez inicial de reacción. Este resultado se puede atribuir a que al aumentar la presión aumenta la cantidad de H₂ disponible en el medio, permitiendo que aumente la solubilidad del hidrógeno en el sustrato y el disolvente. Esta condición facilita la transferencia de hidrógeno desde la fase gaseosa a la superficie del catalizador, mejora la interacción entre el AL y el catalizador y aumenta la actividad catalítica⁹⁸.

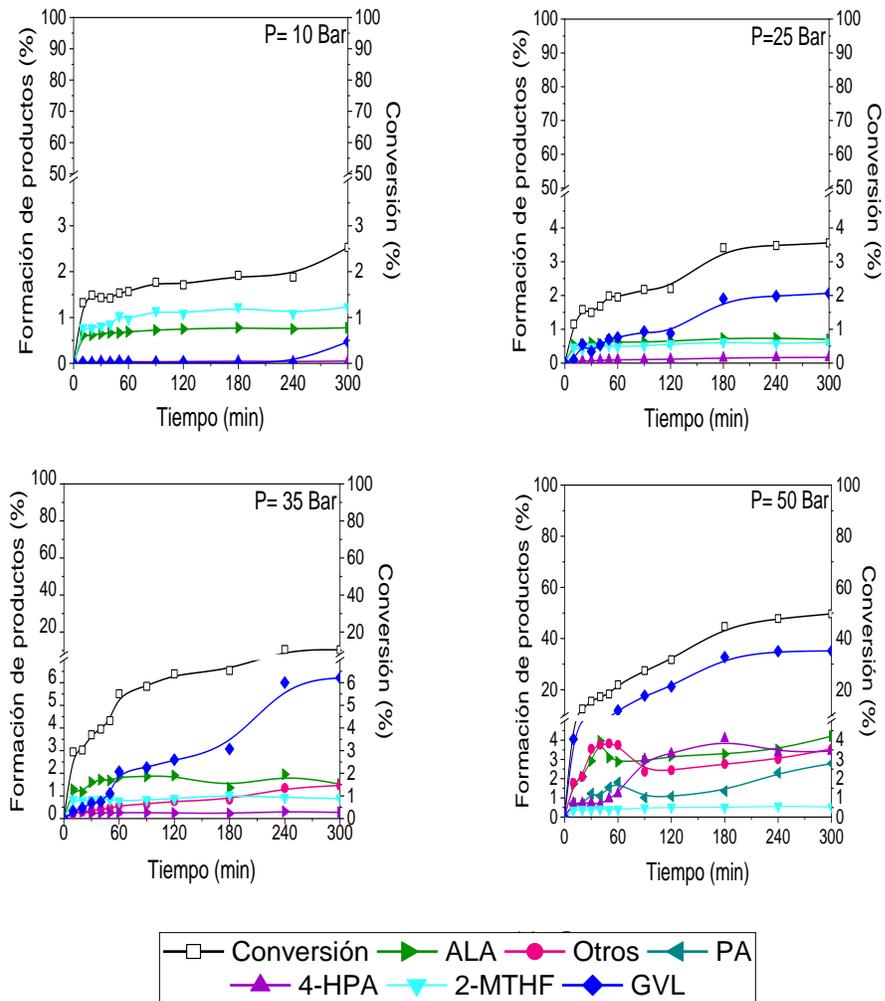


Figura 26. Conversión de AL a 250°C y 10, 25, 35 y 50 bar de presión de H₂.

Tabla 10. Velocidad inicial de reacción para La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ a 10, 25, 35 y 50 bar de presión de H₂.

Presión (Bar)	$r_0 \text{ mol}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^{-2}$
10	1.3
25	1.4
35	2.8
50	10.3

4.5 Reciclos en la hidrogenación de AL sobre $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$.

La estabilidad del catalizador más activo $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ se evaluó a través de ciclos de reacción. La Figura 27 muestra la conversión de AL en función del tiempo a 250°C y 50 bar de presión de H_2 para el catalizador fresco, sin regenerar (SR) y regenerado después de dos ciclos de reacción (R1 y R2). Se observa una gran disminución en la conversión de AL con el catalizador sin regenerar, alcanzando un 10% de conversión. Cuando se regenera el catalizador se obtiene un aumento en la conversión, alcanzando un 31% de luego de 5 h de reacción para el primer ciclo (R1), con formación de GVL (16%) como producto principal, 2-MTHF como producto secundario (5%) y ALA (4%) como producto intermediario. Para el segundo ciclo de reacción (R2) se consigue una conversión de 23%, y no se evidencia la formación de GVL luego de 5 h, observándose solo la formación del intermediario de reacción ALA (8%) en cantidades significativas, seguido de 2-MTHF (6%), 4-HPA (4%) y otros productos (5%) como productos secundarios.

Los resultados del análisis elemental post reacción del catalizador $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ sin regenerar (SR) y recuperado después de dos ciclos de reacción (R2) se muestran en la Tabla 11. Este resultado muestra que hay una pérdida del 19% de Co y 1% de Sr para el catalizador sin regenerar, y del 20% de Co y 1% de Sr luego de dos ciclos de reacción.

