

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICOQUÍMICA



CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE CATALIZADORES
Cu/WO_x(x)-Al₂O₃

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS CON
MENCIÓN EN QUÍMICA

Malesela Alpheus Mafokoane

Concepción, Chile

Agosto, 2019

Profesor guía

Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz

Profesor co-guía

Dr. Néstor Escalona Burgos

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis muestra los éxitos y el apoyo que encontré durante el período del programa.

Me gustaría agradecer a mis padres, Matome April Mafokoane y Mantji Cecelia Mafokoane por el maravilloso apoyo que han demostrado a lo largo del período de mis estudios. Sin olvidar mencionar a mis hermanos Tumelo y Tebogo, y mi hermana Sarah por las motivaciones que siempre me han proporcionado.

Especial reconocimiento es para mi guía de tesis Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz por la paciencia, el apoyo académico y la dirección durante todo el período de mi tesis. Además, atender mis consultas y ayudarme con traducciones al inglés-español, y resolver dudas científicas. También agradezco a mi profesor co-guía de Tesis, Dr. Néstor Escalona Burgos, por siempre crear tiempo para leer mis manuscritos, y dar comentarios oportunos y críticos que motivaron mi progreso para ayudarme a obtener más resultados.

No olvidaré mencionar a los miembros de la comisión de la tesis, Dra. Gina Pecchi, Dr. Néstor Novoa y Dr. Francisco Gracia por mejorar mi hipótesis después de la defensa de anteproyecto y para dedicar su valioso tiempo a leer mi manuscrito de tesis y dar comentarios muy oportunos en un período muy corto de tiempo.

También quisiera expresar mi gratitud al director de programa de postgrado de la facultad de Ciencia Químicas, Dr. Rafael García, por abrir puertas y darme la bienvenida con las manos cálidas. Los últimos 18 meses en el Laboratorio de Catálisis 2 han sido una bendición para mí debido al apoyo académico que obtuve de mis compañeros y compañeras; Jorge, Edgardo, Mauricio, Juan, Ximena, Karen, Carla, Constanza y Tatiana. Les agradezco el amor, la paciencia y el apoyo que siempre me han proporcionado cuando estaba realizando los experimentos.

Finalmente agradezco a la Beca de Agencia Chilena de Cooperación Internacional-Nelson Mandela por el apoyo económico, y agradecer al Ministerio de Economía, Desarrollo y Turismo de Chile en el marco del programa de la Iniciativa Científica del Milenio para la concesión de "Núcleo Milenio-Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (CSC)" **Enlace VRID project N° 218.022.029-1.0** por el apoyo académico y económico.

RESUMEN

En la presente tesis de magister se estudió el efecto de la incorporación de óxido de tungsteno en la actividad catalítica y selectividad del catalizador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la conversión de ácido levulinico (ÁL) hacia productos químicos de mayor valor agregado tales como: γ -valerolactona (GVL), 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF), ácido pentanoico (PA), ácido pentenoico (PEA) y 1,4-pentanodiol (1,4-PDO).

Previo a la impregnación del metal, se preparó el soporte $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 5 diferentes contenidos de WO_3 (2, 4, 6, 8, and 10 %m/m) mediante impregnación húmeda, posteriormente se agregó 5 %m/m de CuO sobre el soporte mediante impregnación incipiente. Las muestras se caracterizaron por espectroscopia de absorción atómica (EAA), isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, migración electroforética (ME), desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP- NH_3), acidez total potenciométrica, espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de Raman, espectroscopia de reflectancia difusa en ultravioleta-visible (*UV-vis DRS*), reducción a temperatura programada de hidrógeno (RTP- H_2), y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las reacciones de conversión del ÁL fueron realizadas en un reactor autoclave Parr modelo 4848 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 50 bar de H_2 . El reactor Parr fue cargado por 0.4785 mol L^{-1} de ÁL, 80 mL del disolvente 1,4-dioxano, y 0.250 g del catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Cu}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$. La reacción se llevó a cabo por 4 horas y las muestras de los productos fueron periódicamente colectadas y cuantificadas por la cromatografía gaseosa.

La mejor actividad catalítica fue obtenida por catalizadores de $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual fue debida a la mayor fuerza ácida del catalizador determinada por DTP- NH_3 y acidez total potenciométrica. La distribución de los productos observados en $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$, se correlacionó con un cambio en el tipo de sitio ácido y la fuerza ácida. Los cambios en la acidez mediante la adición de CuO sobre el soporte modificado se atribuyeron a cambios estructurales (distorsiones) que estabilizan la fase activa. Esta distorsión está aumentando la fuerza de la acidez, favoreciendo una mayor actividad catalítica con cambios en la selectividad en función del contenido de CuO sobre soporte modificado $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ABSTRACT

In the present work of master thesis, the effect of the incorporation of tungsten oxide on the selectivity and catalytic activity of CuO/ γ -Al₂O₃ on the conversion of levulinic acid (LA) into chemicals of high added value such as γ -valerolactone (GVL), 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF), pentanoic acid (PA), pentenoic acid (PEA) and 1,4-pentanediol (1,4-PDO) was studied.

Prior to the metal impregnation, the WO₃(x)-Al₂O₃ modified supports with 5 different WO₃ contents (2, 4, 6, 8, and 10 wt%) were prepared by the wet impregnation method, consequently 5 wt% CuO was impregnated on the modified supports by incipient wetness impregnation. The samples were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS), N₂-physisorption, electrophoretic migration (EM), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), acid strength potentiometric method, Fourier transformed infrared (FT-IR) adsorbed pyridine, powder X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, hydrogen-temperature programmed reduction (H₂-TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The conversion of LA reactions was carried on the Parr autoclave reactor model 4848 at 250 °C and 50 bar H₂ pressure. The Parr reactor was charged with 0.4785 mol L⁻¹ LA, 80 mL 1,4-dioxane solvent, 0.250 g CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ or Cu/WO₃(x)-Al₂O₃ catalyst. The reaction was carried out for 4 hours and the samples were routinely collected and quantified by gas chromatography.

The best catalytic activity was obtained with the CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃ catalyst, which was due to the high acidity determined by TPD-NH₃ and acid strength by titration analysis. The distribution of products observed on CuO/WO₃(x)-Al₂O₃, was correlated with a change in acid site type and acid strength. The changes in the acidity by addition of CuO over modified support was attributed to structural changes (distortions) stabilizing the active phase. This distortion is increasing the acidity strength, favoring a higher catalytic activity with changes in the selectivity in function of CuO content over WO₃(x)-Al₂O₃ modified support.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 La demanda de energía y el consumo	1
1.2 Biomasa: Naturaleza, Composición Y Conversión al ácido levulinico.....	2
1.3 Conversión de ácido levulinico a productos químicos de mayor valor agregado I (naturaleza y aplicaciones).....	3
1.4 Conversión de ácido levulinico a productos químicos de mayor valor agregado II.....	8
1.5 La hipótesis y el objetivo del trabajo de tesis.....	12
1.5.1 Hipótesis	12
1.5.2 Objetivo general	12
1.5.3 Objetivos específicos.....	13
2. MÉTODOS EXPERIMENTAL.....	15
2.1 Preparación de los soportes y catalizadores	15
2.2 Aplicaciones de los catalizadores CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃ en la conversión de ÁL.	16
2.3 Caracterización de soportes y catalizadores.....	19
2.3.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)	19
2.3.1.1 Metodología.....	19
2.3.1.2 Tratamiento de datos.....	19
2.3.2 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K	20
2.3.2.1 Metodología.....	20
2.3.2.2 Tratamiento de datos.....	20
2.3.3 Migración electroforética.....	23
2.3.3.1 Metodología.....	23

2.3.3.2 Tratamiento de datos.....	23
2.3.4 Desorción temperatura programada del amoníaco (DTP-NH ₃).....	24
2.3.4.1 Metodología.....	24
2.3.4.2 Tratamiento de datos.....	24
2.3.5 Acidez total Potenciométrica	25
2.3.5.1 Metodología.....	25
2.3.5.2 Tratamiento de datos.....	25
2.3.6 Espectroscopia de infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina).....	26
2.3.6.1 Metodología.....	26
2.3.6.2 Tratamiento de datos.....	27
2.3.7 Difracción de Rayos X (DRX).....	27
2.3.6.1 Metodología.....	28
2.3.7.2 Tratamiento de datos.....	28
2.3.8 Espectroscopia de Raman	28
2.3.8.1 Metodología.....	29
2.3.8.2 Tratamiento de datos.....	29
2.3.9 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en Ultravioleta–visible (<i>UV-vis DRS</i>)	29
2.3.9.1 Metodología.....	29
2.3.9.2 Tratamiento de datos.....	30
2.3.10 Reducción a Temperatura Programada de hidrógeno (RTP-H ₂)	30
2.3.10.1 Metodología.....	31
2.3.10.2 Tratamiento de datos.....	31
2.3.11 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	31
2.3.11.1 Metodología.....	32
2.3.11.2 Tratamiento de datos.....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1 Efecto de la adición de diferentes contenidos de WO _x en la actividad y selectividad de catalizadores de CuO/WO _x (x)-Al ₂ O ₃ en la conversión del ácido levulinico.....	34
3.1.1 Caracterización de los soportes modificados WO _x (x)-Al ₂ O ₃ y catalizadores CuO/WO _x (x)-Al ₂ O ₃	34
3.1.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)	34

3.1.1.2	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K.....	34
3.1.1.3	Migración electroforética	36
3.1.1.4	Desorción temperatura programada del amoníaco (DTP-NH ₃)	39
3.1.1.5	Acidez Total Potenciométrica	44
3.1.1.6	Espectroscopia Infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina).....	46
3.1.1.7	Difracción de rayos X	47
3.1.1.8	Espectroscopia de Raman.....	49
3.1.1.9	Espectroscopia de reflectancia difusa <i>UV-Vis (DRS)</i>	52
3.1.1.10	Reducción temperatura programada de hidrógeno (RTP-H ₂)	54
3.1.1.11	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	56
3.1.2	Actividad catalítica del catalizador CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃ en la conversión de ÁL.....	61
3.2	Efecto de la reducción de Cu/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃ en la conversión de ácido levulinico.	64
3.2.1	Caracterización de los catalizadores.....	64
3.2.1.1	Desorción temperatura programada del amoniaco (DTP-NH ₃)	64
3.2.1.2	Difracción de rayos X	66
3.2.2	Actividad Catalítica.....	66
3.3	Estudiar la estabilidad del catalizador (objetivo 1 y 2) mediante reciclos en la reacción de conversión de ácido levulinico.....	69
4.	CONCLUSIONES	71
5.	BIBLIOGRAFÍA	73
6.	ANEXO	83
	Anexo A.....	83
	Anexo B	84
	Anexo C	85
	Anexo D.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energía primaria (2007-2017).....	1
Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.	35
Figura 3. Variación del Potencial-Zeta en función del pH de la solución con distintos soportes de $WO_3(x)-Al_2O_3$	37
Figura 4. Área aparente recubierta de Al_2O_3 en función del contenido de WO_3	38
Figura 5. Perfiles de DTP- NH_3 de los soportes Al_2O_3 y $WO_3(x)-Al_2O_3$	40
Figura 6. Perfiles de DTP- NH_3 de los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$ pretratados a 75 °C. ...	42
Figura 7. Perfiles de DTP- NH_3 de los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$ (Pretratamiento a la temperatura de la reacción 250 °C).....	43
Figura 8. FTIR de sitios ácidos después de la piridina del soporte $WO_3(6\%)-Al_2O_3$ y catalizador $CuO/WO_3(6\%)-Al_2O_3$	47
Figura 9. Difractogramas de rayos X de los soportes $WO_3(x)-Al_2O_3$	48
Figura 10. Difractogramas de rayos X de los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	49
Figura 11. Espectro de Raman de los soportes $WO_3(x)-Al_2O_3$	50
Figura 12. Espectro de Raman de los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	50
Figura 13. Deconvolución de Raman del catalizador $CuO/WO_3(6\%)-Al_2O_3$	51
Figura 14. Razón de Raman de los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	52
Figura 15. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	53
Figura 16. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los soportes $WO_3(x)-Al_2O_3$	53
Figura 17. Razón de simetría de los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	54
Figura 18. Perfiles de Reducción temperatura programada de catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	55
Figura 19. Espectro de niveles de transición W 4f del soporte $WO_3(8\%)-Al_2O_3$	56
Figura 20. La razón atómica superficial W/Al de los (a) soportes $WO_3(x)-Al_2O_3$ y (b) catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	58
Figura 21. La velocidad inicial y Conversión $\bar{A}L$ sobre los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$..	63
Figura 22. Las selectividades sobre los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$	63
Figura 23. Perfiles de DTP- NH_3 de los catalizadores $Cu/WO_3(6\%)-Al_2O_3$ y $CuO/WO_3(6\%)-Al_2O_3$	65

Figura 24. Difractogramas de rayos X de los catalizadores, Cu/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃ y CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	66
Figura 25. La velocidad inicial y Conversión $\dot{A}L$ sobre los catalizadores CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃ y Cu/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	68
Figura 26. Las selectividades sobre los catalizadores Cu/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃ y CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de ÁL.	5
Tabla 2. Propiedades Fisicoquímicas de GVL y 2-MTHF.	7
Tabla 3. Especificaciones y propiedades de los sólidos y reactivos empleados en la preparación de los soportes y catalizadores.	15
Tabla 4. Reactivos utilizados en la reacción y patrones de los productos empleados.	17
Tabla 5. Los contenidos experimentales de Cu en los catalizadores CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃	34
Tabla 6. Propiedades texturales de los soportes, superficie específica y los volumen de poros(V _p), Volumen de microporos (V ₀) y Volumen de mesoporos (V _m) de los soportes Al ₂ O ₃ y WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃	36
Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores de CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃ (S _{BET} , V _o , V _m y V _p).	36
Tabla 8. Punto isoelectrico y Área Aparente recubierta de soportes WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃ y WO ₃	38
Tabla 9. Distribución de sitios ácidos de los soportes Al ₂ O ₃ y WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃	40
Tabla 10. Distribución de sitios ácidos de los catalizadores CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃ (Pretratamiento a 75°C).	41
Tabla 11. Distribución de sitios ácidos de los catalizadores CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃ (Pretratamiento a temperatura de la reacción 250 °C).	44
Tabla 12. Acidez total de los soportes WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃	45
Tabla 13. Acidez total de los catalizadores CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃	46
Tabla 14. Las energías de ligadura del nivel W 4f _{7/2} y razón atómica de los soportes WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃	57
Tabla 15. Energía de ligadura de W 4f _{7/2} , W 4f _{7/2} , Cu 2p _{3/2} , Satélite, O 1s, Al 2p y Razón atómicas superficiales de catalizadores CuO/WO ₃ (x)-Al ₂ O ₃	60
Tabla 16. La velocidad inicial, conversión y selectividades obtenidas a 10% de conversión de ÁL.	62

Capítulo I: Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1 LA DEMANDA DE ENERGÍA Y EL CONSUMO

El crecimiento de la población humana y la demanda de energía en todo el mundo han llevado a la dependencia excesiva del consumo de energía y productos químicos industriales sintéticos a partir de materias primas no renovables provenientes de recursos fósiles (petróleo, gas natural y carbón) para sostener la vida humana y satisfacer las necesidades energéticas [1–3]. Se proyectó que el mundo va a necesitar 702 cuatrillones de Btu (702×10^{15} Unidad térmica británica) de energía comercializada en el año 2030 [4].

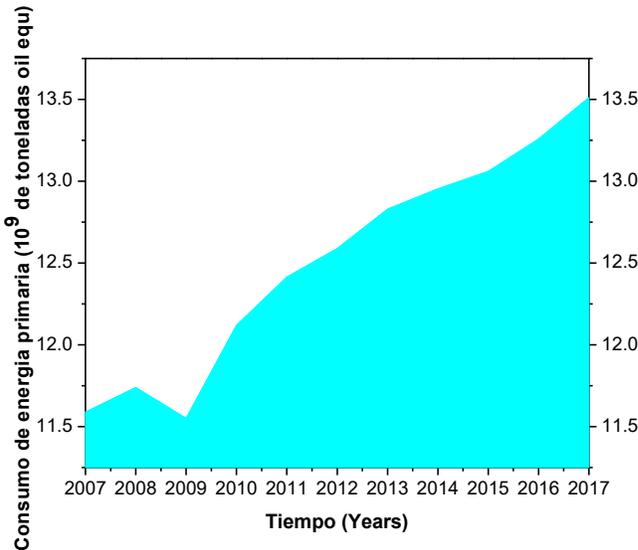


Figura 1.1 Consumo de energía primaria (2007-2017)

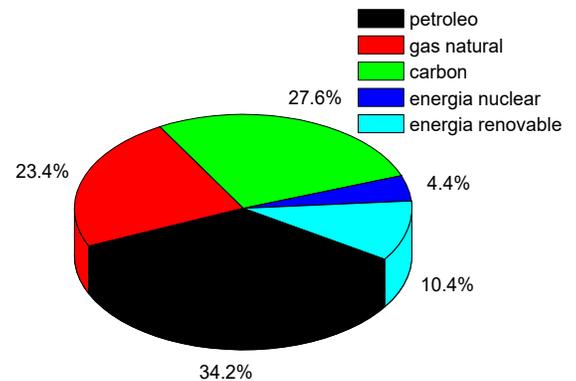


Figura 1.2: Consumo de energía primaria global en 2017

El consumo mundial de energía aumentó en 2.2 % el 2017 (13.511 mil millones de toneladas *oil equivalent*, Figura 1.1) siendo el mayor crecimiento desde el año 2013. Además, el 85.2 % del consumo de la energía (11.5 mil millones de toneladas de *oil equivalents*, Figura 1.2) es proporcionado por gas natural, carbón y petróleo crudo [5]. Sin embargo, se han planteado preocupaciones en las últimas décadas relacionadas a la sostenibilidad de la energía y el suministro de sustancias de mayor valor agregado para la sociedad humana, debido al fuerte

agotamiento de los recursos fósiles [3], y a las crecientes emisiones de CO₂ y otros contaminantes gaseosos en la atmósfera que contribuyen al cambio climático[1]. Estas preocupaciones han llevado a los investigadores a desarrollar tecnologías de procesamiento de biomasa lignocelulósica no comestible, abundante, renovable, no tóxica, biocompatible, fácilmente disponible y de bajo costo, para producir sosteniblemente productos químicos y combustibles, con CO₂ neutro o en equilibrio [2, 6, 7].