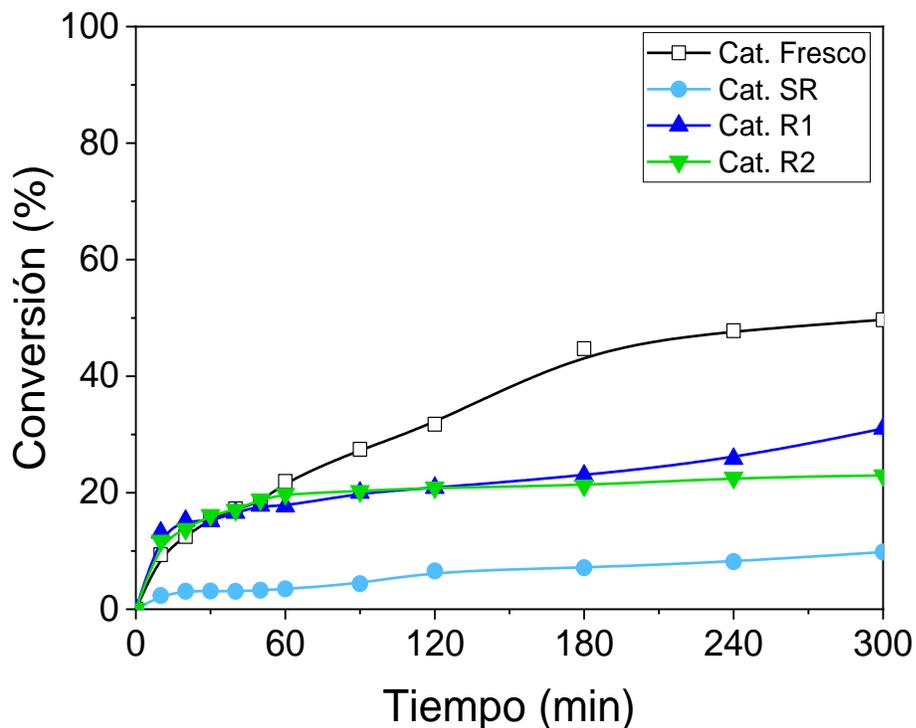


Figura 27. Reciclos de reacción para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco, sin regenerar (SR) y regenerado en R1 y R2.

En la Figura 28 se muestran los difractogramas del catalizador $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco, sin regenerar y recuperado después de dos ciclos de reacción. Se observa una pérdida de los picos de difracción correspondientes a la estructura tipo perovskita LaCoO_3 romboédrico (JCPDS-ICDD, 84-0848) para el catalizador sin regenerar y luego de dos ciclos de reacción (R2). Este resultado indica que existe una pérdida de fase activa de cobalto debido a un proceso de lixiviación de las especies de Co y una pérdida de la estructura perovskita durante la reacción catalítica en las condiciones de reacción después de 5 h de reacción. Por lo tanto, de acuerdo con lo obtenido por AAS y DRX, la menor actividad

catalítica obtenida para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ sin regenerar puede ser atribuido a *leaching* de Co y pérdida de la estructura perovskita. En contraste, el aumento de la actividad catalítica del catalizador $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ regenerado en el primer R1 y segundo reciclo R2, se puede atribuir al proceso de regeneración que permite la eliminación de subproductos o residuos orgánicos que se depositan en la superficie del catalizador y la recuperación de la estructura cristalina del catalizador, permitiendo obtener un aumento en la actividad catalítica.

Tabla 11. Composición porcentual para catalizador $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco, post reacción sin regenerar (SR) y recuperado luego de 2 reciclos (R2).

Catalizador	Co* (%)	Sr* (%)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ -Fresco	24.8	3.0
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ -SR	5.5	1.4
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ -R2	4.0	1.7

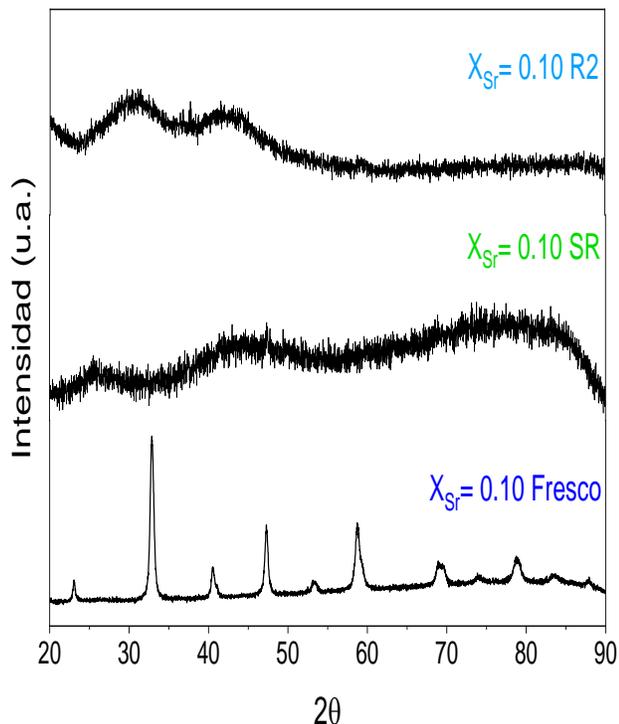


Figura 28. Difractogramas de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco y post reacción sin regenerar (SR) y recuperado luego de 2 ciclos (R2).