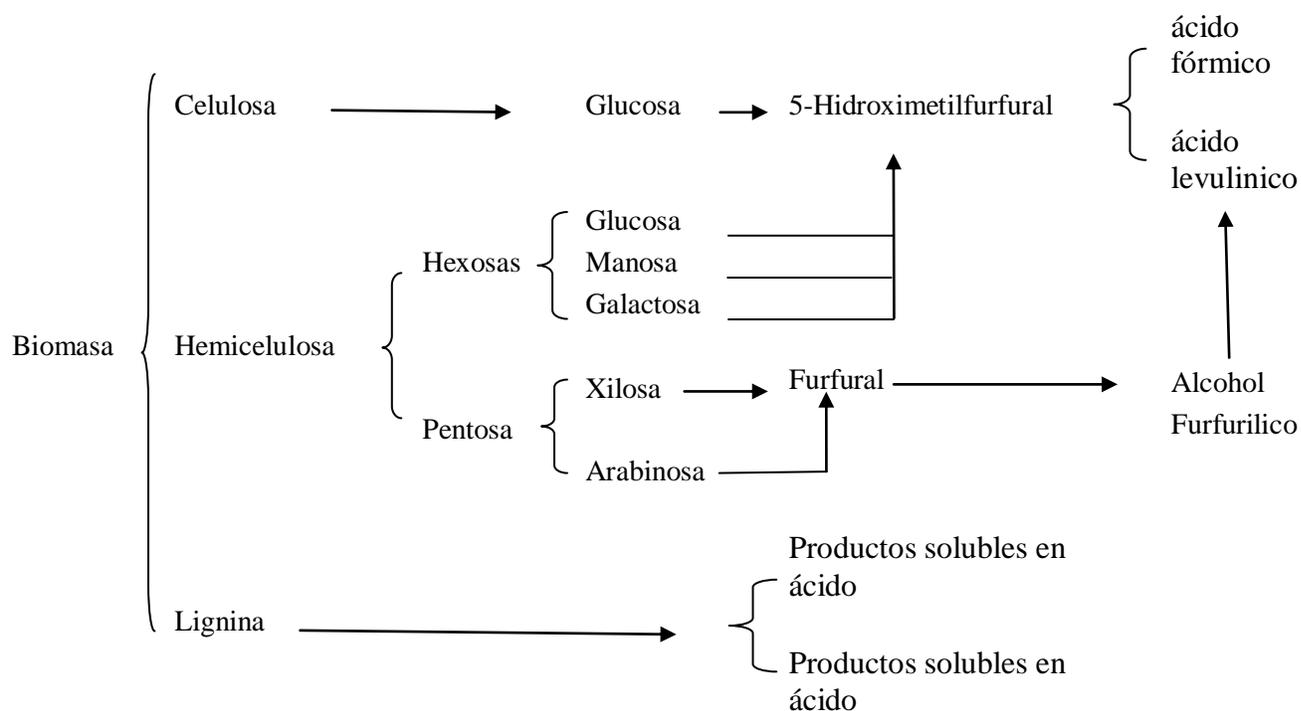
1.2 BIOMASA: NATURALEZA, COMPOSICIÓN Y CONVERSIÓN AL ÁCIDO LEVULINICO.

Entre los tipos de biomasa (residuos forestales, residuos agrícolas, madera, hierba, estiércol, residuos de aceites y grasas), la biomasa vegetal es la fuente más barata y abundante [6].

La naturaleza produce una cantidad estimada de 170 mil millones de toneladas métricas de biomasa vegetal por año, a través de la fotosíntesis, del cual un 75% se pueden asignar a los carbohidratos, y solo alrededor de un 3.5% es utilizada en la industria alimenticia, energía y materiales de construcción [8]. Esto hace que los carbohidratos de la biomasa sean uno de los recursos renovables más abundantes en la tierra, y más económico que el petróleo crudo en muchas naciones. Aunque otras opciones renovables como el viento, la energía solar y la hidroeléctrica son sostenibles para la generación de electricidad y calor, la biomasa es la única fuente de carbono renovable que se puede utilizar directamente para la obtención de combustibles líquidos y productos químicos de mayor valor agregado [9].

La estrategia general es reducir el contenido sustancial de oxígeno de la materia prima para mejorar la densidad de energía, y crear enlaces C-C entre intermediarios derivados de la biomasa para aumentar la masa molar del hidrocarburo obtenido como producto final [10]. Además de los efectos positivos que el oxígeno tiene en los combustibles, tales como bajar la presión de vapor y mejorar el número del octano, lo puede impactar negativamente debido a propiedades tales como: toxicidad, corrosión y solubilidad en agua, y por lo tanto, afectar la estabilidad en el almacenamiento [11]. Como resultado, las tecnologías como hidrogenólisis o hidrodeshidrogenación del enlace C-O ha sido reportada por Deutsch y Shanks [12] como una clase de reacciones con un papel importante en el procesamiento de biomasa.

La biomasa lignocelulósica no comestible es un material polimérico que consiste en especies biopoliméricas como; celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-35%), lignina (15-25%) y cantidades menores de productos naturales como grasas, minerales, aceites, proteínas y otros componentes [13, 14]. La celulosa y la hemicelulosa pueden ser convertidas en glucosa y hexosa respectivamente, por hidrólisis química o enzimática (Esquema 1), además, pueden utilizarse para producir moléculas plataforma, como el ácido levulinico (ÁL) y 5-hidroximetilfurfural (HMF) [15–17] .

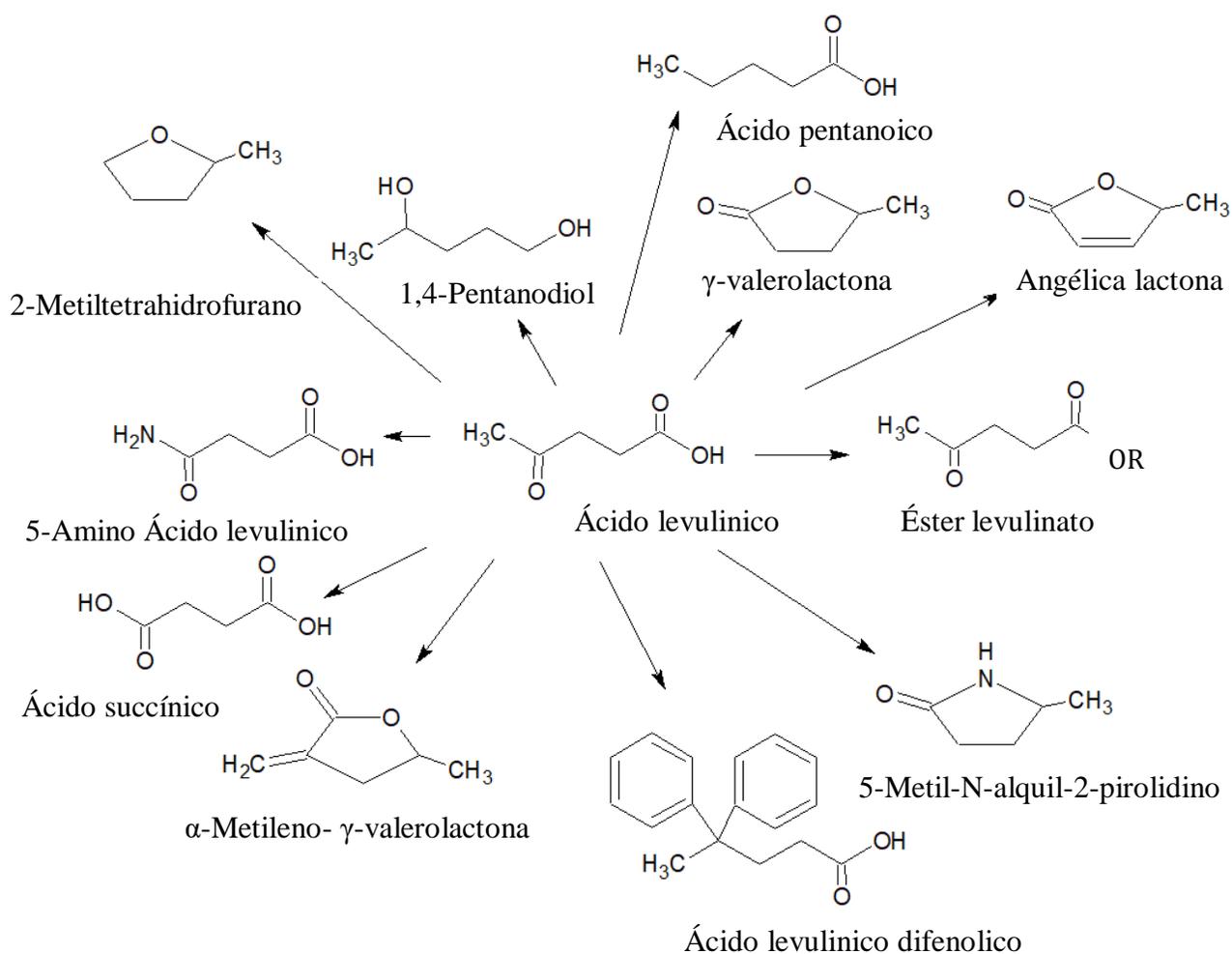


Esquema 1. Esquema de reacción simplificado para la conversión de biomasa lignocelulósica [16, 17].

1.3 CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULINICO A PRODUCTOS QUÍMICOS DE MAYOR VALOR AGREGADO I (NATURALEZA Y APLICACIONES)

El Departamento de Energía de Estados Unidos ha denominado al Ácido levulinico (ÁL) como una de las doce moléculas plataformas más prometedoras obtenidas a partir de biomasa

lignocelulósica para la obtención de biocombustibles y productos químicos. Luego, Bozell y Petersen. [18] han presentado avances en una evaluación actualizada de la lista original basada en la capacidad de este, para actuar como una potencial plataforma química (Esquema 2), con capacidad de reemplazo petroquímico y producción potencial a gran escala, entre otros. El ÁL es un ácido carboxílico de baja masa molar que tiene un grupo carboxilo y un grupo cetona, con nombre IUPAC de ácido 4-oxopentanoico. Es una plataforma química conocida por sus propiedades físicas y químicas (Tabla 1), tal como la solubilidad en agua y solventes orgánicos polares y alto punto de ebullición [19, 20]. Además, tiene aplicaciones tales como: disolvente, agente aromatizante de alimentos, y como material de partida para la preparación de una variedad de compuestos industriales y farmacéuticos [21–23].



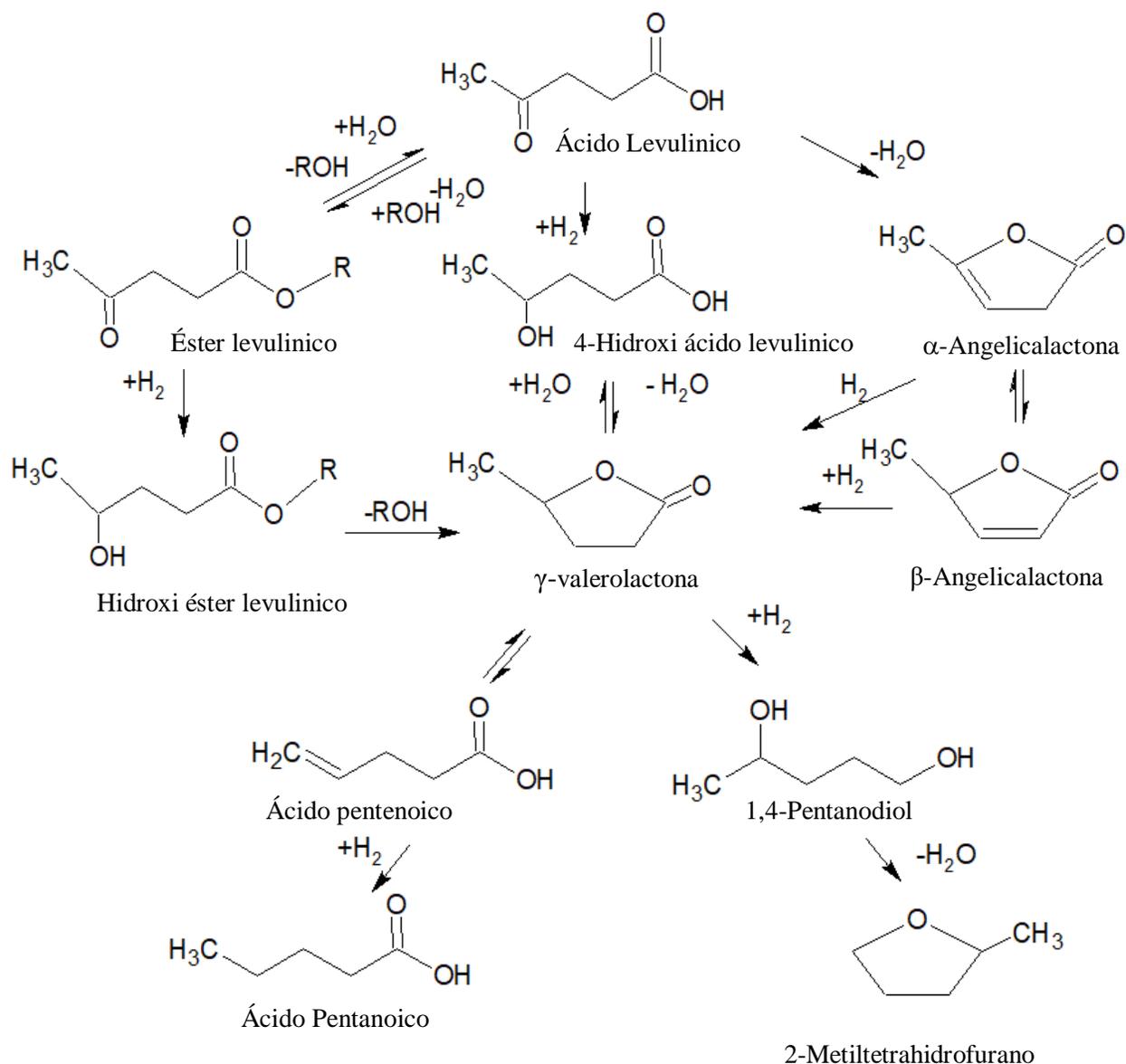
Esquema 2. Derivados potenciales de la plataforma química ÁL [21, 22, 24].

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de ÁL.

Propiedades	Valores
Constante de Disociación (pKa)	4.59
Punto de fusión	37 °C
Punto de ebullición	246 °C
Densidad	1.14 g/ml
Solubilidad (agua y solvente polar orgánico)	Soluble
Índice de refracción (20 °C)	1.1447
Tensión superficial (25 °C)	39.7 dyne cm ⁻¹
Calor de vaporización (150 °C)	0.58 KJmol ⁻¹
Calor de fusión	79.8 KJ mol ⁻¹

Tal como lo ilustran en la esquema 2, la transformación de ÁL puede suceder a partir de condensación, reducción en presencia de H₂, reducción aminación, oxidación enzimática, entre otros [21, 22, 25, 26]. Sin embargo, la forma convencional de conversión de ÁL en compuestos de mayor valor agregado, ocurre vía reacciones de hidroxigenación utilizando principalmente catalizadores heterogéneos. Sin embargo, también se han reportado el uso de catalizadores homogéneos por Shimizu y col. [27] con un elevado costo del ligando y dificulta la separación del catalizador/producto en la escala industrial.

El ÁL se puede convertir en diferentes productos: la gamma valerolactona (GVL) obtenida a partir de dos rutas paralelas de hidrogenación, y productos tales como 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF), 1,4-pentanodiol (1,4-PDO), ácido pentenoico y ácido pentanoico (ÁPs) obtenidos a partir de GVL (Esq. 3) [2]. En este esquema se observa que la síntesis de GVL a partir de ÁL implica dos vías, ya sea la reducción de hidrógeno del grupo carbonilo para dar un intermedio, 4-hidroxi ácido levulínico seguido de la esterificación intramolecular. El camino alternativo implica la deshidratación de ÁL a angelicalactona (α/β -A) seguida por la reducción del enlace doble C-C para formar GVL. La esterificación del ÁL por el grupo alcohol seguida por la hidrogenación y la pérdida subsecuentes de alcohol también conduce a la síntesis de GVL[16].



Esquema 3: Vías de reacción para producir productos (GVL, APs, 1,4-PDO y 2-MTHF) de ácido levulinico [27,29].

La GVL es un compuesto que destaca por diferentes propiedades, tal como se observa en la tabla 2, entre las cuales destaca: nula reactividad hacia el oxígeno y el agua, elevado punto de ebullición e inflamación, bajo punto de fusión, baja presión de vapor, y baja toxicidad [29]. Considerando este compuesto como una lactona versátil, la GVL se puede utilizar directamente

como fragancia, agente aromatizante de alimentos, solvente verde, monómero para plásticos derivados de la biomasa o mezcla con gasolina y un excelente disolvente para la transformación de biomasa en productos químicos y combustibles [30–32].

Tabla 2. Propiedades Fisicoquímicas de GVL y 2-MTHF.

Propiedades	GVL	2-MTHF
MM (g/mol)	100.12	86.13
Carbono (% del peso)	60	69.7
Oxígeno (% del peso)	32	11.6
Hidrógeno (% del peso)	8	18.7
Punto de ebullición (°C)	207-208	78
Punto de fusión (°C)	-31	-136
Densidad (g/ml)	1.05	0.86
Punto de inflamación (°C)	96	-11
LD ₅₀ oral para ratón (mg/kg)	8800	-

Horváth y *col.* [29] realizaron una evaluación comparativa de GVL y etanol como aditivos de combustible usando una mezcla de 10 v/v% GVL o EtOH con 90 v/v% de gasolina de 95 octanos, y observó propiedades muy similares. Sin embargo, la menor presión de vapor generada con la mezcla de GVL, mejoró la combustión con similar octanaje. Como resultado, la GVL puede ser utilizada directamente como un combustible líquido o como un aditivo para los combustibles derivados de petróleo actuales, en lugar de etanol.

Debido a varias dificultades relacionadas con la GVL en el sector del transporte, como los límites de mezcla para el uso en motores de combustión convencionales, el 2-MTHF ha sido reportado como un mejor aditivo de combustible que la GVL [19], por sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 2). Sin embargo, cuando GVL y 2-MTHF no presentan propiedades satisfactorias al mezclar los combustibles actuales, el ácido pentanoico puede servir como derivado alternativo del AL que entrega ambos componentes de la gasolina y del diesel que son totalmente compatibles con los combustibles del transporte [32].

1.4 CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PRODUCTOS QUÍMICOS DE MAYOR VALOR AGREGADO II

Los catalizadores desempeñan un papel importante en el aumento de las tasas de conversión y la optimización de los rendimientos de los productos específicos. Por lo tanto la selección correcta del catalizador es un paso crucial para la conversión de ÁL , donde elevadas conversiones y selectividades hacia productos de ÁL se podrían alcanzar fácilmente usando un metal (fase activa) soportado.

1.4.1 Conversión del ÁL utilizando catalizadores homogéneos

Según lo señalado previamente, los catalizadores homogéneos han sido explorados en la conversión catalítica de ÁL y demostrado ser altamente eficaces y activos [33,34], debido a la mayor interacción entre el sustrato y la fase activa del catalizador lo cual no requiere alcanzar los centros activos dentro de los poros como en el catalizador heterogéneo. Sin embargo, sufre el alto costo del ligando y la dificultad en la separación del catalizador/producto a escala industrial [27]. Además, Hengne y Rode [35] reportaron que se requiere variados pasos para la síntesis de ligandos.

1.4.2 Conversión del ÁL utilizando catalizadores heterogéneos (metales nobles y soportes)

La eficiencia de la actividad catalítica está influenciada por la acidez del soporte empleado [36], y la porosidad que permite la mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte [37]. Como resultado la elección del soporte tiene un efecto directo sobre la actividad y el rendimiento del catalizador, además del metal como sitio activo. Luo y *col.* [38] y Li Chuang y *col.* [39] han probado varios soportes de óxido de metal, entre ellos: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Zeolita y carbón activado (C), para la conversión del ÁL sobre un catalizador de Ru. El catalizador Ru/C mostró la mejor actividad catalítica debido a la mayor dispersión de Ru sobre la superficie del soporte. Aunque soportes de carbón activado disminuyen la lixiviación de la fase activa, la desactivación de los catalizadores hace imposible la reutilización [32]. Piskun y *col.* [40] reportaron que la mayor ventaja de los soportes de óxido metálico sobre el carbón activado es debido a sus estabilidades mecánicas y térmicas.