En la Figura 29 se muestra la distribución de productos calculada al 10% de conversión de AL. Se puede observar que el producto principal obtenido sobre el catalizador sin regenerar es GVL, seguido de 2-MTHF y ALA. Para los ciclos R1 y R2 el producto principal es 2-MTHF, seguido de ALA, 4-HPA, GVL y otros productos como productos secundarios. El catalizador $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ regenerado en R1 sigue la ruta sintética vía formación de ALA como intermediario de reacción, donde AL es deshidratado para formar ALA y luego reducido hacia GVL.

Para el reciclo R2 se sigue la misma ruta sintética vía formación de ALA pero no se alcanza a reducir hacia GVL.

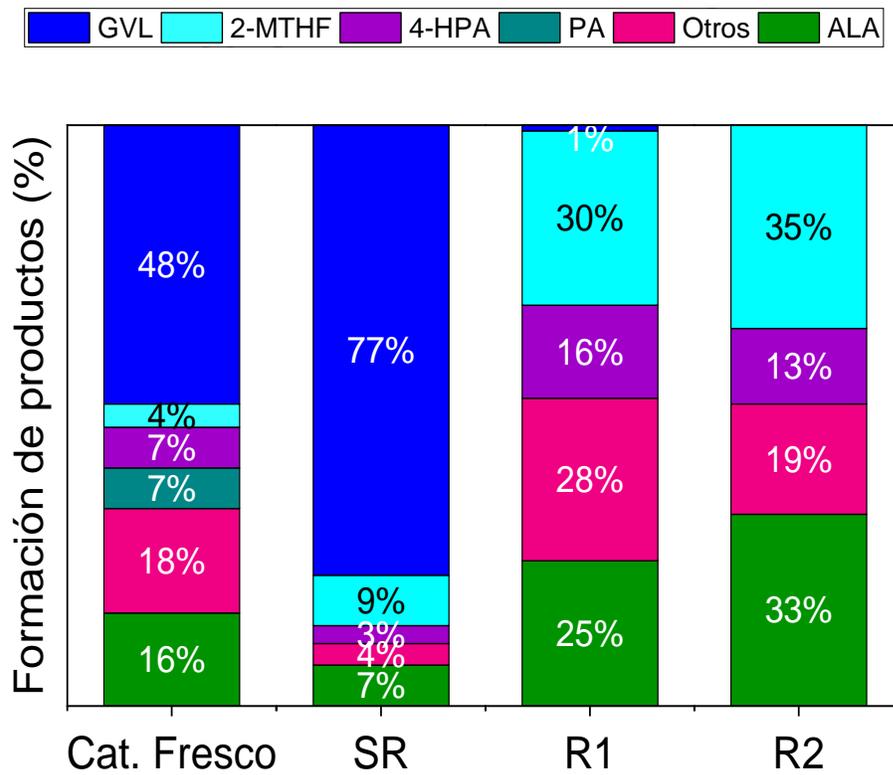


Figura 29. Distribución de productos al 10% de conversión con $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ fresco, sin regenerar (SR) y regenerado en R1 y R2.

QUINTO CAPITULO. CONCLUSIONES.

5. CONCLUSIONES

- La sustitución parcial (5%, 10% y 20%) de un catión La^{3+} por Sr^{2+} en una perovskita de LaCoO_3 permite mantener la estructura perovskita con formación de vacancias de oxígeno y presencia del par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ en la estructura. Sin embargo, para la sustitución de un 20% de Sr se forman fases segregadas de SrCO_3 y Co_3O_4 , modificando las propiedades ácido-base del catalizador.
- El aumento de la conversión de AL para la sustitución de hasta un 10% de Sr se relaciona con la mayor cantidad de especies de Co^{2+} superficiales, las cuales son más activas en hidrogenación que Co^{3+} . En contraste, la disminución en la conversión de AL para la sustitución de un 20% se atribuye a la presencia de fases segregadas de Sr.
- La formación de GVL vía formación de 4-HPA como intermediario sobre la perovskita pura y la formación de GVL vía formación de ALA como intermediario para la serie sustituida con Sr sugiere que la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} solo modifica la razón del par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.
- Para un 10% de sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} se encuentra que: i) a una presión de H_2 de 50 bar la conversión aumenta con la temperatura de reacción en el rango de 130°C - 250°C ; ii) se obtiene una $E_a = 64 \text{ kJmol}^{-1}$, valor cercano al reportado en literatura para la hidrogenación de AL hacia GVL; iii) para una temperatura de reacción de 250°C y un rango de presión de H_2 de 10 a 50 bar, la mayor conversión se obtiene a los 50 bar.