Entre los metales nobles (Ru, Pd, Pt, Ir y Rh) más estudiados en la reacción de interés, se encuentra el rutenio (Ru), el cual ha mostrado presentar conversiones apreciables y selectividad hacia derivados de $\dot{A}L$ [37, 38, 41]. Aunque los metales nobles tienen mayor actividad catalítica en la conversión del $\dot{A}L$, el desafío principal tiene que ver con su elevado costo que limitan su aplicación práctica en la producción de los derivados de $\dot{A}L$ a gran escala. Por consiguiente, es esencial el desarrollo de catalizadores baratos, muy activos, estables, y fácilmente reciclables [42].

1.4.3 Conversión del $\dot{A}L$ utilizando catalizadores heterogéneos (metales no nobles y soportes)

Una amplia gama de catalizadores heterogéneos, utilizando metales no nobles (Co, Ni y Cu) han sido evaluados y reportados para la hidrogenación $\dot{A}L$ bajo diferentes condiciones a temperaturas de reacción moderadas (25 – 300 °C) y presiones de hidrógeno (1 – 250 bar) [43–45]. Sun y *col.* [46] han señalado que la conversión de $\dot{A}L$ sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂, Co/Al₂O₃ y Co/SiO₂ aumenta la selectividad hacia productos C-3 y C-4 (Acetona, 2-Propanol y 2-Butanol), debido a la ruptura de enlaces C-C sobre estos metales, lo cual no ocurre en catalizadores de Cu/soporte. Un estudio similar realizado por Obregón y *col.*[47] estudiaron la conversión de $\dot{A}L$ sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ y Ni-Cu/Al₂O₃ a 250 °C y 6,5 MPa de hidrógeno, se observaron una desactivación más rápida en el catalizador de Ni/Al₂O₃ atribuido a la mayor formación de coque en la superficie del catalizador, en comparación con los catalizadores de Cu/Al₂O₃ y Ni-Cu/Al₂O₃. Los sitios ácidos de Lewis característicos de los especies de Cu favorecen la activación del enlace C=O a través de interacciones con el par de electrones del átomo de oxígeno, lo cual se espera que se traduzca en el aumento de la reactividad del enlace carbonilo [43]. Además, Yin y *col.* [44] mostraron un efecto sinérgico entre Cu⁺ y Cu⁰, el cual sería responsable de alta actividad catalítica. En este contexto, el Cu actuaría como un electrófilo capaz de polarizar el enlace C=O a través del par de electrones de oxígeno para mejorar la reactividad del grupo carbonilo de oxalato de dimetilo. De esta misma manera, el $\dot{A}L$ sería adsorbido sobre las especies electrofílicas de Cu⁺ y posteriormente transformado hacia GVL [45]. Catalizadores basados en Cu como fase activa han demostrado una mejor actividad hacia la ruptura de enlaces de C-O en comparación con enlaces de C-C

[45], permitiendo mayores selectividades hacia GVL [35]. Esta característica lo hace un metal interesante en reacciones de conversión de $\dot{A}L$.

Al igual que en los metales nobles, los soportes desempeñan un papel importante en los metales no nobles en la conversión del $\dot{A}L$, debido a su capacidad de deshidratar el $\dot{A}L$ al α -AL o β -AL, seguida por la hidrogenación en la fase activa para formar GVL (Esq. 3). Se informa que los catalizadores de Cu soportados en cromo son activos y comercialmente exitosos, debido a la capacidad de Cr para actuar como un donante de electrones y aumenta la dispersión de Cu (Cu^+ y Cu^0). Además, modifica la estabilidad del catalizador y previene la sinterización de sitios activos [12, 48]. Cu^{2+}/Cr^{3+} dieron 100% conversión $\dot{A}L$ y 97% GVL selectividad (70 bar de H_2 y 200 °C) que indica que los sitios de Cu son los responsables de la activación disociativa de H_2 y gobierna el rendimiento catalítico [49]. Yan y *col.* [50] estudiaron los catalizadores Cu-Al, Cu-Cr y Cu-Fe para la conversión $\dot{A}L$ a 200 °C y 60 bar de H_2 , observando que el mejor resultado fue sobre el catalizador Cu-Cr con un 91% de selectividad hacia GVL y >99% conversión $\dot{A}L$, seguido por el catalizador Cu-Al a 87% (GVL) y 98.3% de conversión de $\dot{A}L$. Sin embargo, estos catalizadores están siendo sustituidos debido a la toxicidad del cromo. Hun y *col.* [51] señaló que Al_2O_3 sirve como un buen soporte ácido debido a su formación de sitios ácidos de Brönsted (-OH) y Lewis (Penta coordinado Al^{3+}) para llevar a cabo la reacción de deshidratación. Además, puede favorecer la estabilidad térmica y la mayor dispersión de la fase activa [52], y servir como un soporte atractivo para la aplicación industrial debido a sus propiedades mecánicas y texturales favorables [53]. Putrakumar y *col.* [54] reportaron que el mejor catalizador en la conversión de $\dot{A}L$ fue Cu/ Al_2O_3 a 265 °C y 30 mL flujo de H_2 , con un 98% de conversión $\dot{A}L$ y 87% selectividad a GVL debido a la mayor dispersión de Cu sobre el soporte Al_2O_3 . Se ha encontrado que soportes como la zeolita debido a su acidez fuerte favorece la mayor formación de α -AL, y posiblemente disminuye la síntesis de GVL, el primer paso en la conversión de $\dot{A}L$ [38].

En resumen, el catalizador Cu/ Al_2O_3 ha mostrado mayor actividad catalítica en la síntesis de la GVL [35, 46, 47, 54].

1.4.4 Especies selectivas a partir de la GVL y la incorporación de óxido de tungsteno.

Como se mencionó anteriormente, la conversión de ΔL se realiza generalmente a temperaturas de reacción moderadas (25 – 250 °C) bajo presión de hidrógeno (1 – 150 bar) [38]. Aunque la GVL es muy estable bajo condiciones de las reacciones suaves y moderadas, la apertura del anillo de GVL se puede convertir posteriormente en productos químicos de mayor valor agregado señalado en la esquema 3. El desafío es desarrollar un catalizador con suficiente acidez tanto la acidez de Lewis y de Brönsted que convierta el ΔL y mejorar la selectividad de los productos obtenidos.

Yuan y *col.*[53] han estudiado y reportado un 100% de conversión y la apertura del anillo de decalina sobre el catalizador Ni-WO₃/Al₂O₃-Zeolita a 345 °C, atribuidos a los abundantes sitios ácidos fuertes del tipo Brönsted con un aumento de la carga de WO₃. Mientras que la conversión de glucosa en la fase acuosa produjo la formación de dioles, etilenglicol y 1,2-propilenglicol, debido a la presencia de especies Ru y W⁵⁺ en Ru/WO₃, y Ru y W⁴⁺ en Ru-W/SiO₂, atribuido al efecto sinérgico de los abundantes sitios ácidos formados, conduciendo a la deshidratación de la glucosa, y posterior apertura del anillo para la formación de dioles [55]. La mejor conversión y apertura del anillo del metilciclohexano fue reportado por Park y *col.*[56] con la adición de 26.2 % m/m de WO₃ en el catalizador 1.2 Ir/WO₃/Al₂O₃ debido al desarrollo de sitios ácidos fuertes de Brönsted por adición de W. Además, la incorporación de WO₃ sobre la SBA-16 en la conversión de ΔL tiende a aumentar los sitios ácidos superficiales de Lewis, así como los sitios ácidos superficiales de Brönsted, como resultado aumenta la acidez total de WO₃/SBA-16 [57].

El catalizador Pt-WO_x(y)/Al₂O₃ (y = 5, 10, 15 y 20 %m/m) fue utilizado en la hidrogenólisis del glicerol a 1,3-propanodiol, donde el mejor resultado fue obtenido sobre Pt-WO_x(10%)/Al₂O₃, que fue atribuido a la concentración de los sitios ácidos de WO₃ bien dispersos, del tipo Brönsted [58]. Un estudio similar realizado por Arundhathi y *col.* [59] reportaron mayor actividad catalítica del catalizador Pt/WO_x-AlOOH, y además, presentaron una elevada estabilidad, y reutilización para mantener su alta actividad catalítica. Los autores proponen que la cobertura completa y la formación de la monocapa de especies de WO₃ sobre el soporte, favorece la mayor dispersión de la fase activa y aumenta los sitios ácidos de Brönsted favoreciendo la mayor actividad catalítica [60].

1.4.5 Efectos del solvente en la conversión ÁL

Los solventes utilizados también juegan un rol fundamental en las reacciones catalíticas. En este contexto, Hengne y Rode. [35] estudiaron la actividad y selectividad de los catalizadores de; Cu/ZrO₂, Cu/Cr₂O₃, Cu/BaO, Cu/Al₂O₃, Cu/Cr₂O₃-Al₂O₃, Cu/BaO-Al₂O₃ en la conversión de ÁL utilizando metanol y agua como solventes a 200 °C y 35 bar de H₂. Aunque los catalizadores de Cu/Al₂O₃ y Cu/ZrO₂ presentaron los mejores resultados en fase acuosa, se observó la lixiviación de las especies de Cu, mientras que al utilizar metanol como solvente, ambos catalizadores mostraron 100% conversión de ÁL y 90% selectividad hacia GVL atribuido a la formación de levulinato de metilo y 4-hidroxi-metil-levulinato. En la misma línea, los alcoholes monovalentes (metanol, etanol, propanol, butanol y pentanol) y agua fueron reportados ser responsables por la formación de esteres de ÁL y la lixiviación de la fase activa respectivamente, en la conversión de ÁL sobre Ni/Al₂O₃ [31]. El 1,4-dioxano fue elegido como mejor disolvente debido a la lixiviación marginal, sinterización limitada y mejor actividad catalítica de fase activa con respecto a otros solventes (ácido 2-etilhexanoico, agua, ácido acético y alcoholes) [38, 41, 61]. Además, es considerado como un disolvente ideal por su menor presión de vapor y ser aprótico polar, por tanto no participa en la reacción como reactivo.

1.5 LA HIPÓTESIS Y EL OBJETIVO DEL TRABAJO DE TESIS

1.5.1 Hipótesis

Se espera que:

La modificación de catalizadores de Cu/Al₂O₃ por adición de WO_x promoverá la actividad catalítica y selectividad hacia productos altamente hidrogenados en la conversión de ácido levulinico.

1.5.2 Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición de WO₃ en la selectividad y actividad catalítica del catalizador Cu/Al₂O₃ en la conversión de ácido levulinico.

1.5.3 Objetivos específicos

- a. Evaluar el efecto de la adición de diferentes contenidos de WO_x en la actividad y selectividad de catalizadores de $\text{CuO}/\text{WO}_x(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la conversión de ácido levulinico.
- b. Determinar el efecto de la reducción de $\text{Cu}/\text{WO}_x(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la conversión de ácido levulinico.
- c. Estudiar la estabilidad del catalizador (objetivo 1 y 2) mediante reciclos en la reacción de conversión de ácido levulinico.
- d. Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y relacionarlas con los resultados de conversión de ácido levulinico.

Capítulo 2: Métodos Experimental

2. MÉTODOS EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES

2.1.1 Reactivos empleados

La tabla 3 muestra información de las especificaciones y propiedades de las sustancias tales como sólidos y reactivos empleados en la preparación de los soportes modificados, $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y catalizadores de $\text{Cu}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3. Especificaciones y propiedades de los sólidos y reactivos empleados en la preparación de los soportes y catalizadores.

Sustancias	Fórmula molecular	Empresa	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})
Gamma Alúmina	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	BASF D-1010	227	0.45
Metatungstano de amonio	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	Sigma-Aldrich	-	-
Nitrato de cobre(II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	-	-
Ácido nítrico	HNO_3	Merck 65%		

2.1.2 Preparación de los soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y catalizadores $\text{Cu}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores de $\text{Cu}/\text{WO}_x(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ se prepararon mediante el método de impregnación sucesiva usando como precursor nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y precursor metatungstano de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$. Previo a la impregnación de Cu, el soporte fue modificado por el método de impregnación húmeda, en la cual se impregnó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la sal precursora de metatungstano de amonio en un rotavapor durante 5 horas a 25 °C añadiendo la cantidad necesaria de unos contenidos de 2, 4, 6, 8 y 10 % de WO_3 en masa respectivamente, de WO_3 a pH 1. El pH fue controlado y se mantuvo constante por la adición de HNO_3 . Después de la impregnación húmeda, las muestras se secaron previamente en un rotavapor a 60 °C, luego fueron secadas a 120 °C por 8 horas y posteriormente calcinadas en aire manteniendo la

temperatura de 380 °C durante 2.5 horas. Los soportes modificados fueron impregnadas con un contenido de 2 átomos de Cu por nm² de soporte (~5 %m/m Cu) a partir del método de impregnación incipiente. La sal precursora Cu(NO₃)₂*3H₂O fue disuelta en un volumen determinado de agua y luego impregnada en el soporte WO₃(x)-Al₂O₃. Se dejó la mezcla macerando durante 24 horas en condiciones ambientales y posteriormente secadas por 12 horas a 110 °C usando un horno de secado. El sólido resultante fue calcinado a 500 °C por 3 horas hasta obtener el catalizador CuO/WO₃(x)-Al₂O₃.

2.1.3 Reducción y Passivación de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃

El sólido fue reducido y pasivado para mantener la proporción de especies reducidas y oxidadas en el catalizador. El catalizador fue depositado en un reactor de vidrio y se redujo “*ex situ*”, previo a la reacción, a 350 °C por 4 horas bajo un flujo de H₂ de 60 mL.min⁻¹, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Una vez listo este proceso se dejó el reactor con un flujo mínimo de N₂ gaseoso hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente el reactor se introdujo en un baño de alcohol isopropílico-N₂ (líquido) durante una hora manteniendo un flujo constante de 5% O₂/N₂ (10mL.min⁻¹). Finalmente el baño fue retirado, manteniendo el reactor con el catalizador con la mezcla de 5% O₂/N₂ por un periodo de 90 minutos para obtener el catalizador pasivado.

2.2 APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES CuO/WO₃(X)-Al₂O₃ EN LA CONVERSIÓN DE ÁL.

2.2.1 Reactivos utilizados

La tabla 4 muestra las especificaciones y propiedades de los reactivos empleados en la reacción de ÁL y los patrones utilizados en la cuantificación de los productos de la conversión de ÁL.

Tabla 4. Reactivos utilizados en la reacción y patrones de los productos empleados.

Reactivos y Patrones	Fórmula molecular	Empresa
Ácido levulinico	C ₅ H ₈ O ₃	Sigma Aldrich, 98%
1,4-Dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	Merck, ≥ 99.5 %
n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	Merck, ≥ 99 %
2-Metiltetrahidrofurano	C ₅ H ₁₀ O	
1,4-Pentanodiol	C ₅ H ₁₂ O ₂	
Ácido pentanoico	C ₅ H ₁₀ O ₂	
Ácido pentenoico	C ₅ H ₈ O ₂	
Gamma valerolactona	C ₅ H ₈ O ₂	Sigma Aldrich, 99%
α-Angélica lactona	C ₅ H ₆ O ₂	Sigma Aldrich, 98%

2.2.2 Realización de la reacción catalítica

Las reacciones de conversión $\dot{A}L$ fueron realizadas en un reactor autoclave Parr modelo 4848 a 250 °C y una presión de 50 bar de H₂. El reactor Parr fue cargado por 0,4785 mol L⁻¹ de ácido levulinico, 80 mL del disolvente 1,4-dioxano, 0.250 g del catalizador CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ o Cu/WO₃(x)-Al₂O₃ previamente reducido en el caso de estudios del efecto de la fase activa del catalizador, y 700 µL de n-hexadecano como estándar interno. La mezcla de la reacción fue purgada con N₂ (g) por 5 minutos para quitar impurezas gaseosas en el reactor antes de la reacción. La mezcla fue calentada hasta la temperatura de reacción, mientras se agitó utilizando un agitador mecánico a una velocidad de agitación de 200 rpm. Cuando la temperatura de 250 °C fue alcanzada, el reactor fue presurizado con H₂ (g) hasta 50 bar y la agitación fue aumentada a 645 rpm. La reacción se llevó a cabo por 4 horas y las muestras de los productos fueron periódicamente colectadas.

2.2.3 Análisis y medición de la actividad catalítica

La cuantificación de las muestras coleccionadas fue realizada por la cromatografía de gaseosa en utilizando un equipo (GC) Clarus 400 Perkin Elmer, equipado con una columna CP-Sil 5 (Agilent, 30 m × 0.53 mm × 1.0 μm *film thickness*) y un detector de ionización de llama (FID).

Para determinar la actividad catalítica del catalizador, la rapidez inicial específica se calculó (1) utilizando la pendiente inicial de conversión $\dot{A}L$ como una función de tiempo tal como se indica a continuación.

$$r_0 = \frac{b * n}{m} \quad (1)$$

Donde r_0 es la rapidez inicial específica expresada en moles de ácido levulinico transformados por gramo de catalizador por segundo ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$), b es la pendiente inicial de la conversión de reactivo (tiempo^{-1}), n es la cantidad inicial de reactante (mol) y m es la masa de catalizador (g).

La conversión del ácido levulinico ($\dot{A}L$) fue determinada a partir de la ecuación 2 de 4 horas. Además, las selectividades fueron determinadas a un 10 % de conversión de $\dot{A}L$ en base a la ecuación 3.

$$\text{Conversión } \dot{A}L (\%) = \frac{\text{moles de } \dot{A}L \text{ inicial} - \text{moles de } \dot{A}L \text{ final} \times 100\%}{\text{moles } \dot{A}L \text{ inicial}} \quad (2)$$

$$S\% = \frac{X_i}{X_T} \times 100\% \quad (3)$$

Donde, X_i es el porcentaje de formación del producto y X_T es la conversión de $\dot{A}L$.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES.

2.3.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) es un método de la caracterización de análisis elemental, el cual determina la identificación y cuantificación total de cada elemento presente en la muestra o materia. La irradiación electromagnética a los electrones de átomos presentes en la materia, produce la excitación electrónica y posteriormente promueve el desplazamiento energético de un electrón. Cuando los electrones de átomos excitados relajan al estado fundamental, produce las transiciones electrónicas y por tanto emite fotones con energía específica.

2.3.1.1 Metodología

Las mediciones de espectroscopia de absorción atómica (AAS) del contenido de cobre se llevaron a cabo con el espectrómetro de absorción atómica de la serie ICE 3000 del modelo *Thermo Scientific*, la longitud de onda de 325 nm con un quemador de 5 cm y la mezcla aire-acetileno.

2.3.1.2 Tratamiento de datos

Para la determinación de la concentración de los elementos presentes en la muestra, se cuantifica la radiación absorbida durante el proceso de excitación mediante la siguiente ley de Lambert-Beer.

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd} \quad (12)$$

Donde; I: es la intensidad de la luz incidente

I_0 : es la intensidad de la luz transmitida

ϵ : es el coeficiente de la absorción molar

c: es la concentración de la molécula

d: es la longitud de recorrido del haz a través de la muestra

2.3.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K

La determinación de las características texturales del sólido tales como la superficie específica y la porosidad se obtienen mediante el método de adsorción-desorción de N₂ a temperatura constante. Esta técnica permite estudiar sólidos de diferentes características texturales a través de la medición del volumen de N₂ adsorbido por gramo del catalizador a temperatura de condensación N₂ (77K) [62].