SEXTO CAPITULO: BIBLIOGRAFIA.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Marvin Chávez-Sifontes. Biomass: an alternative source of fuels and chemical compounds. *An Quím.* 2019;115 (5):399-407.
2. Gupta SSR, Kantam ML. Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst. *Catal Today.* 2018;309:189-194. doi:10.1016/j.cattod.2017.08.007
3. Sadhukhan J, Martinez-Hernandez E, Murphy RJ, et al. Role of bioenergy, biorefinery and bioeconomy in sustainable development: Strategic pathways for Malaysia. *Renew Sustain Energy Rev.* 2018;81:1966-1987. doi:10.1016/j.rser.2017.06.007
4. Romero Salvador A. Use of biomass as an alternative energy source to fossil fuels. *CiencExactFísNat Esp.* 2010;Vol. 104:331-345.
5. Hollak SAW, Gosselink RW, van Es DS, Bitter JH. Comparison of Tungsten and Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Oleic Acid. *ACS Catal.* 2013;3(12):2837-2844. doi:10.1021/cs400744y
6. Benisvy-Aharonovich E, Zandany A, Saady A, Kinel-Tahan Y, Yehoshua Y, Gedanken A. An efficient method to produce 1,4-pentanediol from the biomass of the algae *Chlorella ohadi* with levulinic acid as intermediate. *Bioresour Technol Rep.* 2020;11:100514. doi:10.1016/j.biteb.2020.100514
7. Kudakasseril Kurian J, Raveendran Nair G, Hussain A, Vijaya Raghavan GS. Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013;25:205-219. doi:10.1016/j.rser.2013.04.019
8. Ma LL, Hu X, Liu WJ, et al. Constructing N, P-dually doped biochar materials from biomass wastes for high-performance bifunctional oxygen electrocatalysts. *Chemosphere.* 2021;278:130508. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130508
9. Black RR, (Mick) Meyer CP, Yates A, Zweiten LV, Mueller JF. Formation of artefacts while sampling emissions of PCDD/PCDF from open burning of biomass. *Chemosphere.* 2012;88(3):352-357. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.03.046
10. Berndes G, Hoogwijk M, van den Broek R. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass Bioenergy.* 2003;25(1):1-28. doi:10.1016/S0961-9534(02)00185-X

11. Gadde B, Menke C, Wassmann R. 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 Bioenergy*. 2009;33(11):1532-1546. doi:10.1016/j.biombioe.2009.07.018
12. Werpy T, Petersen G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; 2004:DOE/GO-102004-1992, 15008859. doi:10.2172/15008859
13. Guan CY, Chen SS, Lee TH, Yu CP, Tsang DCW. Valorization of biomass from plant microbial fuel cells into levulinic acid by using liquid/solid acids and green solvents. *J Clean Prod*. 2020;260:121097. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121097
14. Klemm D, Cranston ED, Fischer D, et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Mater Today*. 2018;21(7):720-748. doi:10.1016/j.mattod.2018.02.001
15. Wright WRH, Palkovits R. Development of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ChemSusChem*. 2012;5(9):1657-1667. doi:10.1002/cssc.201200111
16. Liu C, Lu X, Yu Z, Xiong J, Bai H, Zhang R. Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems. *Catalysts*. 2020;10(9):1006. doi:10.3390/catal10091006
17. Yu IKM, Tsang DCW. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresour Technol*. 2017;238:716-732. doi:10.1016/j.biortech.2017.04.026
18. Antonetti C, Licursi D, Fulignati S, Valentini G, Raspolli Galletti A. New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. *Catalysts*. 2016;6(12):196. doi:10.3390/catal6120196
19. Yu Z, Lu X, Bai H, Xiong J, Feng W, Ji N. Effects of Solid Acid Supports on the Bifunctional Catalysis of Levulinic Acid to γ -Valerolactone: Catalytic Activity and Stability. *Chem – Asian J*. 2020;15(8):1182-1201. doi:10.1002/asia.202000006
20. Zheng X, Gu X, Ren Y, Zhi Z, Lu X. Production of 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid from lignocellulose in aqueous solution and different solvents. *Biofuels Bioprod Biorefining*. 2016;10(6):917-931. doi:10.1002/bbb.1720

21. Bozell JJ, Moens L, Elliott DC, et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resour Conserv Recycl.* 2000;28(3-4):227-239. doi:10.1016/S0921-3449(99)00047-6
22. Chen SS, Maneerung T, Tsang DCW, Ok YS, Wang CH. Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. *Chem Eng J.* 2017;328:246-273. doi:10.1016/j.cej.2017.07.020
23. Cha JY, Hanna MA. Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction. *Ind Crops Prod.* 2002;16(2):109-118. doi:10.1016/S0926-6690(02)00033-X
24. Khan AS, Man Z, Bustam MA, et al. Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid. *J Clean Prod.* 2018;170:591-600. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.103
25. Yan K, Jarvis C, Gu J, Yan Y. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renew Sustain Energy Rev.* 2015;51:986-997. doi:10.1016/j.rser.2015.07.021
26. Kumaravel S, Thiripuranthagan S, Radhakrishnan R, et al. Liquid Phase Esterification of Levulinic Acid into Ethyl Levulinate Over Sulphobenzylated Nanoporous Al-SBA-15 Catalyst. *J Nanosci Nanotechnol.* 2019;19(11):6965-6977. doi:10.1166/jnn.2019.16637
27. Yu Z, Lu X, Liu C, Han Y, Ji N. Synthesis of γ -valerolactone from different biomass-derived feedstocks: Recent advances on reaction mechanisms and catalytic systems. *Renew Sustain Energy Rev.* 2019;112:140-157. doi:10.1016/j.rser.2019.05.039
28. García A, Miguel PJ, Pico MP, et al. γ -valerolactone from levulinic acid and its esters: Substrate and reaction media determine the optimal catalyst. *Appl Catal Gen.* 2021;623:118276. doi:10.1016/j.apcata.2021.118276
29. Yan K, Yang Y, Chai J, Lu Y. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Appl Catal B Environ.* 2015;179:292-304. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.030
30. Luo W, Deka U, Beale AM, van Eck ERH, Bruijninx PCA, Weckhuysen BM. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. *J Catal.* 2013;301:175-186. doi:10.1016/j.jcat.2013.02.003

31. Koley P, Shit SC, Sabri YM, et al. Looking into More Eyes Combining *In Situ* Spectroscopy in Catalytic Biofuel Upgradation with Composition-Graded Ag–Co Core–Shell Nanoalloys. *ACS Sustain Chem Eng.* 2021;9(10):3750-3767. doi:10.1021/acssuschemeng.0c08670
32. Manzer LE. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer. *Appl Catal Gen.* 2004;272(1-2):249-256. doi:10.1016/j.apcata.2004.05.048
33. Yan Z pei, Lin L, Liu S. Synthesis of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst. *Energy Fuels.* 2009;23(8):3853-3858. doi:10.1021/ef900259h
34. Geilen FMA, Engendahl B, Harwardt A, Marquardt W, Klankermayer J, Leitner W. Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System. *Angew Chem Int Ed.* 2010;49(32):5510-5514. doi:10.1002/anie.201002060
35. Upare PP, Lee JM, Hwang YK, et al. Direct Hydrocyclization of Biomass-Derived Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran over Nanocomposite Copper/Silica Catalysts. *ChemSusChem.* 2011;4(12):1749-1752. doi:10.1002/cssc.201100380
36. Bangalore Ashok RP, Oinas P, Forssell S. Techno-economic evaluation of a biorefinery to produce γ -valerolactone (GVL), 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from spruce. *Renew Energy.* 2022;190:396-407. doi:10.1016/j.renene.2022.03.128
37. Peddakasu GB, Velisoju VK, Gutta N, Medak S, Dumpalapally M, Akula V. Elucidation of surface active sites by formic acid adsorbed IR studies in the hydrogenation of levulinic acid to valeric acid over rare earth metal doped titania supported nickel catalysts. *Catal Today.* 2021;375:112-119. doi:10.1016/j.cattod.2020.07.054
38. Obregón I, Gandarias I, Miletić N, Ocio A, Arias PL. One-Pot 2-Methyltetrahydrofuran Production from Levulinic Acid in Green Solvents Using Ni-Cu/Al₂O₃ Catalysts. *ChemSusChem.* 2015;8(20):3483-3488. doi:10.1002/cssc.201500671
39. Huang YB, Liu AF, Zhang Q, et al. Mechanistic Insights into the Solvent-Driven Adsorptive Hydrodeoxygenation of Biomass Derived Levulinic Acid/Ester to 2-Methyltetrahydrofuran over Bimetallic Cu–Ni Catalysts. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020;8(31):11477-11490. doi:10.1021/acssuschemeng.0c00335

40. Pecchi G, Jiliberto MG, Delgado EJ, Cadús LE, Fierro JLG. Effect of B-site cation on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BO}_3$ (B = Fe, Ni) perovskite-type oxides for toluene combustion. *J Chem Technol Biotechnol*. 2011;86(8):1067-1073. doi:10.1002/jctb.2611
41. Patwardhan S, Cao DH, Hatch S, et al. Introducing Perovskite Solar Cells to Undergraduates. *J Phys Chem Lett*. 2015;6(2):251-255. doi:10.1021/jz502648y
42. Jiménez R, Zamora R, Pecchi G, García X, Gordon AL. Effect of Ca-substitution in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskites on the catalytic activity for soot combustion. *Fuel Process Technol*. 2010;91(5):546-549. doi:10.1016/j.fuproc.2009.12.017
43. Waththage SC, Song Z, Phillips AB, Heben MJ. Evolution of Perovskite Solar Cells. In: *Perovskite Photovoltaics*. Elsevier; 2018:43-88. doi:10.1016/B978-0-12-812915-9.00003-4
44. Tien-Thao N, Alamdari H, Kaliaguine S. Characterization and reactivity of nanoscale $\text{La}(\text{Co},\text{Cu})\text{O}_3$ perovskite catalyst precursors for CO hydrogenation. *J Solid State Chem*. 2008;181(8):2006-2019. doi:10.1016/j.jssc.2007.11.016
45. Falcón H, Carbonio RE, Fierro JLG. Correlation of Oxidation States in $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ Oxides with Catalytic Activity for H_2O_2 Decomposition. *J Catal*. 2001;203(2):264-272. doi:10.1006/jcat.2001.3351
46. Dinamarca R, Garcia X, Jimenez R, Fierro JLG, Pecchi G. Effect of A-site deficiency in $\text{LaMn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ perovskites on their catalytic performance for soot combustion. *Mater Res Bull*. 2016;81:134-141. doi:10.1016/j.materresbull.2016.05.007
47. Peña MA, Fierro JLG. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem Rev*. 2001;101(7):1981-2018. doi:10.1021/cr980129f
48. Muhumuza E, Wu P, Nan T, et al. Perovskite-Type LaCoO_3 as an Efficient and Green Catalyst for Sustainable Partial Oxidation of Cyclohexane. *Ind Eng Chem Res*. 2020;59(49):21322-21332. doi:10.1021/acs.iecr.0c04095
49. Mota N, Navarro RM, Alvarez-Galvan MC, Al-Zahrani SM, Fierro JLG. Hydrogen production by reforming of diesel fuel over catalysts derived from $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ perovskites: Effect of the partial substitution of Co by Ru ($x=0.01-0.1$). *J Power Sources*. 2011;196(21):9087-9095. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.143