2.3.2.1 Metodología

Las isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno de los soportes y catalizadores se determinaron a partir de mediciones de fisisorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C) utilizando equipos TriStar II 3020 micromeritics. Se ocupó 100 mg de la muestra para el análisis. Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron al atmosfera inerte a 200 °C durante 2h para eliminar las especies absorbidas física o químicamente. Los datos de cantidad de gas introducida y la presión de equilibrio fueron entregados por el equipo durante el análisis, confeccionando el isotermo punto por punto.

2.3.2.2 Tratamiento de datos

A partir de la representación gráfica del gas adsorbido se obtiene el tipo de isoterma, y en base a la interpretación de los datos, es posible establecer una descripción estructural de la porosidad y la superficie específica. Según la IUPAC, el tamaño medio de poro está clasificado por; Microporo < 2 nm, 2nm < Mesoporo < 50 nm y Macroporo > 50nm [62].

La superficie específica de las muestras fueron determinadas por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), para determinar la capacidad de la monocapa del adsorbato aplicando la siguiente ecuación[63]:

$$\frac{P/P^0}{X(1-\frac{P}{P^0})} = \frac{C-1}{CX_m} \left(\frac{P}{P^0} \right) - \frac{1}{CX_m} \quad (4)$$

Donde; P: es la presión de N₂ (g) en el equilibrio,

P⁰: es la presión de saturación del N₂ a 77K,

X: es la cantidad de N₂ (g) adsorbido por gramo de muestra a la presión de equilibrio (P),

X_m: es la cantidad de adsorbato requerida para formar una monocapa sobre la superficie del sólido (la capacidad de la monocapa),

C: es una constante relacionada a la interacción adsorbato-adsorbente.

Para calcular la capacidad de la monocapa (X_m), se ajusta una lineal función correspondientes al intervalo de presiones de 0.05 a 0.15 para materiales microporos, mientras 0.05 a 0.35 para materiales mesoporos representado gráficamente (P/P⁰)/(X(1-(P/P⁰))) vs (P/P⁰). Posteriormente, aplica la pendiente (m) y coeficiente (b) de la lineal función en la siguiente ecuación;

$$X_m = \frac{1}{m+b} \quad (5)$$

Además, se puede determinar la superficie específica del sólido según la siguiente ecuación;

$$S_{BET} = X_m \times N_A \times A_m \quad (6)$$

Donde; S_{BET} es la superficie específica del sólido (m²g⁻¹),

N_A: es el número de Avogadro,

A_m: es el área ocupada por la molécula de nitrógeno adsorbida (0.162 nm²).

Con la información mostrada por la cantidad de gas adsorbido a P/P^0 de 0.95, se puede determinar el volumen de poro total según la regla de Gurvitch a través de la siguiente ecuación;

$$V_p = \frac{X}{\rho_{N_2}} \times M_{N_2} \times 0.0114 \left[\frac{\text{mol } N_2(g)}{g} \right] \times \frac{28 \text{ [g } N_2(g)]}{1 \text{ [mol } N_2(g)]} \times \frac{1 \text{ [cm}^3 \text{ } N_2(g)]}{0.808 \text{ [g } N_2(g)]} \quad (7)$$

Donde; V_p : es el volumen de poro total del sólido,

ρ_{N_2} : es la densidad del nitrógeno a la misma temperatura (0.808 g mL^{-1})

M_{N_2} : es la masa molar del $N_2(g)$ a 77 K ($28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

X: es la cantidad de moles de $N_2(g)$ adsorbido por gramo de muestra a P/P^0 de 0.95.

Para determinar el volumen de microporos se puede utilizar el modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) y representar los datos en una gráfica lineal de $\log X$ vs (P^0/P) por la siguiente ecuación;

$$\text{Log } X = \log X_0 - D \log^2 \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad (8)$$

Donde; $\log X_0$: es el coeficiente de posición

X_0 : es la cantidad de $N_2(g)$ adsorbido en los microporos a presiones bajas

Con el valor de X_0 , se puede determinar el volumen de microporos (V_0) utilizando la densidad (0.808 g mL^{-1}) y masa molar del nitrógeno ($28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Posteriormente calcular el volumen de mesoporos por la diferencia de volumen total y microporos según la siguiente ecuación;

$$V_m = V_p - V_0 \quad (9)$$

Donde V_p es el volumen de mesoporos

2.3.3 Migración electroforética

Los óxidos sólidos suspendidos en soluciones/medios acuosos están cargados eléctricamente, como resultado, los experimentos de migración electroforesis (ME) se utilizan para explicar cualitativamente la dependencia cualitativa del pH de la carga superficial y la existencia de un pH que resulta en una carga neta cero [64]. Posteriormente se puede relacionar los pHs para determinar la cobertura superficial óptima o las monocapas y multicapas de un metal oxidado sobre la superficie del soporte.

2.3.3.1 Metodología

Las mediciones de migración electroforéticas (ME) se llevaron a cabo en un aparato Zeta-Meter 3.0+ utilizando 20 mg de la muestra suspendida en 200 mL de una solución de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ KCl. El pH se ajustó con soluciones de 0,1 mol.L⁻¹ HCl y KOH. El punto isoeléctrico (PIE) se obtuvo de la gráfica del potencial Zeta frente al pH de la solución.

2.3.3.2 Tratamiento de datos

La cobertura superficial óptima se calculó como se muestra en las ecuaciones 9 y 10 [65, 66].

$$PCC = (X \cdot IEP)_S + (X \cdot IEP)_M \quad (9)$$

X_M corresponde a la área aparente recubierta, y punto de carga cero (PCC) corresponde a los valores de PIE de la fase WO₃ soportado por Al₂O₃ mientras que PIE_S y PIE_M corresponden a los valores de las fases Al₂O₃ y WO₃ máxicos respectivamente.

$$X_M = \frac{PCC - PIE_S}{PIE_M - PIE_S} \times 100\% \quad (10)$$

2.3.4 Desorción temperatura programada del amoníaco (DTP-NH₃)

La desorción a temperatura programada de amoniaco es una técnica más utilizada en la determinación de la fuerza acida de los sólidos, empleado el NH₃ como una molécula sonda que puede establecer algún tipo de interacción con la superficie del soporte o catalizador, atribuido a la basicidad de NH₃ (g). Se puede obtener la información relacionada al número total y semi-cuantitativamente la distribución de sitios ácidos superficiales de un determinado tipo de sitios, mediante la aplicación de una rampa de temperatura durante la desorción de NH₃.

2.3.4.1 Metodología

Las mediciones de la desorción de NH₃(g) se determinaron utilizando un instrumento Micromeritics 2900 equipado con un detector de conductividad térmica (*TCD*). Previo a las mediciones, 50 mg de la muestra (secado a 110 °C durante 12 h) se cargaron en un reactor de cuarzo y pretratados en un flujo de He a 250 °C durante 0,5 h. Las muestras se enfriaron a 42 °C y luego se saturaron con NH₃ (10 mL.min⁻¹) durante 10 min. La muestra saturada se purgó con Ar (50 mL.min⁻¹) a 75 °C con el fin de eliminar y quitar el NH₃ fisisorbidas y posteriormente, se realizó DTP-NH₃ a una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ elevando la temperatura hasta 700 °C a un flujo de 50mL.min⁻¹. El NH₃ desorbido fue monitoreado en un detector *TCD*. La cantidad de NH₃ desorbido por gramo de catalizador se calculó a partir de áreas calibradas medias y áreas analíticas de DTP de amoníaco respectivamente.

2.3.4.2 Tratamiento de datos

La cantidad total de moles de amoniaco desorbido de las muestras (catalizadores y soportes) se obtuvieron mediante las áreas analíticas de DTP-amoniaco normalizadas por masa del catalizador. Además, la comparación semi-cuantitativa de la distribución de sitios ácidos disponibles en la superficie fueron determinadas a partir de la integración por deconvolución gaussiana de las señales de desorción de amoniaco según el intervalo de temperatura a la que

aparece la señal de desorción; sitios ácidos débiles entre 0-300 °C, sitios ácidos moderados entre 300-500 °C y sitios ácidos fuertes a >500 °C [67].

2.3.5 Acidez total Potenciométrica

Otro método más utilizado para la caracterización y determinación de centros ácidos en sólidos es la titulación Potenciométrica con n-butilamina. Este análisis permite evaluar el número total y la fuerza acida de los sitios ácidos presentes en los sólidos tanto los soportes y catalizadores en base a la variación del potencial del electrodo.

2.3.5.1 Metodología

Se dejó la muestra en la estufa a 110 °C por 12 horas para remover y eliminar el agua y contaminantes fisisorbidas en la superficie del sólido. Posteriormente, se suspendió 0.150 g de la muestra en un acetonitrilo de 90 mL llenado en un vaso precipitante y añadieron 0,05 mL de 0,1 mol.L⁻¹ n-butilamina en acetonitrilo. Para evitar la contaminación y el contacto con el medio ambiente, la suspensión se cubrió con parafilm y se dejó en agitación por 3 horas. Al final de 2 horas, se añadieron rutinariamente 0,05 mL de titulante cada 2 minutos registrando los valores potenciales del electrodo (E) hasta alcanzar un valor constante [68]. Para la medición del potencial, se utilizó un electrodo de Ag/AgCl y un peachimetro Metler Toledo MP 220 calibrado con soluciones estándares de Buffer de pH 4, 7 y 10.

2.3.5.2 Tratamiento de datos

Se define la fuerza de la acidez del sólido con el valor registrado del potencial inicial una vez la muestra alcanza 3 h, según el siguiente criterio;

$E > 100$ mV Sitios ácidos muy Fuertes

$100 > E > 0$ mV Sitios ácidos Fuertes

$0 > E > -100$ mV Sitios ácidos débiles

-100 mV $> E$ Sitios ácidos muy débiles

La cantidad total de sitios ácidos se determinó evaluando la cantidad total de titulante normalizada por la cantidad del sólido titulado, en el punto de intersección entre tangentes donde ocurre el cambio de la curvatura. Se compara la cantidad total obtenida por el siguiente criterio;

$M > 30,0 \times 10^{-2}$ mmol/g elevada cantidad de sitios ácidos

$10,0 \times 10^{-2} < M < 30,0 \times 10^{-2}$ mmol/g cantidad moderada de sitios ácidos

$1,0 \times 10^{-2} < M < 10,0 \times 10^{-2}$ mmol/g baja cantidad de sitios ácidos

$0 < M < 1,0 \times 10^{-2}$ mmol/g muy baja cantidad de sitios ácidos

2.3.6 Espectroscopia de infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina)

La técnica de espectroscopia de IR de piridina adsorbida es un método de análisis y determinación de la naturaleza de los sitios ácidos de la muestra. Este método discrimina entre tipos de sitios ácidos tanto los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. Al igual que la técnica de DTP-NH₃, emplea una molécula sonda que puede establecer algún tipo de interacción con la superficie del soporte o catalizador, atribuido a la basicidad de piridina (g).

2.3.6.1 Metodología

Los estudios FTIR de piridina adsorbida fueron realizados en un espectrofotómetro Agilent 660 FTIR a una resolución de 4 cm^{-1} con un accesorio de reflexión difusa Praying Mantis especialmente diseñado y celda de baja temperatura (Harrick) para mediciones *in situ*. Las muestras se desgasificaron a 300 °C en vacío (10^{-6} mbar) durante 8 h. Posteriormente, las muestras se enfriaron a una temperatura de 100 °C , y expuestas a la piridina. Finalmente las muestras fueron expuestas con 10 mbar de piridina por 530 minutos. Los espectros IR se registraron después de piridina físicamente adsorbido fue evacuada (10^{-5} Torr) a 100 °C durante 0,5 h.

2.3.6.2 Tratamiento de datos

El equipo de FTIR dispone un Software para la adquisición, proceso de datos, y la grabación de los espectros en archivos [69].

2.3.7 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X (DRX) de polvo es una técnica conocida para identificar y cuantificar la estructuras cristalinas presentes en la muestra, además se puede estimar el tamaño de partícula de las especies presentes en la muestra. La difracción comienza con la radiación electromagnética de la materia con un monocromador de rayos X de alta energía. Dependiendo de los átomos de la red de cada cristal o materia, la interacción entre la radiación y los electrones produce la difracción y el haz de rayos X índice sobre la muestra con el mismo ángulo cual refleja respecto a los planos de átomos paralelos que forman la red. Según la ecuación de Bragg (ec 11), se puede relacionar las interferencias destructivas y constructivas de las ondas electromagnéticas;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

Donde; n : es el orden de difracción

λ : es la longitud de onda incidente,

d: es la distancia interplanar de la red cristalina y

θ : es el ángulo de difracción/Bragg.

2.3.6.1 Metodología

La caracterización de los catalizadores a partir de difracción de polvo de rayos X se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker D4 Endeavor AXS equipado con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (1,5418 Å) a 40 kV y 20 mA. Se depositaron las muestras en un portaobjeto bajo presión para compactarlas lo más posible. Los parámetros de escaneo estándar fueron de 1° por minuto para el rango de ángulos de Bragg (2θ) de 10° a 90°.

2.3.7.2 Tratamiento de datos

La identificación de las fases cristalinas se logró con referencia a los datos del archivo de difracción de EVA. Sin embargo, no era posible analizar y determinar el tamaño medio de partícula de las fases cristalinas en las muestras debido a la mayor dispersión de especies cristalinas de los sólidos y menor grado de cristalinidad del soporte.

2.3.8 Espectroscopia de Raman

La espectroscopia de Raman es una técnica de la interacción entre radiación incidente y la materia, donde el fotón de la radiación magnética con mayor energía da lugar a una excitación de los átomos de la materia. Cuando los átomos se relajan, lo puede hacer en dos formas, regresar al estado fundamental o acabar en un estado energético distinto. Si regresa al estado fundamental, la energía liberada es igual que la energía de la absorción, mientras que si los átomos de la materia no regresan a su estado fundamental, la energía liberada sería distinta de la absorbida. Como resultado hay un intercambio de energía inelástica de dispersión, lo cual define exactamente el fenómeno de espectroscopia de Raman.

2.3.8.1 Metodología

Los espectros de Raman se obtuvieron a temperatura ambiente en un monocromador triple T64000 (Jobin-Yvon-Horiba) utilizando la línea de 514,5 nm de un láser Ar⁺ (Lexel Laser). Todos los espectros se obtuvieron a una potencia de 10mW en la cabeza del láser, en el rango de 10-1600 cm⁻¹, utilizando un microscopio Olympus con una ×100 objetivo y 10 acumulaciones de 60 s cada uno. La resolución del espectro fue de 1 cm⁻¹.

2.3.8.2 Tratamiento de datos

La deconvolución gaussiana de espectros se llevó a cabo con el *software* Origin 8.

2.3.9 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en Ultravioleta–visible (*UV-vis DRS*)

La espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis) es la técnica para estudiar el comportamiento de la materia cuando la radiación electromagnética entre las regiones visible y ultravioleta cercano (λ de 190 a 900 nm) interacciona con un intercambio de energía. La región del espectro de la radiación electromagnética de la técnica promueve transiciones energéticas electrónicas sobre los átomos de la materia. Por otro lado, el *UV-vis DRS* se usa principalmente para estudiar muestras con superficies rugosas o en polvo por su capacidad no destructiva. Parte de la luz es absorbida por los átomos de la materia y luego re-emitida, mientras que otra parte es reflejada como reflexión difusa y reflexión especular. La reflexión difusa determina la información del entorno químico de los átomos de la materia y conocido como estudio de la *UV-vis DRS*.

2.3.9.1 Metodología

Las mediciones de reflectancia difusa UV-Vis se llevaron a cabo en el modelo UV-Vis Thermo Scientific, modelo Evolution 260 equipado con una lámpara de xenón como fuente de emisión y un accesorio de reflectancia difusa integrador. El sistema incluye un *software* Thermo INSIGHT para capturar los datos. Previo al análisis, se realizó la calibración de la línea base con TiO₂ usada como muestra de referencia. Posteriormente, los catalizadores se depositaron y compactaron en el portamuestra, el cual se fue posicionado en la parte posterior de la esfera de integración.

2.3.9.2 Tratamiento de datos

Se obtiene el espectro resultante en porcentaje de reflexión (%R) vs longitud de onda de la radiación (λ). Sin embargo, cuando el espectro no guarda una relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración, se representa la linearización de datos por la corrección de la transformación de Kubelka-Munk según la ecuación 13, en función de la longitud de onda para relacionar la intensidad de las bandas con la cantidad de las especies identificadas;

$$f(R) = (1-R_{\infty})^2/2R_{\infty}. \quad (13)$$

Donde, $f(R)$ es la función de Reemisión, y R_{∞} es la relación entre la reflectancia de la muestra y la de referencia medida a una distancia de penetración infinita. La grafica obtenido por la función de Kubelka Munk en función de la longitud de onda relaciona la intensidad de las bandas con la cantidad de las especies identificadas.

2.3.10 Reducción a Temperatura Programada de hidrógeno (RTP-H₂)

La reducción temperatura programada de hidrógeno (RTP-H₂) es una técnica utilizada para determinar la reducibilidad de un catalizador oxidado y la interacción entre la fase activa y el soporte a partir de la temperatura a la que ocurre la reducción. Además se puede determinar la cantidad de especies reducibles que contiene el catalizador.

2.3.10.1 Metodología

La reducción a temperatura programada de hidrógeno (H₂-TPR) de los catalizadores calcinados se realizó en el mismo aparato utilizado para realizar análisis DTP-NH₃. Antes de las mediciones, 100 mg de la muestra se secaron a 110 °C durante 12 h para eliminar el agua y las impurezas adsorbidas. Se cargó la muestra enfriada en un reactor de cuarzo y en consecuencia, el análisis de RTP-H₂ se llevó a cabo en una corriente de 5% H₂/Ar (50 mL.min⁻¹) de 30 a 700 °C. Antes de la detección de TCD, el gas efluente se quedó atrapado con una mezcla de hielo y NaCl a -12 °C para eliminar el agua y otros gases condensados durante la reducción.

2.3.10.2 Tratamiento de datos

La cantidad del H₂ consumido por gramo de catalizador se calculó a partir de la integración de la zona bajo la señal TCD calibrada por la reducción de CuO como referencia.

2.3.11 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es la técnica para el análisis de la composición química de la superficie de la materia y los estados de oxidación de todos los elementos que forman parte de la materia excepto H y He. Esta técnica se basa en general en la interacción entre la materia y los fotones de la radiación electromagnética, como resultado genera emisiones de electrones desde orbitales internos de los átomos. La fotoemisión de electrones se basa en la irradiación (región de rayos X) de una muestra con fotones con una energía mayor a la de la ligadura de los electrones en los átomos.

La energía cinética medida (E_c) por el analizador del espectrómetro es una función de la energía del fotón de la radiación electromagnética ($h\nu$), la energía de ligadura (E_L, Energía de ionización del electrón en su nivel energético) y la función de trabajo del espectrómetro como función aproximada a una constante de cada equipo utilizada debido a diferentes valores experimentales tales como la eficiencia de las lentes de electrones y vacío residual.