50. Guo J, Lou H, Zhu Y, Zheng X. La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO₂ reforming of CH₄. *Mater Lett.* 2003;57(28):4450-4455. doi:10.1016/S0167-577X(03)00341-0
51. Petunchi J. Characterization of hydrogenation active sites on LaCoO₃ perovskite. *J Catal.* 1981;70(2):356-363. doi:10.1016/0021-9517(81)90347-X
52. Tien-Thao N, Alamdari H, Zahedi-Niaki MH, Kaliaguine S. LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-δ} perovskite catalysts for higher alcohol synthesis. *Appl Catal Gen.* 2006;311:204-212. doi:10.1016/j.apcata.2006.06.029
53. Pecchi G, Reyes P, Zamora R, Campos C, Cadús LE, Barbero BP. Effect of the preparation method on the catalytic activity of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxides. *Catal Today.* 2008;133-135:420-427. doi:10.1016/j.cattod.2007.11.011
54. Zhu L, Chen S, Zhang H, et al. Strain-Inhibited Electromigration of Oxygen Vacancies in LaCoO₃. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019;11(40):36800-36806. doi:10.1021/acsami.9b08406
55. Liu Y, Zheng H, Liu J, Zhang T. Preparation of high surface area La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH₄ oxidation. *Chem Eng J.* 2002;89(1-3):213-221. doi:10.1016/S1385-8947(02)00013-X
56. Royer S, Alamdari H, Duprez D, Kaliaguine S. Oxygen storage capacity of La_{1-x}A_xBO₃ perovskites (with A'=Sr, Ce; B=Co, Mn)—relation with catalytic activity in the CH₄ oxidation reaction. *Appl Catal B Environ.* 2005;58(3-4):273-288. doi:10.1016/j.apcatb.2004.12.010
57. Patel F, Patel S. La_{1-x}Sr_xCoO₃ (x=0, 0.2) Perovskites Type Catalyst for Carbon Monoxide Emission Control from Auto-Exhaust. *Procedia Eng.* 2013;51:324-329. doi:10.1016/j.proeng.2013.01.044
58. Wang X, Huang K, Yuan L, et al. Molten Salt Flux Synthesis, Crystal Facet Design, Characterization, Electronic Structure, and Catalytic Properties of Perovskite Cobaltite. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(33):28219-28231. doi:10.1021/acsami.8b08621
59. Prasad DH, Park SY, Oh EO, et al. Synthesis of nano-crystalline La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite oxides by EDTA–citrate complexing process and its catalytic activity for soot oxidation. *Appl Catal Gen.* 2012;447-448:100-106. doi:10.1016/j.apcata.2012.09.008

60. Ao M, Pham GH, Sage V, Pareek V. Structure and activity of strontium substituted LaCoO₃ perovskite catalysts for syngas conversion. *J Mol Catal Chem.* 2016;416:96-104. doi:10.1016/j.molcata.2016.02.020
61. Song KS, Xing Cui H, Kim SD, Kang SK. Catalytic combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}MxMnO₃ perovskites. *Catal Today.* 1999;47(1-4):155-160. doi:10.1016/S0920-5861(98)00295-8
62. Seguel J, Leal E, Zarate X, et al. Conversion of levulinic acid over Ag substituted LaCoO₃ perovskite. *Fuel.* 2021;301:121071. doi:10.1016/j.fuel.2021.121071
63. Białobok B, Trawczyński J, Miśta W, Zawadzki M. Ethanol combustion over strontium- and cerium-doped LaCoO₃ catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2007;72(3-4):395-403. doi:10.1016/j.apcatb.2006.12.006
64. Wang X, Peng X, Ran H, et al. Influence of Ru Substitution on the Properties of LaCoO₃ Catalysts for Ammonia Synthesis: XAFS and XPS Studies. *Ind Eng Chem Res.* 2018;57(51):17375-17383. doi:10.1021/acs.iecr.8b04915
65. Li K, Li X, Li L, et al. Nature of Catalytic Behavior of Cobalt Oxides for CO₂ Hydrogenation. *JACS Au.* 2023;3(2):508-515. doi:10.1021/jacsau.2c00632
66. Raúl Zamora. *Elimination of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Catalytic Oxidation: Correlation between Activity and Common Molecules to Industrial Solvents.* Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Concepción.; 2006.
67. Leiva K, Sepulveda C, García R, et al. Kinetic study of the conversion of 2-methoxyphenol over supported Re catalysts: Sulfide and oxide state. *Appl Catal Gen.* 2015;505:302-308. doi:10.1016/j.apcata.2015.08.010
68. Shao Y, Ba S, Sun K, et al. Selective production of γ -valerolactone or 1,4-pentanediol from levulinic acid/esters over Co-based catalyst: Importance of the synergy of hydrogenation sites and acidic sites. *Chem Eng J.* 2022;429:132433. doi:10.1016/j.cej.2021.132433
69. Liu D, Zhang L, Han W, et al. One-step fabrication of Ni-embedded hierarchically-porous carbon microspheres for levulinic acid hydrogenation. *Chem Eng J.* 2019;369:386-393. doi:10.1016/j.cej.2019.03.072
70. Villoria JA, Alvarez-Galvan MC, Al-Zahrani SM, et al. Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO₃ perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance. *Appl Catal B Environ.* 2011;105(3-4):276-288. doi:10.1016/j.apcatb.2011.04.010

71. Juhász G. Microstructural study of the CO₂ absorption in Sr_xCa_{1-x}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ}. *Solid State Ion.* 2001;139(3-4):219-231. doi:10.1016/S0167-2738(01)00690-7
72. Chen H, Wei G, Liang X, et al. The distinct effects of substitution and deposition of Ag in perovskite LaCoO₃ on the thermally catalytic oxidation of toluene. *Appl Surf Sci.* 2019;489:905-912. doi:10.1016/j.apsusc.2019.06.009
73. Buchneva O, Rossetti I, Biffi C, Allieta M, Kryukov A, Lebedeva N. La–Ag–Co perovskites for the catalytic flameless combustion of methane. *Appl Catal Gen.* 2009;370(1-2):24-33. doi:10.1016/j.apcata.2009.09.025
74. Schmal M, Perez CAC, Magalhães RNSH. Synthesis and Characterization of Perovskite-Type Oxides La_{1-x}M_xCoO₃ (M = Ce, Sr) for the Selective CO Oxidation (SELOX). *Top Catal.* 2014;57(10-13):1103-1111. doi:10.1007/s11244-014-0275-7
75. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A.* 1976;32(5):751-767. doi:10.1107/S0567739476001551
76. Hueso JL, Holgado JP, Pereñíguez R, Mun S, Salmeron M, Caballero A. Chemical and electronic characterization of cobalt in a lanthanum perovskite. Effects of strontium substitution. *J Solid State Chem.* 2010;183(1):27-32. doi:10.1016/j.jssc.2009.10.008
77. James M, Tedesco T, Cassidy DJ, Withers RL. Oxygen vacancy ordering in strontium doped rare earth cobaltate perovskites Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (Ln=La, Pr and Nd; x>0.60). *Mater Res Bull.* 2005;40(6):990-1000. doi:10.1016/j.materresbull.2005.02.020
78. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem.* 2015;87(9-10):1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
79. Levasseur B, Kaliaguine S. Methanol oxidation on LaBO₃ (B=Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding. *Appl Catal Gen.* 2008;343(1-2):29-38. doi:10.1016/j.apcata.2008.03.016
80. Morales M, Segarra M. Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} perovskite as catalyst precursor for hydrogen production. *Appl Catal Gen.* 2015;502:305-311. doi:10.1016/j.apcata.2015.05.036

81. Nakamura T. Reduction-oxidation and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. *J Catal.* 1983;83(1):151-159. doi:10.1016/0021-9517(83)90038-6
82. Foo GS, Polo-Garzon F, Fung V, Jiang D en, Overbury SH, Wu Z. Acid–Base Reactivity of Perovskite Catalysts Probed via Conversion of 2-Propanol over Titanates and Zirconates. *ACS Catal.* 2017;7(7):4423-4434. doi:10.1021/acscatal.7b00783
83. Yang J, Hu S, Shi L, et al. Oxygen Vacancies and Lewis Acid Sites Synergistically Promoted Catalytic Methane Combustion over Perovskite Oxides. *Environ Sci Technol.* 2021;55(13):9243-9254. doi:10.1021/acs.est.1c00511
84. Brackmann R, Perez CA, Schmal M. LaCoO_3 perovskite on ceramic monoliths – Pre and post reaction analyzes of the partial oxidation of methane. *Int J Hydrog Energy.* 2014;39(26):13991-14007. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.027
85. Natile MM, Ugel E, Maccato C, Glisenti A. LaCoO_3 : Effect of synthesis conditions on properties and reactivity. *Appl Catal B Environ.* 2007;72(3-4):351-362. doi:10.1016/j.apcatb.2006.11.011
86. Wang X, Huang K, Qian J, Cong Y, Ge C, Feng S. Enhanced CO catalytic oxidation by Sr reconstruction on the surface of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Sci Bull.* 2017;62(9):658-664. doi:10.1016/j.scib.2017.03.017
87. Baek JY, Duy LT, Lee SY, Seo H. Aluminum doping for optimization of ultrathin and high-k dielectric layer based on SrTiO_3 . *J Mater Sci Technol.* 2020;42:28-37. doi:10.1016/j.jmst.2019.12.006
88. Kim YS, Yun DJ, Kim SH, Kyoung YK, Heo S. Damage-free and atomically precise surface preparation of SrTiO_3 . *Curr Appl Phys.* 2016;16(11):1464-1467. doi:10.1016/j.cap.2016.08.015
89. Li X, Zhao X, Huang P xiao, et al. Enhanced electrochemical performance of SrF_2 -modified $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite anode materials for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd.* 2017;693:61-69. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.089
90. Tejuca LG, Fierro JLG, Tascón JMD. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. In: *Advances in Catalysis*. Vol 36. Elsevier; 1989:237-328. doi:10.1016/S0360-0564(08)60019-X
91. Sun S, Yang L, Pang G, Feng S. Surface properties of Mg doped LaCoO_3 particles with large surface areas and their enhanced catalytic activity for CO