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_E \quad (14)$$

2.3.11.1 Metodología

Las mediciones de espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS) para los soportes y catalizadores se llevaron a cabo utilizando el espectrómetro electrónico VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico y una fuente de rayos X Mg K α (1253.6 eV).

2.3.11.2 Tratamiento de datos

Para las energías de ligadura (E_L), se hicieron referencia al nivel C 1s a 284 eV. Las intensidades de los picos se determinaron a partir de la integración de señales de deconvolución Gaussianas por medio de un ajuste de curva. Las relaciones atómicas superficiales se calcularon utilizando áreas de picos normalizadas sobre la base de los parámetros de adquisición, la sensibilidad y los factores de transmisión proporcionados por el fabricante mediante la siguiente ecuación;

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{I_1 \times f_2}{I_2 \times f_1} \quad (15)$$

Donde X es la referencia a los elementos de interés, I es la área experimental, mientras que y f el factor de sensibilidad elemental.

El *software* CASA fue utilizado para la identificación y cuantificación de los estados de oxidación.

Capítulo III: Resultados y Discusión

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 EFECTO DE LA ADICIÓN DE DIFERENTES CONTENIDOS DE WO_x EN LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES DE CuO/WO_x(X)-Al₂O₃ EN LA CONVERSIÓN DEL ÁCIDO LEVULÍNICO.

3.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES MODIFICADOS WO_x(x)-Al₂O₃ Y CATALIZADORES CuO/WO_x(x)-Al₂O₃.

3.1.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

En la tabla 5 se muestra los resultados de los contenidos experimentales de cobre a través de espectroscopia de absorción atómica (EAA) y la razón atómica nominal Cu/Al

Tabla 5. Los contenidos experimentales de Cu en los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃.

Catalizador	Contenido Experimental Cu (% m/m)	Razón Atómica Cu/Al nominal
CuO/Al ₂ O ₃	4.0	0.040
CuO/WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	4.0	0.041
CuO/WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	4.0	0.041
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	3.8	0.042
CuO/WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	4.0	0.043
CuO/WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	4.0	0.044

3.1.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K

Para determinar las propiedades texturales de la Al₂O₃ modificada por adición de WO_x denotados como WO₃(x)-Al₂O₃, se realizaron medidas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K los cuales se presentan en la Figura 2. Los resultados indican que las isotermas de todos los sólidos son del tipo IV, característicos de sólidos mesoporosos según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (B.D.D.T) [70]. Además se observa que la adsorción y desorción

siguen mecanismos distintos, indicando la presencia de un ciclo de histéresis del tipo H1 característicos de poros del tipo cuello de botella según la clasificación IUPAC [62, 71].

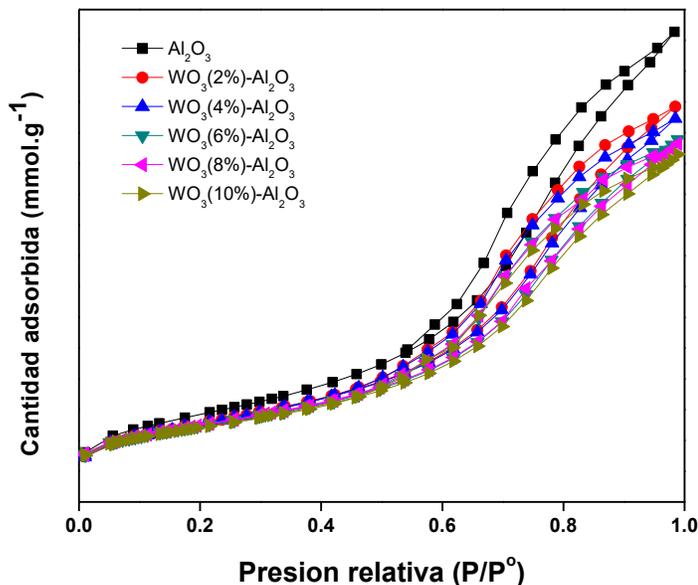


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

La Tabla 6 muestra los resultados de superficie específica determinada por el método BET(S_{BET}) [63], volumen de poro (V_p) determinado a presión relativa (P/P^0) de 0.95, volumen de microporo (V_o) y mesoporo (V_m) para los soportes modificados y alúmina ($WO_3(x)-Al_2O_3$ y Al_2O_3). En la Tabla 6 se observa una ligera y gradual disminución de la superficie específica de la Al_2O_3 a medida que aumenta el contenido de WO_3 . Esta tendencia es atribuida a la deposición homogénea de WO_3 sobre el soporte Al_2O_3 , sugiriendo que no existe un bloqueo de los poros de la Al_2O_3 . Los resultados de volumen de microporos y mesoporos indican los sólidos son principalmente mesoporosos. En relación al volumen de poro se observa una ligera disminución indicando al igual que los resultados de superficie específica que no hay un bloqueo de poros.

Tabla 6. Propiedades texturales de los soportes, superficie específica y los volumen de poros (V_p), Volumen de microporos (V_0) y Volumen de mesoporos (V_m) de los soportes Al_2O_3 y $WO_3(x)-Al_2O_3$.

Soporte	WO ₃ contenido (% m/m)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _m (cm ³ g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	0	227	0.49	0.12	0.37
WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	2	203	0.44	0.10	0.34
WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	4	202	0.43	0.10	0.33
WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	6	194	0.39	0.09	0.30
WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	8	196	0.38	0.09	0.29
WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	10	190	0.37	0.08	0.29

La Tabla 7 muestra las propiedades texturales de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃, calculados con la misma metodología utilizada para los soportes. Los resultados de superficie específica de los catalizadores muestran una ligera disminución con respecto a sus respectivos soportes (Anexo A; Figura A1), atribuido a la deposición homogénea de las especies de CuO en los poros de los soportes.

Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores de CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ (S_{BET}, V₀, V_m y V_p).

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _m (cm ³ g ⁻¹)
CuO/Al ₂ O ₃	181	0.42	0.09	0.33
CuO/WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	195	0.42	0.1	0.32
CuO/WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	181	0.37	0.09	0.28
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	177	0.36	0.09	0.27
CuO/WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	173	0.36	0.08	0.28
CuO/WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	182	0.36	0.09	0.27

3.1.1.3 Migración electroforética

Se determinó la distribución de la carga superficial a medida que la superficie del soporte Al₂O₃ se fue modificando por adición de WO₃ [64]. En la Figura 3 se muestra los resultados del

potencial zeta en función del pH de la solución con los soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 . En la figura se observa el punto isoeléctrico (PIE) de la Al_2O_3 es alrededor de 7.8, el cual se va desplazando hacia el PIE del WO_3 , a medida que aumenta el contenido de este óxido. El desplazamiento ocurre hasta el soporte modificado de $\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un valor de 6.87, manteniéndose constante a contenidos mayores de WO_3 . Este resultado sugiere que las especies de óxido de tungsteno forman una monocapa sobre la Al_2O_3 en el soporte $\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, alcanzando el máximo recubrimiento homogéneo. Sobre este contenido de óxido de tungsteno se formarían multicapas de WO_3 sobre la alúmina ($\text{WO}_3(8\%)$ y $\text{WO}_3(10\%)$). Además, Llambías y col. [72] sugirieron que las multicapas de WO_3 son formas sobre la alúmina a $\text{pH} > 6-7$.

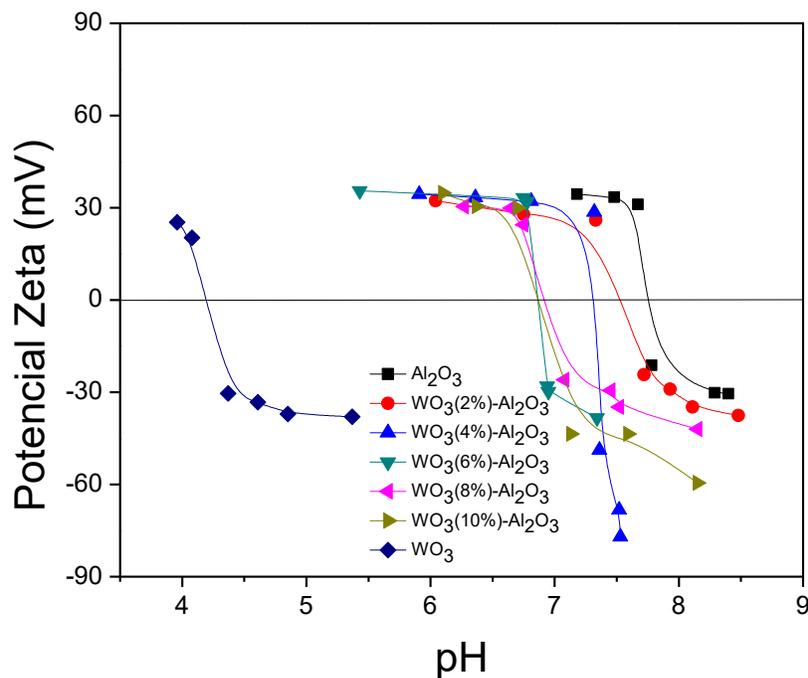


Figura 3. Variación del Potencial-Zeta en función del pH de la solución con distintos soportes de $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Tabla 8, muestra los PIEs y área aparente recubierta (AAR%) obtenido a partir de los PIE y punto carga cero (PCC) [65]. De acuerdo, a lo reportado previamente por Bennett [64] y Kosmulski [73] se observan que el PIE del sólido WO_3 está sobre el valor esperado entre 0.5 y 2, y el PIE de Al_2O_3 está bajo del promedio de 8 posiblemente al agua adsorbidas en las

superficies [72]. El AAR presentada en la Fig. 4 muestra que el AAR de Al_2O_3 aumenta con el contenido de WO_3 hasta un 6 %m/m, y sobre este contenido se mantiene constante. Este resultado indica que la superficie de la Al_2O_3 se recubre completa y homogéneamente (monocapa) con un 6 % m/m de WO_3 . Sobre este contenido se generan multicapas con los sólidos $\text{WO}_3(8\%)$ y $\text{WO}_3(10\%)$ sobre la alúmina, tal como se mencionó anteriormente.

Tabla 8. Punto isoeléctrico y Área Aparente recubierta de soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y WO_3 .

Muestra	PIE	AAR (%)
Al_2O_3	7.74	--
$\text{WO}_3(2\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.50	7
$\text{WO}_3(4\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.30	12.40
$\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.88	24
$\text{WO}_3(8\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.90	24
$\text{WO}_3(10\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.89	24
WO_3	4.20	--

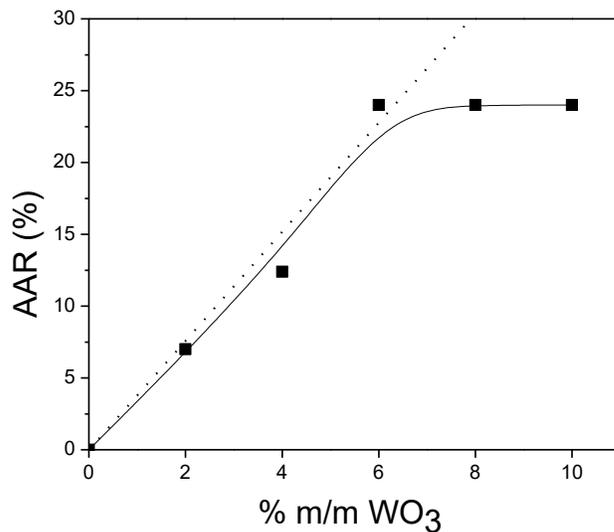


Figura 4. Área aparente recubierta de Al_2O_3 en función del contenido de WO_3 .

3.1.1.4 Desorción temperatura programada del amoníaco (DTP-NH₃)

Se determinó la fuerza de los sitios ácidos en los soportes Al₂O₃, WO₃(x)-Al₂O₃ y los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃. Los perfiles de DTP-NH₃ de todos los soportes se muestran en la Figura 5. De acuerdo a la temperatura, la distribución de la fuerza de sitios ácidos está definida por; sitios ácidos débiles entre 0-300 °C, sitios ácidos moderados entre 300-500 °C y sitios ácidos fuertes mayor de 500 °C [67]. En la Figura 5 se observa que todos los soportes presentan un hombro ancho y de baja intensidad entre los 100 y 360 °C, atribuido a sitios ácidos débiles. Por otro lado, se observa que los soportes modificados desde 2 hasta 8% en masa de WO₃ presentan una señal entre 360 y 500 °C atribuidos a sitios ácidos moderados. Estos resultados sugieren que el WO₃ modifica la fuerza ácida en la superficie [74]. Para el soporte modificado por 10 %m/m WO₃ no se observa la señal anteriormente descrita, entre 360 y 500°C, debido posiblemente a la formación de multicapas de WO₃ lo cual está de acuerdo con los resultados de ME mencionado anteriormente. Por otro lado, la Tabla 9 muestra los resultados semi-cuantitativos de amoníaco desorbido, para la determinación de la fuerza ácida. En la Tabla se observa un aumento del número de sitios ácidos a medida que aumenta el contenido de WO₃ sobre la Al₂O₃. Este resultado puede ser atribuido a la adición de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis característicos de especies de WO₃. Se observa que la mayor contribución de la acidez en los soportes está atribuida a la presencia de sitios ácidos débiles y moderados.

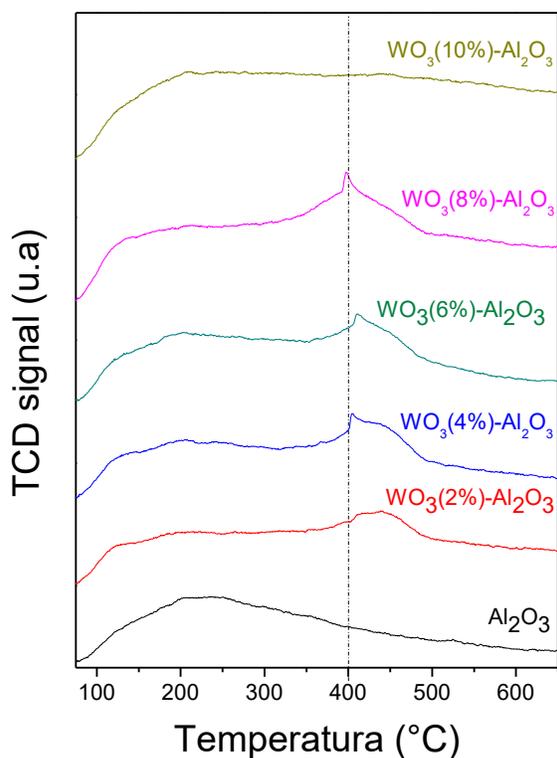


Figura 5. Perfiles de DTP-NH₃ de los soportes Al₂O₃ y WO₃(x)-Al₂O₃.

Tabla 9. Distribución de sitios ácidos de los soportes Al₂O₃ y WO₃(x)-Al₂O₃.

Soporte	Sitios ácidos débiles %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sitios ácidos moderados %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sitios ácidos Fuertes %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Total sitios ácidos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Al ₂ O ₃	42(439)	58(607)	No detectado	1046
WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	44(491)	44(491)	12(134)	1115
WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	46(597)	37(480)	17(221)	1298
WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	46(669)	50(728)	4(58)	1455
WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	55(921)	29(485)	16(268)	1674
WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	31(479)	55(850)	14(216)	1545

Los perfiles de DTP-NH₃ de todos los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ con un pretratamiento de 75 °C se muestran en la Figura 6. En la Figura se observa que todos los catalizadores presentan un hombro ancho y de baja intensidad entre los 100 y 300 °C, atribuido a sitios ácidos débiles. Y una *señal* ancha entre 300 y 420 °C atribuidos a los sitios ácidos

moderados. Además se observa una *señal* adicional de los catalizadores CuO/Al₂O₃ y CuO/WO₃(4%)-Al₂O₃ entre 440 y 525 °C igual debido a los sitios ácidos moderados.

La Tabla 10 muestra los resultados semi-cuantitativos de la fuerza de los sitios ácidos para los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃. En general la cantidad de los sitios ácidos totales muestra una tendencia a disminuir, lo cual puede ser atribuido a la distribución homogénea de Cu sobre los sitios ácidos del soporte modificado, y posiblemente a la adsorción de agua e impurezas sobre la superficie del catalizador lo cual reduce la disponibilidad de los sitios ácidos. Además, se observa que en todos los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ la mayor contribución de la acidez está atribuida a la fuerza de los sitios ácidos moderados y débiles.

Tabla 10. Distribución de sitios ácidos de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ (Pretratamiento a 75°C).

Catalizador	Sitios ácidos débiles %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sitios ácidos moderados %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sitios ácidos Fuertes %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Total sitios ácidos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
CuO/Al ₂ O ₃	52(734)	48(678)	No detectado	1412
CuO/WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	53(550)	35(363)	12(124)	1037
CuO/WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	47(599)	53(676)	No detectado	1275
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	49(618)	50(631)	<0.1(0.252)	1261
CuO/WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	53(914)	28(483)	19(328)	1725
CuO/WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	52(610)	40(470)	8(94)	1174

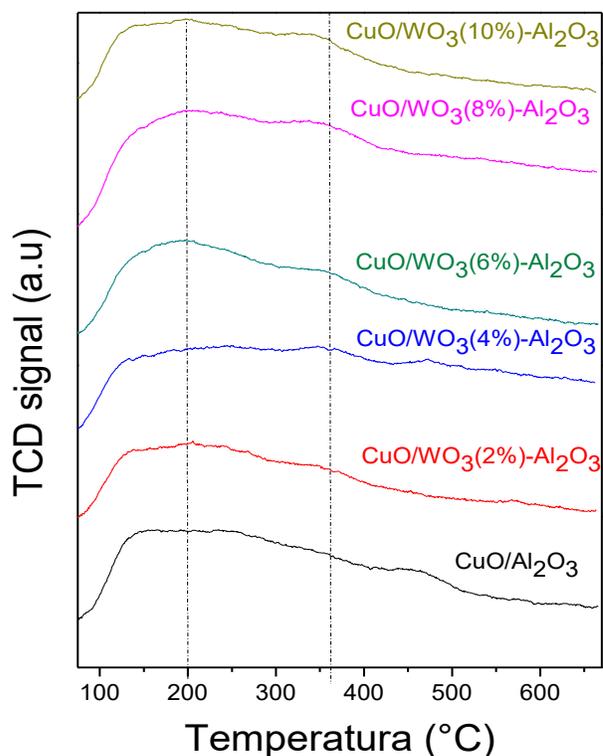


Figura 6. Perfiles de DTP-NH₃ de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ pretratados a 75 °C.

Por otro lado, en la Figura 7 se muestra los perfiles de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ y pretratados a 250 °C para estudiar la fuerza de los sitios ácidos a la temperatura de la reacción. Al igual que los catalizadores pretratados a 75 °C, los catalizadores presentan una *señal* ancha y de baja intensidad atribuida a sitios ácidos débiles. Además, una *señal* ancha entre 250 y 420 °C atribuidos a los sitios ácidos moderados. A diferencia del análisis de DTP de NH₃ a 75 °C, se observa una *señal* adicional de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ (x=4, 6, 8, 10 %m/m) entre 440 y 525 °C también debida a los sitios ácidos moderados.

La Tabla 11 muestra los resultados semi-cuantitativos de la fuerza de los sitios ácidos para los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃. En general se observa una mayor cantidad de sitios ácidos que los catalizadores pretratados a 75 °C atribuido posiblemente a la desorción de agua e impurezas en la superficie del catalizador durante pretratamiento de alta temperatura, lo cual permite mayor disponibilidad de los sitios ácidos. Sin embargo, se observa una disminución en la fuerza de los sitios ácidos para el catalizador CuO/WO₃(2%)-Al₂O₃ debido posiblemente a la pérdida de los sitios ácidos de Lewis característicos de especies de Cu en la sub-monocapa del catalizador a alta temperatura. La cantidad de los sitios ácidos totales muestra una tendencia a aumentar hasta

alcanzar una máxima acidez de $2132 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, lo cual puede ser atribuido a la distribución homogénea de los sitios ácidos de Lewis característicos de Cu sobre las superficies de monocapa del soporte $\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ acuerdo con los resultados mencionado de ME. Por el contrario, se observa una disminución de los sitios ácidos totales en los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 4, 8$ y 10 %m/m) debido posiblemente a la distribución de los sitios ácidos de Lewis característicos de especies de Cu sobre la sub-monocapa y multicapas de WO_3 sobre la alúmina mencionada anteriormente.

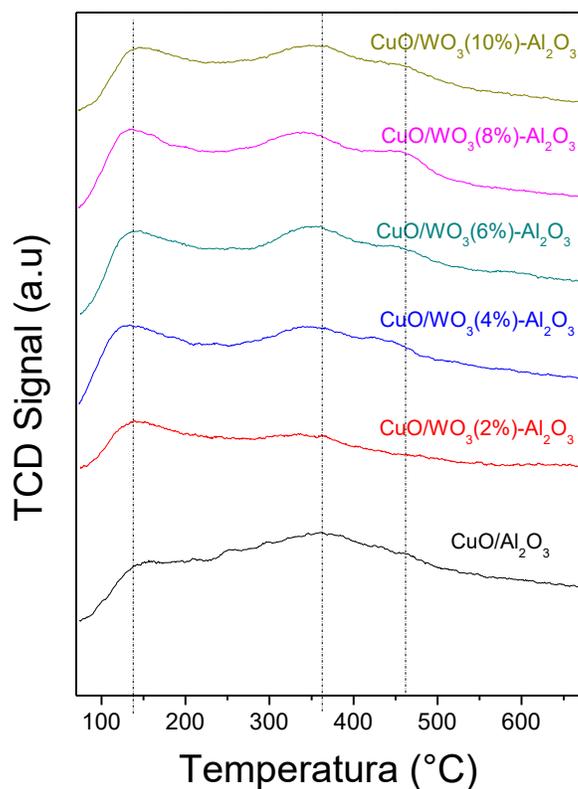


Figura 7. Perfiles de DTP-NH₃ de los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pretratamiento a la temperatura de la reacción 250 °C).

Tabla 11. Distribución de sitios ácidos de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ (Pretratamiento a temperatura de la reacción 250 °C).

Catalizador	Sitios ácidos débiles (%($\mu\text{mol.g}^{-1}$))	Sitios ácidos moderados (%($\mu\text{mol.g}^{-1}$))	Sitios ácidos Fuertes (%($\mu\text{mol.g}^{-1}$))	Total sitios ácidos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
CuO/Al ₂ O ₃	36(729)	22(445)	42(850)	2024
CuO/WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	49(271)	51(283)	No detectado	554
CuO/WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	29(556)	38(728)	33(632)	1916
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	35(746)	41(874)	24(512)	2132
CuO/WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	29(520)	42(753)	29(520)	1794
CuO/WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	34(495)	48(698)	18(262)	1455

3.1.1.5 Acidez Total Potenciométrica

En la tabla 12 se presentan los resultados de acidez total determinadas a partir del potencial inicial del electrodo (E_0) para todos los soportes. En la tabla se observan sitios ácidos débiles para la alúmina, según el criterio de los valores del potencial inicial del electrodo reportado de; $E_0 > 100$ mV, sitios ácidos muy fuertes; $0 < E_0 < 100$ mV, sitios ácidos fuertes; $-100 < E_0 < 0$ mV, sitios ácidos débiles; $E_0 < -100$ mV, sitios ácidos muy débiles [68]. La adición de diferentes contenidos de WO₃ sobre el soporte Al₂O₃ muestra un aumento en la acidez total debido posiblemente a la sustitución de los sitios ácidos débiles de Lewis por sitios ácidos fuertes o moderados de Lewis y Brönsted. Este resultado sugiere que la adición de WO₃ en la superficie de alúmina modifica la acidez. Además, se observa un aumento en la fuerza de los sitios ácidos hasta alcanzar un máximo de 85.2 mV sobre el soporte WO₃(6%)-Al₂O₃ atribuido posiblemente a la formación de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted característicos de los especies de óxido de tungsteno en la superficie del soporte Al₂O₃, formando una cubierta completa en monocapa de WO₃ sobre Al₂O₃. A contenidos mayores de óxido de tungsteno se formarían multicapas de WO₃ en la superficie del soporte, disminuyendo la acidez. Este resultado está de acuerdo con los resultados del ME lo cual mostró la cobertura completa y formación de la monocapa WO₃(6%)

sobre Al_2O_3 y la formación de las multicapas con contenidos mayores ($\text{WO}_3(8\%)$ y $\text{WO}_3(10\%)$). Sin embargo, todos los soportes, tanto la alúmina y los soportes modificados presentan bajas cantidades de sitios ácidos.

Tabla 12. Acidez total de los soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Soporte	$E_0(\text{mV})$	Cantidad de sitios ácidos($\text{mmol/g} \times 10^2$)
Al_2O_3	-68.6	9.3
$\text{WO}_3(2\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	13.6	9.7
$\text{WO}_3(4\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	18.7	8.3
$\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	85.2	8.7
$\text{WO}_3(8\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	57.8	7.3
$\text{WO}_3(10\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	53.3	7.3

Los resultados de acidez total de los catalizadores $\text{CuO/WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentran en la tabla 13. La tabla muestra una tendencia de aumento en la fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores hasta alcanzar un máximo de 101 mV sobre $\text{CuO/WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ lo cual son sitios muy fuertes. La máxima acidez puede ser atribuida posiblemente a la máxima área aparente recubierta (AAR%), formando una monocapa de WO_3 sobre el soporte Al_2O_3 , como resultado favorecen la mayor dispersión de las especies CuO . Sin embargo, se observa una disminución en la fuerza de los sitios ácidos para el catalizador $\text{CuO/WO}_3(2\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido posiblemente a la sustitución de los sitios ácidos fuertes o moderados de Lewis y Brönsted característicos de WO_3 por los sitios ácidos débiles de Lewis característicos de CuO en la sub-monocapa del catalizador. Por otro lado, a contenidos mayores al 6 % m/m de WO_3 , la disminución de acidez total puede ser atribuida a la formación de multicapas de WO_3 sobre la alúmina, lo cual pueden disminuir la dispersión de CuO y por consecuencia la acidez.

Tabla 13. Acidez total de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃.

Catalizador	E ₀ (mV)	Cantidad de sitios ácidos (mmol/g x 10 ²)
CuO/Al ₂ O ₃	32	9.7
CuO/WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	-15.0	4.3
CuO/WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	63.8	6.0
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	101.0	11.3
CuO/WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	59.0	9.0
CuO/WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	25.8	6.7

3.1.1.6 Espectroscopia Infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina)

IR de piridina adsorbida fue empleado para estudiar el efecto de la adición de CuO en la naturaleza de la acidez (Lewis y/o Brønsted) del soporte WO₃(6%)-Al₂O₃. En la Figura 8, se observa la gráfica de los sitios ácidos después de adsorción de piridina a menores frecuencias entre 1400 y 1700 cm⁻¹ para identificar y distinguir los sitios ácidos fácilmente. Entre las señales obtenidos, se encuentra señales centradas a frecuencias de 1440, 1590 y 1610 cm⁻¹ debido a la piridina coordinada adsorbida a sitios ácidos de Lewis de Al₂O₃ [75] y WO₃ [60]. Además, otra señal centrada a 1492 cm⁻¹ es mostrado, atribuido a las vibraciones de ion de piridina (PyH⁺) después de la reacción de la piridina con los sitios ácidos de Brønsted y piridina coordinada en los sitios ácidos de Lewis [60, 76]. Al incorporar CuO en el soporte WO₃(6%)-Al₂O₃, se observa señales y intensidades similares al igual que el soporte debido a los sitios ácidos de Lewis mencionado anterior. En ambas muestras no es posible observar la señal relacionada exclusivamente con los sitios ácidos de Brønsted (WOH) a frecuencia de 1540 cm⁻¹ [58, 77]. Este resultado sugiere que la mayor acidez del soporte WO₃(6%)-Al₂O₃ y el catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃ está atribuida a los sitios ácidos de Lewis. Por otro lado, según medidas potenciométricas el catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃ muestra un potencial mayor que el soporte modificado WO₃(6%)-Al₂O₃. Mientras que por esta técnica se ven igual, este resultado puede ser atribuible a la presencia los sitios ácidos débiles en el catalizador lo cual no puede reaccionar con

la piridina [75]. Massa y col. [78] señalado que los sitios ácidos de Lewis están relacionados con W^{6+} coordinada de $W=O$ grupos terminales.

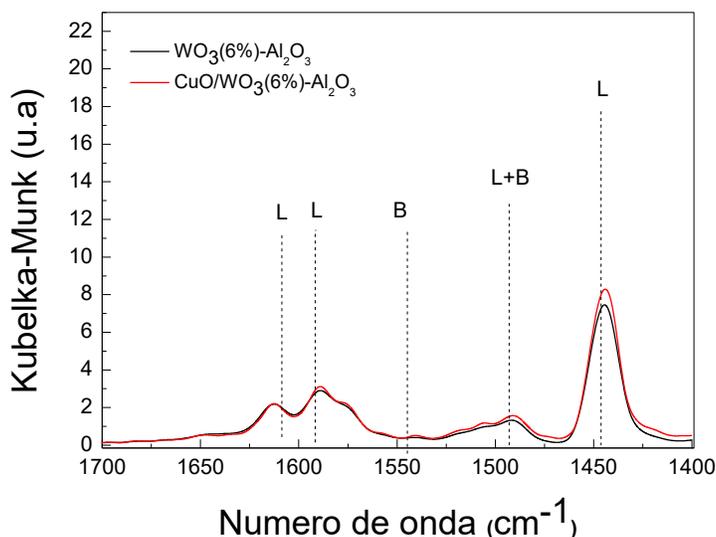


Figura 8. FTIR de sitios ácidos después de la piridina del soporte $WO_3(6\%)-Al_2O_3$ y catalizador $CuO/WO_3(6\%)-Al_2O_3$.

Parry. [75] reportó que la cantidad menor o ausencia de la señal relacionado con los sitios ácidos de Brønsted puede ser atribuido a la presencia de vapor de agua adsorbido en la superficie del catalizador y/o los protones muy débiles para reaccionar con la piridina.

3.1.1.7 Difracción de rayos X

Para identificar y determinar la estructura cristalina de las especies presentes en los catalizadores $CuO/WO_3(x)-Al_2O_3$, se muestran los resultados del DRX para los soportes modificados y los catalizadores en las Figuras 9 y 10 respectivamente. En la Figura 9 se observa señales de difracción centradas a $2\theta = 37.2^\circ$, 45.6° y 66.9° atribuidas al soporte Al_2O_3 [79–81]. Además, se observan que las señales atribuidas al Al_2O_3 son de baja intensidad debidas al bajo carácter de cristalinidad de las muestras. Sin embargo, no se detectaron señales ($2\theta = 23.74^\circ$,

28.81°, 33.67°, 41.58°, 50.35°, 54.82° y 60.35°) por adición de WO_3 en Al_2O_3 sugiriendo una amplia dispersión de las especies WO_3 sobre el soporte, lo cual está de acuerdo a lo reportado por Wu y col. [82].

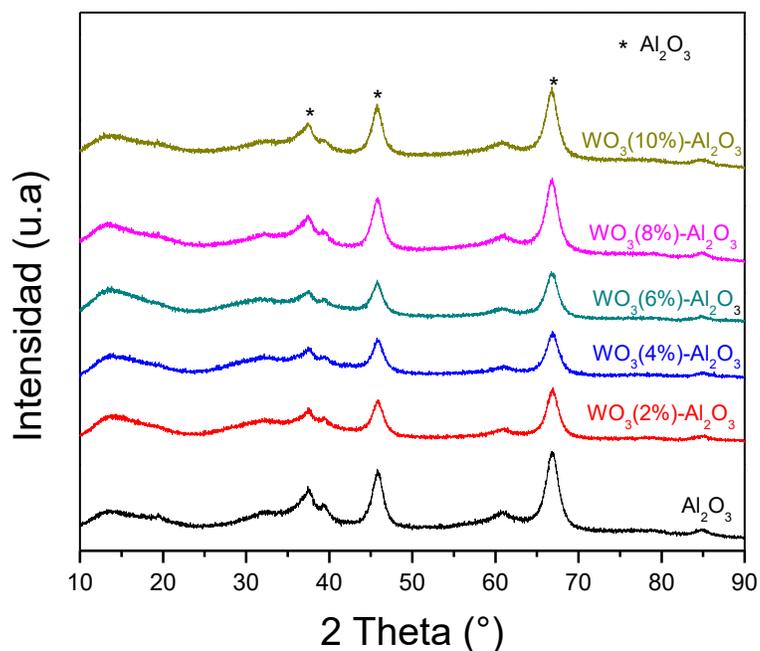


Figura 9. Difractogramas de rayos X de los soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 10, no se detectaron señales centradas a $2\theta = 35.4^\circ$, 38.7° y 48.6° asignados a especies cristalinos de CuO [71, 83, 84]. Los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$, muestran un comportamiento similar al de respectivos soportes sugiriendo la formación de estructuras de Cu ($\leq 5\%$ m/m) bien dispersas sobre la superficie del soporte [54, 84, 85]. Estos resultados son consistentes a lo reportado por YU Qing-chun y col. [86], los cuales reportaron una elevada dispersión de CuO de baja contenida sobre la superficie de la alúmina.

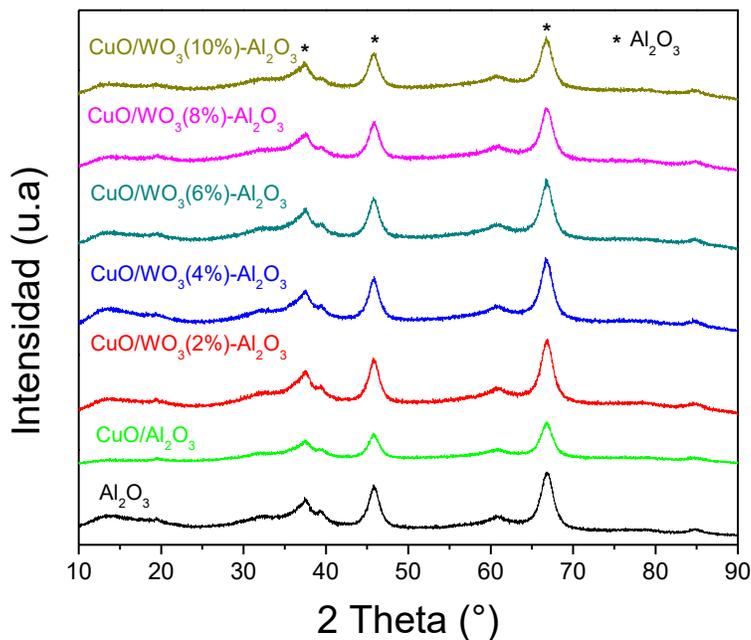


Figura 10. Difractogramas de rayos X de los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.1.1.8 Espectroscopia de Raman

Para estudiar la simetría y estructuras moleculares de WO_3 , se realizaron medidas de espectroscopia Raman, los resultados se muestran en las figuras 11 y 12, para soportes y catalizadores, respectivamente. En la Figura 11, no es posible identificar las señales de Al_2O_3 en los soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a su carácter iónico y falta de polarizabilidad entre átomos de Al y O [87]. En esta figura se observa señales características a longitudes de onda de: 700, 822, 850 y 960 cm^{-1} , la cual aumenta con el contenido de WO_3 . La señal de 700 cm^{-1} corresponde a vibración (*stretching*) O-W-O [88]. Las señales centradas a 822 y 850 cm^{-1} , se asignan a W-O-W tetraédrica distorsionada, mientras la señal centrada a 960 cm^{-1} se asigna a especies $[\text{WO}_5/\text{WO}_6]$ poliméricos octaedros respectivamente [74, 87, 89].

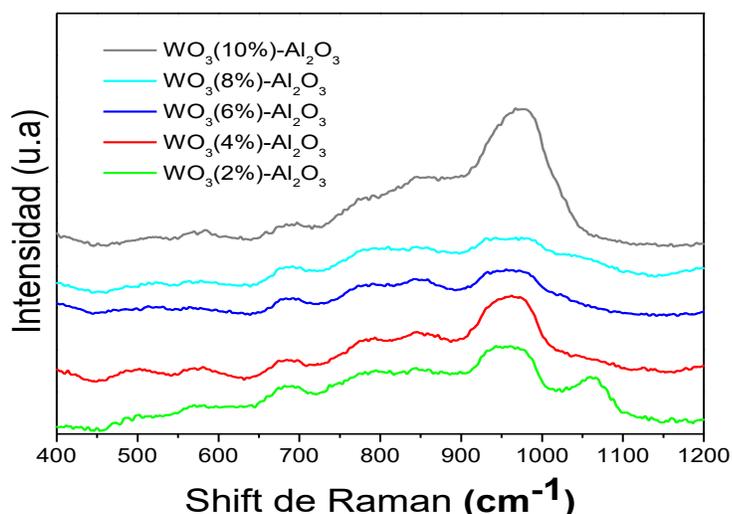


Figura 11. Espectro de Raman de los soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 12 muestra las espectros de Raman de los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde se observa señales similares pero más definidas que sus respectivos soportes, más a 822 y 970 cm^{-1} asignada a especies de WO_3 descrito anteriormente. Sin embargo, en los catalizadores se observa una señal a los 730 cm^{-1} , no detectada en los soportes. Esta señal puede ser atribuida a la posible interacción entre las especies de Cu y WO_3 , lo cual produce un cambio en la estructura del WO_3 , y la formación de las especies cristalinas de menor tamaño de WO_3 [90].