- oxidation. *Appl Catal Gen.* 2011;401(1-2):199-203. doi:10.1016/j.apcata.2011.05.015
92. Wang Z jun, Skiles S, Yang F, Yan Z, Goodman DW. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt. *Catal Today.* 2012;181(1):75-81. doi:10.1016/j.cattod.2011.06.021
93. Niu J, Deng J, Liu W, et al. Nanosized perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M=Co, Mn; x=0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate. *Catal Today.* 2007;126(3-4):420-429. doi:10.1016/j.cattod.2007.06.027
94. Bliem R, Kim D, Wang J, Crumlin EJ, Yildiz B. Hf Deposition Stabilizes the Surface Chemistry of Perovskite Manganite Oxide. *J Phys Chem C.* 2021;125(6):3346-3354. doi:10.1021/acs.jpcc.0c09707
95. Machocki A, Ioannides T, Stasinska B, et al. Manganese–lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane. *J Catal.* 2004;227(2):282-296. doi:10.1016/j.jcat.2004.07.022
96. Kumar VV, Naresh G, Sudhakar M, Tardio J, Bhargava SK, Venugopal A. Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study. *Appl Catal Gen.* 2015;505:217-223. doi:10.1016/j.apcata.2015.07.031
97. Seguel J, Cancino X, De León JND, Delgado EJ, Sepúlveda C, Pecchi G. Ag substituted LaCO_3 perovskites as precursors for the catalytic hydrogenation of levulinic acid. *J Chem Technol Biotechnol.* 2022;97(12):3385-3394. doi:10.1002/jctb.7198
98. Gao X, Zhu S, Dong M, Wang J, Fan W. Ru nanoparticles deposited on ultrathin TiO₂ nanosheets as highly active catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone. *Appl Catal B Environ.* 2019;259:118076. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118076
99. Piskun AS, Van De Bovenkamp HH, Rasrendra CB, Winkelman JGM, Heeres HJ. Kinetic modeling of levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in water using a carbon supported Ru catalyst. *Appl Catal Gen.* 2016;525:158-167. doi:10.1016/j.apcata.2016.06.033

SEPTIMO CAPITULO: ANEXOS.

Anexo 1. Patrones de difracción DRX

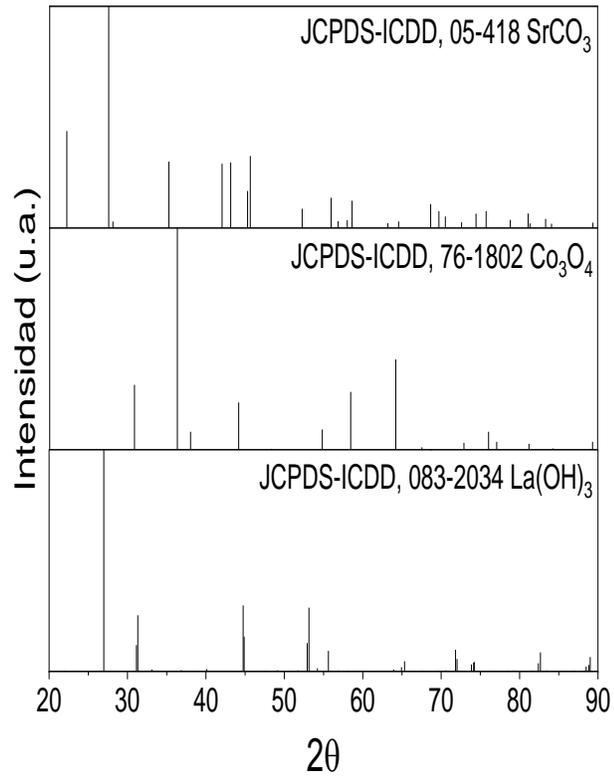


Figura A1. Patrones de difracción de SrCO₃, Co₃O₄ y La(OH)₃.

Anexo 2. Ejemplo de cálculo de velocidad inicial de reacción

El cálculo de la velocidad inicial de reacción (r_0) del catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}=0.10$) se realizó utilizando la conversión de ácido levulínico a partir de la pendiente inicial de la curva de conversión como una función del tiempo. Para el cálculo de la pendiente se graficaron los 5 primeros puntos.

Tabla 13. Valores para cálculo de velocidad inicial de catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X_{\text{Sr}}=0.10$).

Pendiente (S^{-1})	Nro moles de AL (mol)	Masa de catalizador (g)
0.0082	0.0392	0.2515

La velocidad inicial se describe como:

$$r_0 = \frac{b * n}{m}$$

Dónde: r_0 es la velocidad en moles de ácido levulínico transformados por gramos de catalizador por segundo ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$), b es la pendiente inicial de la conversión de reactivo (s^{-1}), n es el número de moles iniciales de reactante (mol L^{-1}) y m es la masa de catalizador (g) utilizada.

$$r_0 = \frac{0.0082\text{S}^{-1} * 0.0392 \text{ mol}}{0.2515 \text{ g}} = 0.001278 \text{ molgcat}^{-1}\text{S}^{-1}$$

$$0.001278 \text{ molgcat}^{-1}\text{S}^{-1} \times \frac{60 \text{ S}}{1 \text{ min}} = 0.07668 \text{ molgcat}^{-1}\text{min}^{-1}$$