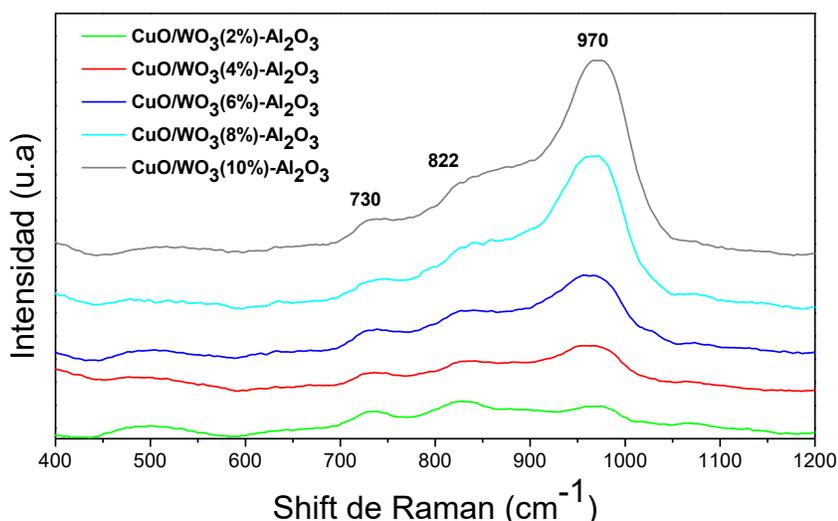


Figura 12. Espectro de Raman de los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para estudiar las vibraciones de diferentes estructuras de WO_x con más detalle, y estimar la dispersión y el tamaño de las especies cristalinas de WO_3 sobre la superficie del soporte Al_2O_3 , se hizo deconvolución de todos los catalizadores entre 750 y 1100 cm^{-1} como se muestra un ejemplo en la Figura 13. Se observa 3 señales principales, una señal centrada a vibración de 830 cm^{-1} relacionada con especies interna W-O-W tetraédrica distorsionada, una señal centrada a 911 cm^{-1} relacionada con especies terminales de O=W=O asignadas a monotungstos tetraédricos y una señal relacionado con especies terminales de W=O de politungstos octaédricos [89, 91, 92]. Con el objetivo de determinar el tamaño de las especies de WO_x y su dispersión sobre la Al_2O_3 , se determinó la razón entre las especies terminales externas (O=W=O + W=O) sobre las especies internas (W-O-W), partir de la deconvolución para todos los catalizadores. Los resultados se muestran en la Figura 14 para todos los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

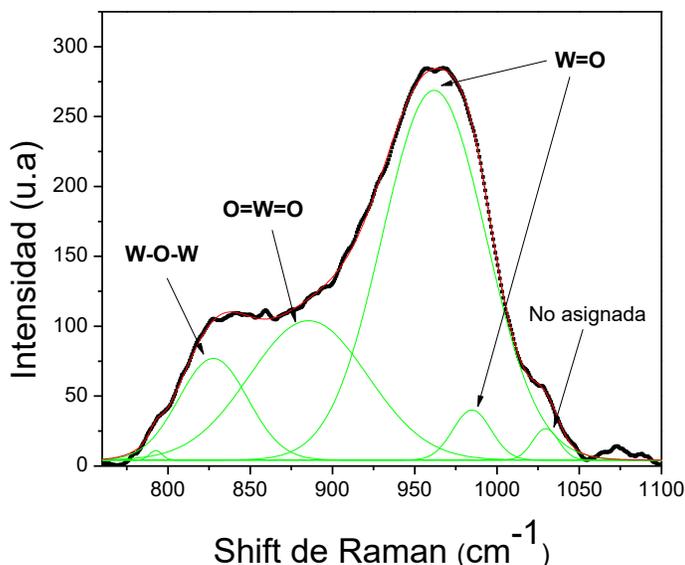


Figura 13. Deconvolución de Raman del catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Fig. 14 se observa que la razón calculada aumenta, hasta alcanzar un plateau para los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}/\text{WO}_3(8\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, y luego disminuye a mayores contenidos de WO_3 . Estos resultados sugieren la distribución homogénea de especies octaédricos y tetraédricos de WO_x sobre la superficie del soporte Al_2O_3 hasta 6 y 8 % m/m en catalizadores de $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}/\text{WO}_3(8\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, además, la dominación de especies terminales externas W=O [91]. Sin embargo, la disminución en la razón de Raman del Catalizador

CuO/WO₃(10%)-Al₂O₃ es un indicativo del aumento de WO₃ con enlaces W-O-W internos, atribuido posiblemente a formación de especies de mayor tamaño y menor dispersión de WO₃ sobre la superficie del soporte [93].

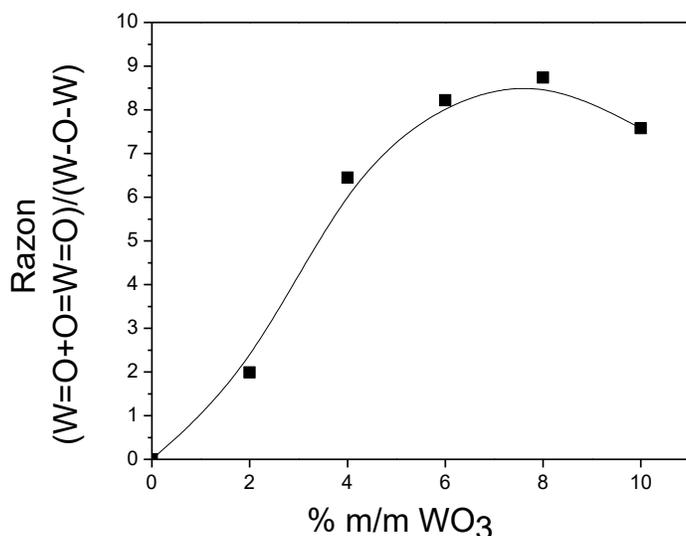


Figura 14. Razón de Raman de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃.

3.1.1.9 Espectroscopia de reflectancia difusa *UV-Vis (DRS)*

Para seguir estudiando la simetría de los Catalizadores de CuO/WO₃(x)-Al₂O₃, se realizó un estudio de Espectroscopia de reflectancia difusa *UV-Vis (DRS)*. La Figura 15 muestra el espectro de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃. En la figura se observa una señal ancha de baja intensidad centrada a 800 nm de longitud de onda relacionado con transiciones de orbitales d-d de especies de Cu²⁺ de simetría octaédrica distorsionada situadas en los sitios superficiales de alúmina [94–96]. Sin embargo no es posible observar otra señal definida en la longitud de onda menor de 400 nm, relacionada con transiciones de transferencias de ligando-metal O²⁻, Cu²⁺ [97] y ligando-metal O²⁻, W⁶⁺ [98]. Se muestra el espectro de los soportes WO₃(x)-Al₂O₃ en la Figura 16, y se observa una señal, no definida entre la longitud de onda 350 y 1100nm, posiblemente debido a la ausencia de CuO [96]. Además se determinó la interacción entre CuO y el soporte a partir de la razón de simetría octaédrica (900nm) y tetragonal-octaédrica distorsionada (650nm) como se muestra en las Figuras 15 y 17 respectivamente [85, 95, 96].

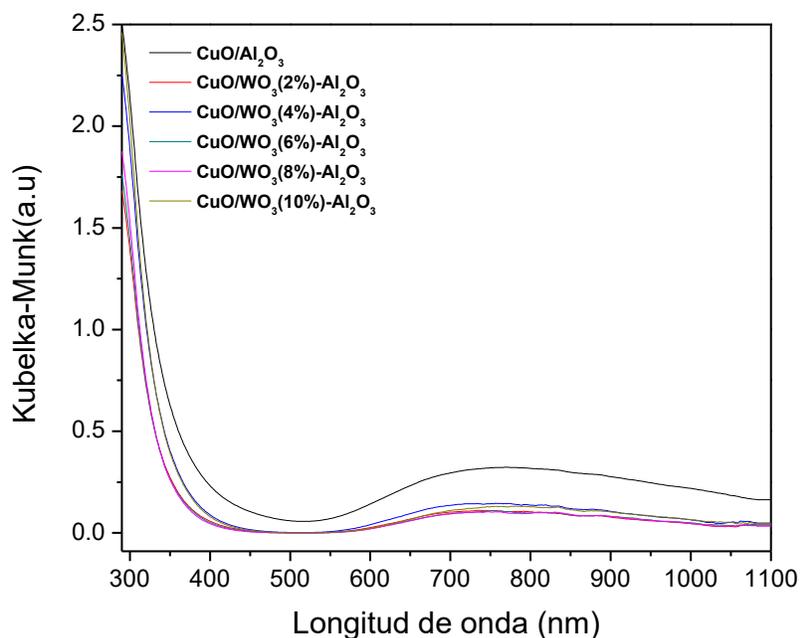


Figura 15. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

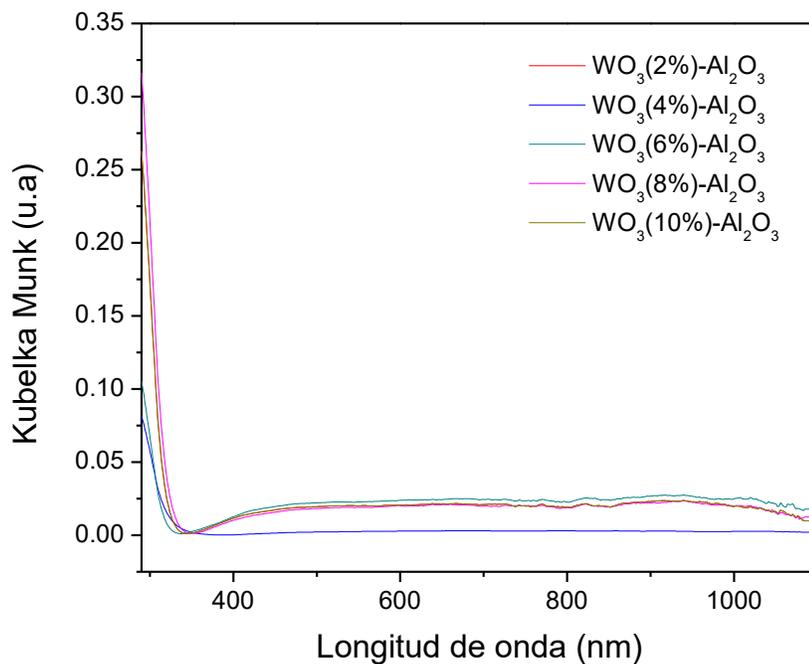


Figura 16. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 17 muestra la razón de simetría como función de porcentaje de WO_3 en el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa un leve disminución en la razón de simetría con la adición de

WO₃(2%) y WO₃(4%), y luego un leve aumento con la adición de WO₃(6%). La menor razón de simetría de los soportes WO₃(2, 4, 6%) en comparación al catalizador de CuO/Al₂O₃, sugiriendo que hay mayor interacción entre CuO y WO₃ a menores contenidos de WO₃, lo cual da como resultado cambios en la simetría por distorsión del CuO. Estos resultados sugieren mayor dispersión de CuO en el soporte WO₃(6%)-Al₂O₃ y mayor estabilidad de las especies de Cu²⁺ en este catalizador [85]. Además, la distorsión de la simetría octaédrica en las especies de CuO podría favorecer la estabilidad de estas especies, por lo tanto, la actividad catalítica en los catalizadores modificados por WO₃. Por el contrario, la razón de simetría de los catalizadores de WO₃(8%) y WO₃(10%) aumenta por sobre el valor del catalizador CuO/Al₂O₃, lo cual posiblemente no promueve la mayor distorsión octaédrica de CuO atribuido a la menor interacción entre CuO y WO₃, por la formación de multicapas de WO₃ sobre el soporte Al₂O₃, como se mostró anteriormente en los resultados de la ME.

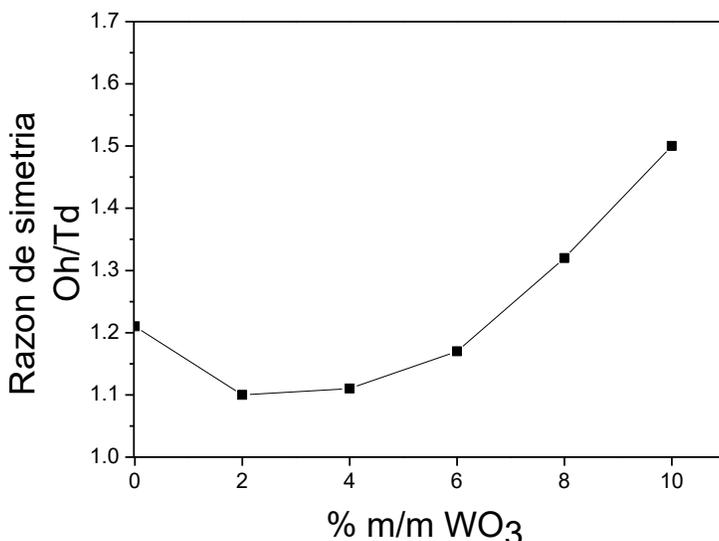


Figura 17. Razón de simetría de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃.

3.1.1.10 Reducción temperatura programada de hidrógeno (RTP-H₂)

Se determinó la interacción entre el CuO y el soporte a partir de la reducción temperatura programada de hidrógeno y se muestra los resultados en la Figura 18. En la figura se observa dos señales en el Catalizador CuO/Al₂O₃ centrada a 225°C, debido a la reducción de Cu²⁺ bien

dispersada a Cu^0 sobre el soporte Al_2O_3 y un hombro centrada a 250°C relacionado con la reducción de Cu^{2+} de mayor tamaño [54]. Sin embargo, todos los catalizadores modificados $\text{CuO}/\text{WO}_3(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$ muestran una sola señal atribuible a la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 bien dispersa sobre la superficie del soporte $\text{WO}_3(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$. Este resultado sugiere que la adición de WO_3 en el soporte Al_2O_3 , modifica y promueve la mejor dispersión de las especies de CuO con el soporte modificado. La interacción y posiblemente la mayor dispersión entre especies CuO y el soporte está de acuerdo con los resultados de DRX. De acuerdo a lo obtenidos por espectroscopia de Raman lo cual señaló un aumento en la formación de especies WO_3 de menor tamaño sugiriendo posiblemente la mayor dispersión de CuO sobre el soporte $\text{WO}_3(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, se observa el desplazamiento de la temperatura máxima de RTP- H_2 hacia mayores temperaturas de reducción con menores contenidos de WO_3 (2 y 4 m/m%) hasta alcanzar la temperatura de reducción máxima con $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$, y posteriormente se observa un ligero corrimiento a menores temperaturas con un aumento en el contenido de WO_3 (8 y 10 %m/m) en el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$. El desplazamiento de la temperatura máxima de reducción hacia una temperatura más alta con un aumento en el contenido de WO_3 hasta 6 % m/m podría atribuirse a las fuertes interacciones entre las especies de cobre y el soporte $\text{WO}_3(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$.

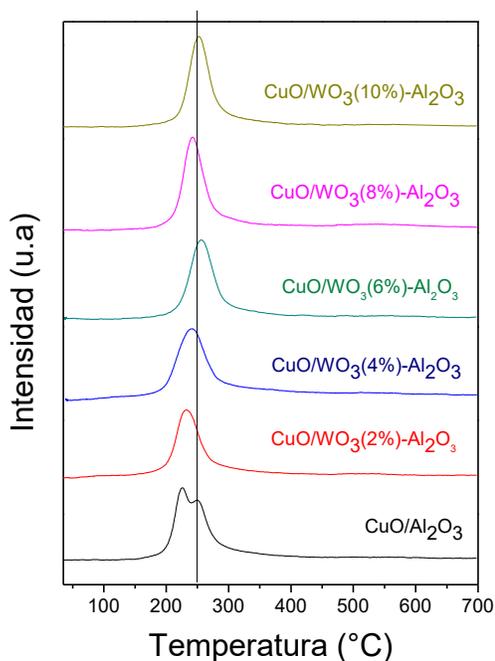


Figura 18. Perfiles de Reducción temperatura programada de catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(\text{x})-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Debecker y col. [99] reportaron la reducción de WO_3 másico a 630, 680 y 795 °C respectivamente. Sin embargo, en la Figura 18 no es posible observar la señal de reducción relacionada con WO_3 hasta 700°C. La ausencia de la señal puede ser atribuida a la mejor dispersión y fuerte interacción entre las especies de WO_3 y Al_2O_3 .

3.1.1.11 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*XPS*) fueron realizados para estudiar la composición química de las especies presentes en la superficie de las muestras, para los soportes de $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y catalizadores de $\text{CuO/WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En relación a los soportes modificados de $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$, como un ejemplo en la Figura 19 se muestra un par de señales característica del W $4f_{7/2}$ y W $4f_{5/2}$. La cuantificación de la señal más intensa W $4f_{7/2}$ y la razón atómica superficial W/Al de todos los soportes se muestran en la Tabla 14. Los soportes presentan las energías de ligaduras de W $4f_{7/2}$ a 36.4 ± 0.6 eV correspondiendo a la presencia del estado de oxidación W^{6+} [100, 101].

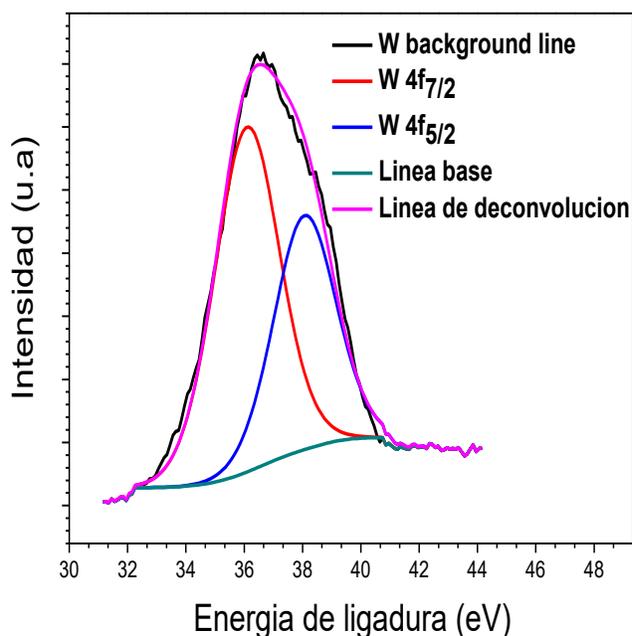


Figura 19. Espectro de niveles de transición W 4f del soporte $\text{WO}_3(8\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Además, se representan las razones atómicas W/Al en la Figura 20a, lo cual muestra un aumento lineal con un contenido de WO₃ hasta alcanzar un máximo con el soporte WO₃(6%)-Al₂O₃, posteriormente se mantiene constante con 8 % m/m WO₃. Luego, con 10 %m/m WO₃ la razón aumenta significativamente. El aumento lineal de la razón atómica W/Al puede ser atribuido a la formación homogénea de las monocapas de WO₃ sobre la alúmina, tal como se observó con las mediciones de ME. Por otro lado, el comportamiento observado con el soporte WO₃(8%)-Al₂O₃ puede ser debido a la formación de multicapas, también de acuerdo con las mediciones de ME mencionado anterior. El aumento observado con la relación atómica W/Al del soporte WO₃(10%)-Al₂O₃ puede ser atribuida a la sobre-estimación experimental, debido a la formación de racimos/agregados WO₃ sobre las multicapas, dejando una cantidad inferior de superficie de Al₂O₃ expuesta, así aumentando considerablemente la proporción W/Al. Resultados similares fueron reportados por Lagos y col. [102].

Tabla 14. Las energías de ligadura del nivel W 4f_{7/2} y razón atómica de los soportes WO₃(x)-Al₂O₃.

Soporte	Energía de ligadura W 4f _{7/2} W ⁶⁺	Razón atómica W/Al
WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	37.0	0.0037
WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	36.2	0.0069
WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	37.0	0.0135
WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	36.0	0.0135
WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	35.7	0.0356

En la tabla 15 se muestra las energías de ligadura de W 4f_{7/2}, O1s, Cu 2p_{3/2}, satélite, Al 2p y las razones atómicas W/Al y Cu/Al de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃. En todos los catalizadores se observa una señal centrada a las energías de ligadura a 36.1 ±0.3 eV debido a la presencia de estado de oxidación W⁶⁺[55, 58, 88, 89]. Además, se observan ligeros cambios en las energías de ligadura en la señal W 4f_{7/2} en comparación con los soportes. El cambio en las energías de ligadura sugiere que tanto WO₃ como CuO están interactuando en el orden en que

CuO está transfiriendo densidad de electrones al WO_3 , produciendo una disminución en la energía de ligadura de W 4f en $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$

Además, la Figura 20b muestra la razón atómica superficial W/Al en función de los contenidos de WO_3 en el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa una tendencia lineal positiva hasta el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posteriormente, la relación atómica de mayor contenido WO_3 está sobre la línea de tendencia debido a la formación de agregados de WO_3 como resultado de las multicapas mencionadas en las mediciones ME. En comparación con los soportes, la adición de CuO en el $\text{WO}_3(8\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ parecía haber aumentado la razón atómica de la superficie W/Al posiblemente debido a la interacción electrónica entre CuO y WO_3 que aumentó la exposición de WO_3 . Por el contrario, la razón atómica W/Al de $\text{WO}_3(10\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuyó con la incorporación de CuO. Esto sugiere que CuO se distribuye en las multicapas $\text{WO}_3(10\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, como resultado, reducir la superficie expuesta de WO_3 .

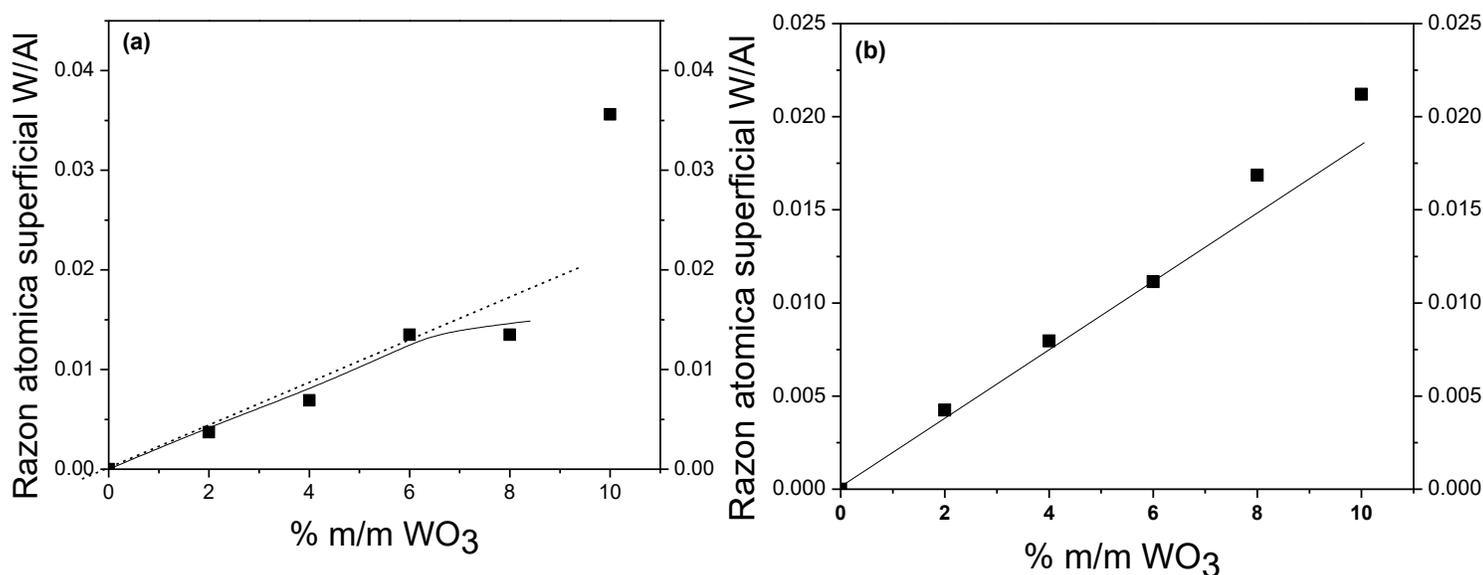


Figura 20. La razón atómica superficial W/Al de los (a) soportes $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (b) catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las señales Cu 2p se identificaron entre las energías de ligadura 928 y 965 eV como se muestra en la sección Anexo C. En las Figuras C3, se observan las señales centradas en 933.3-934.7, 943 y 953.1 eV relacionadas con Cu $2p_{3/2}$, satélite y Cu $2p_{1/2}$ nivel de transiciones

respectivamente, lo cual corresponde al estado de oxidación de Cu^{2+} [44, 103–107]. Mientras, la Tabla 15 muestra las energías de ligadura de la señal más intensa $\text{Cu } 2p_{3/2}$ y la razón atómica superficial Cu/Al del catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$. La razón atómica Cu/Al no muestra cambios significativos hasta el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(8\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este resultado sugiere que la distribución y dispersión de Cu no cambia significativamente en el soporte $\text{WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=2, 4, 6, 8$ % m/m). Sin embargo, la razón aumenta con un mayor contenido de WO_3 posiblemente debido a la distribución de especies de Cu en la superficie del $\text{WO}_3(10\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ multicapa formando pequeños agregados de Cu . El desplazamiento de la energía de ligadura de Cu^{2+} hacia valores menores, sugiere un desplazamiento de densidad de carga del CuO hacia el WO_3 en el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este comportamiento es consecuente con una disminución de los valores de energía de ligadura del WO_3 . Esta interacción entre ambos óxidos está de acuerdo con los resultados obtenidos por UV-Vis *DRS*. Espinos y col. [106] informaron que las energías de ligadura de CuO soportada son muy sensibles al grado de dispersión de la fase soportada y al tipo de soporte en el que se depositan.

Tabla 15. Energía de ligadura de W 4f_{7/2}, Cu 2p_{3/2}, Satélite, O 1s, Al 2p y Razón atómicas superficiales de catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃.

Catalizador	Energía de ligadura	Energía de ligadura	Energía de ligadura	Energía de ligadura	Energía de ligadura	Razón atómica superficial	Razón atómica superficial
	W 4f _{7/2} (eV)	Cu 2p _{3/2} (eV)	Satélite (eV)	O 1s (eV)	Al 2p (eV)	W/Al	Cu/Al
	W ⁶⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺				
CuO/WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	36.1	933.7	943.1	531.1	74.3	0.004	0.020
CuO/WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	36.2	933.7	943.0	531.0	74.2	0.007	0.020
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	35.1	933.1	943.0	531.1	74.2	0.011	0.021
CuO/WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	36.2	934.2	943.7	531.1	74.2	0.017	0.018
CuO/WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	36.7	934.7	943.8	531.1	74.2	0.021	0.028

3.1.2 Actividad catalítica del catalizador CuO/WO₃(x)-Al₂O₃ en la conversión de ÁL.

Para determinar la actividad catalítica de los catalizadores CuO/WO₃(x)-Al₂O₃, se calculó la velocidad inicial, la conversión después de 4 horas y las distribuciones de los productos a 10% de conversión del ÁL y se muestran los resultados en la tabla 16 y la figura 21. Se observa que la incorporación de CuO a WO₃(2%)-Al₂O₃, disminuyó la actividad catalítica, posteriormente la aumentó con el contenido de WO₃ hasta alcanzar un máximo de velocidad inicial, sobre el catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃. Finalmente la actividad catalítica disminuyó en los catalizadores con mayores contenidos de WO₃ de 8 y 10 % m/m, respectivamente.

La disminución de la actividad catalítica para el catalizador CuO/WO₃(2%)-Al₂O₃, a pesar de que el CuO está altamente disperso, tal como lo sugirió XPS y DRX, se podría atribuir a la disminución significativa de la fuerza ácida. Esto sugiere que los sitios ácidos estarían jugando un rol importante en el mecanismo de reacción [54,108]. Por otro lado, el aumento de la actividad catalítica hasta el catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃ puede atribuirse a dos efectos complementarios. Los resultados de UV-Vis *DRS* mostraron que la mayor distorsión de la simetría octaédrica de Cu²⁺ se encuentra en el catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃, la cual mejora la estabilidad de la fase activa de CuO, tal como fue sugerido por Friedman y col. [85]. Adicionalmente, a partir de los resultados de XPS sólo se detectó la presencia de Cu²⁺ en la superficie de todos los catalizadores modificados. Sin embargo, una energía de ligadura más baja para Cu²⁺ se observó en el catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃ cual podría ser debido a mejores interacciones electrónicas entre CuO y el soporte modificado. Estos resultados sugieren que las interacciones electrónicas entre las especies de Cu²⁺ y el soporte modificado generaron una distorsión de la geometría CuO; que estabiliza los sitios activos superficiales de cobre. Este comportamiento promovería un aumento de fuerza ácida del catalizador tal como se observó mediante DTP-NH₃ y acidez total potenciométrica, la cual favorece la adsorción y ruptura del enlace C-O del ÁL y disociando H₂ en Cu²⁺, y consecuentemente aumenta la actividad catalítica [43, 49]. A contenidos mayores, la disminución de la actividad fue atribuida a la pérdida de sitios activos tanto metálicos como ácidos debido a la formación de agregados tal como fue sugerida por ME y XPS. Aunque Hun y col. [51] reportaron que la alúmina sirve como un buen soporte ácido por su capacidad de mayores sitios ácidos de Lewis y menores sitios de Brønsted, para

realizar la deshidratación, el catalizador sin la modificación, CuO/Al₂O₃ muestra mayor selectividad hacia GVL y menores selectividades de otros productos que todos los catalizadores modificados CuO/WO₃(x)-Al₂O₃. Resultados similares obtenidos por, Putrakumar y *col.* [54] mostraron mayor selectividad a GVL y bajas selectividades hacia otros productos sobre el catalizador CuO/Al₂O₃.

Tabla 16. La velocidad inicial, conversión y selectividades obtenidas a 10% de conversión de ÁL.

Catalizador	V ₀ x 10 ⁷ (mol.g ⁻¹ cat.s ⁻¹)	Conversión total(4hr) (%)	Selectividad (%)			
			GVL	α-AL	2-MTHF	Otros Productos
CuO/Al ₂ O ₃	1.204	31	99	0.5	0.5	0
CuO/WO ₃ (2%)-Al ₂ O ₃	0.838	29	91	0	2	7
CuO/WO ₃ (4%)-Al ₂ O ₃	1.863	34	86	2	3	9
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	1.948	51	70	5	6	19
CuO/WO ₃ (8%)-Al ₂ O ₃	1.920	41	73	5	5	17
CuO/WO ₃ (10%)-Al ₂ O ₃	1.600	38	90	0.5	0.5	9

Sin embargo, en la tabla 16 y figura 22 se observa una tendencia de disminución en la formación de GVL con un aumento en la cantidad de WO₃ (2, 4 y 6 % m/m) hasta alcanzar una mínima selectividad hacia GVL y una máxima selectividad en las formación de 2-metiltetrahidrofurano y posiblemente otros productos químicos de mayor valor agregado tales como: 1,4-pentanodiol, ácido pentenoico, ácido pentanoico, 2-pentanol y productos gaseosos a partir de la GVL con el catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃. Posteriormente la distribución de 2-metiltetrahidrofurano y otros productos disminuye con mayores contenidos de WO₃ (CuO/WO₃(8%)-Al₂O₃ y CuO/WO₃(10%)-Al₂O₃). El cambio en la distribución de los productos de reacción puede ser atribuida a: (i) un cambio en los sitios ácidos, posiblemente a la presencia de sitios ácidos de Brönsted y principalmente de Lewis característicos de especies de WO₃ y/o (ii) un incremento en la acidez de Lewis en la superficie del catalizador debido al especie terminal W=O observada por las técnicas de Raman y FTIR de piridina, lo cual favorece la ruptura del anillo de la GVL. Por otro lado, la interacción entre las especies de CuO con el

soporte modificado $\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual produce la distorsión y conduce a una mayor estabilidad (observada por UV-vis *DRS*, XPS y RTP- H_2), promoviendo una mayor acidez de Lewis en el catalizador y posiblemente contribuye a una mayor selectividad hacia productos más hidrogenados, a partir de la GVL, tal como indica el Esquema 3.

Se muestran la conversión del ÁL y las selectividades, y la velocidad inicial en las figuras 21 y 22 respectivamente.

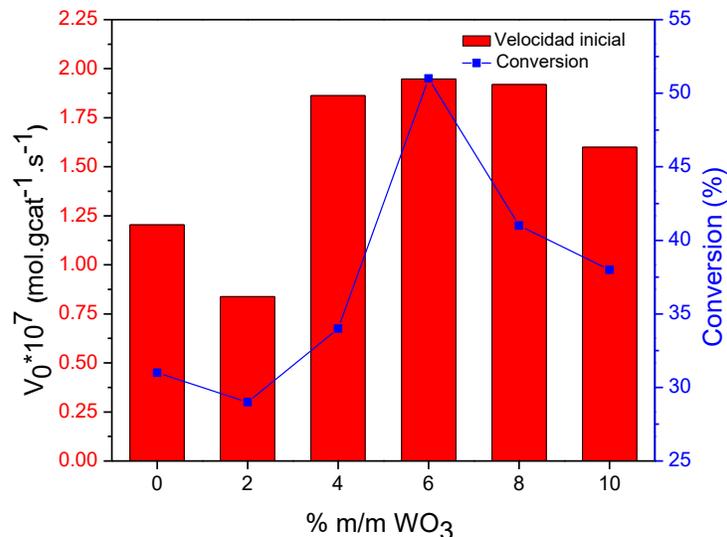


Figura 21. La velocidad inicial y conversión de ÁL sobre los catalizadores $\text{CuO/WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

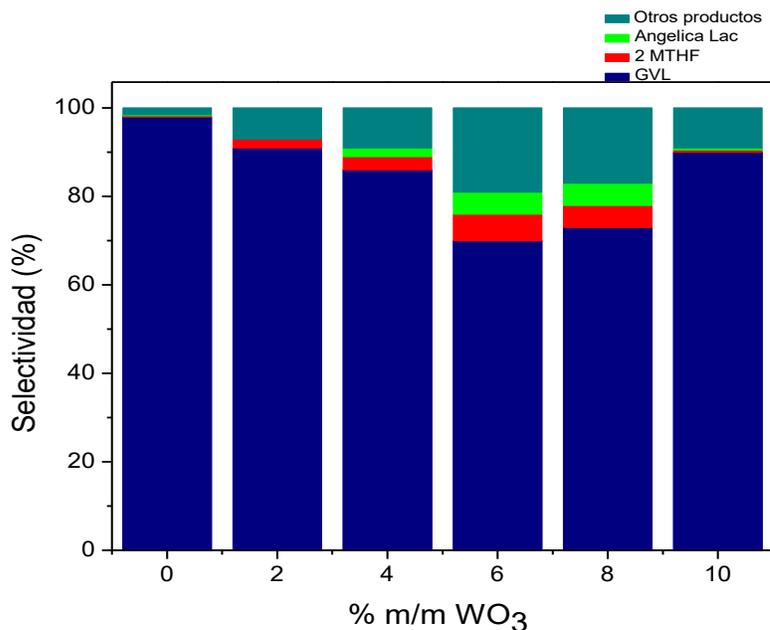


Figura 22. Las selectividades sobre los catalizadores $\text{CuO/WO}_3(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2 EFECTO DE LA REDUCCIÓN DE $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ EN LA CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO.

3.2.1 Caracterización de los catalizadores

3.2.1.1 Desorción temperatura programada del amoníaco (DTP- NH_3)

Al igual que en 3.1.1.4, se determinó la fuerza de los sitios ácidos entre las distintas fases activas de los catalizadores, $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ (oxidado) y $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ (reducido) y se muestran los resultados en la Figura 23. De acuerdo a la temperatura, la distribución de la fuerza de sitios ácidos está definida por; sitios ácidos débiles entre 25-300 °C, sitios ácidos moderados entre 300-500 °C y sitios ácidos fuertes mayor de 500 °C [67]. En la Figura se observa una señal entre 100 y 200 °C en todos los catalizadores atribuido a sitios ácidos débiles. Además, el catalizador $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta un hombro de baja intensidad entre 250 y 350 °C también debido a los sitios ácidos débiles. Por otro lado, el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una señal entre 300 y 425 °C atribuido a los sitios ácidos moderados. Y el catalizador $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una hombro de baja intensidad entre 425 y 500 °C igual atribuido a los sitios moderados.

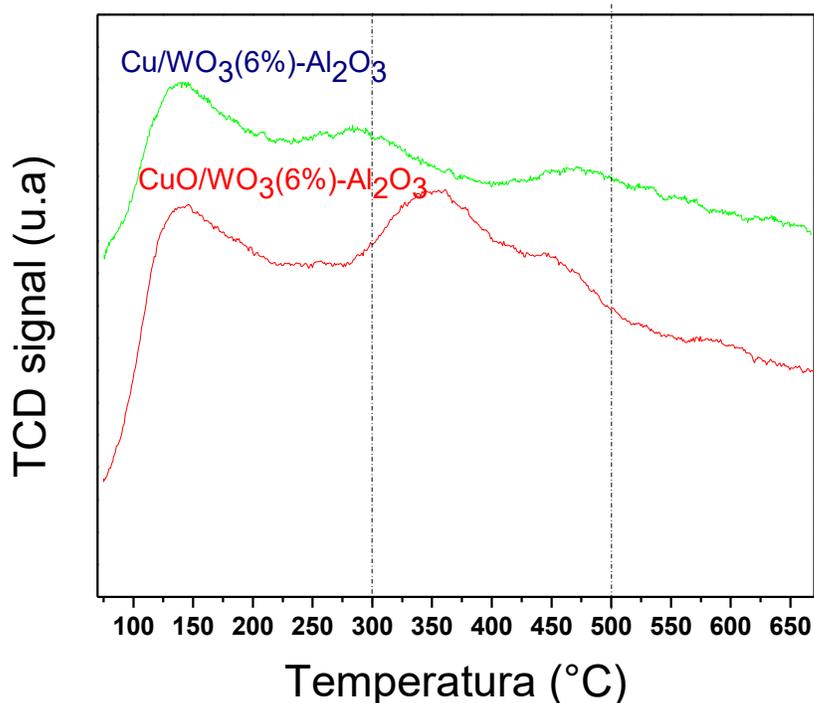


Figura 23. Perfiles de DTP-NH₃ de los catalizadores Cu/WO₃(6%)-Al₂O₃ y CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃.

La tabla 17 muestra los resultados semi-cuantitativos de la fuerza de los sitios ácidos entre los catalizadores de distintas fases activas. El catalizador CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃ muestra una mayor cantidad de sitios ácidos que el catalizador reducido Cu/WO₃(6%)-Al₂O₃ debido posiblemente a la mayor disponibilidad de los sitios ácidos de Lewis característicos de Cu²⁺ sobre el soporte. Finalmente, la mayor contribución de la acidez en todos los catalizadores tanto Cu/WO₃(6%)-Al₂O₃ y CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃ esta atribuida a la fuerza de los sitios ácidos débiles y moderados respectivamente.

Tabla 17. La fuerza acidez de los catalizadores oxidado y reducido de Cu/WO₃(x)-Al₂O₃

Catalizador	Sitios ácidos débiles %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sitios ácidos moderados %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sitios ácidos Fuertes %($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Total sitios ácidos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
CuO/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	35(746)	41(874)	24(512)	2132
Cu/WO ₃ (6%)-Al ₂ O ₃	61(429)	39(618)	No detectado	679

3.2.1.2 Difracción de rayos X

Para identificar y determinar la estructura cristalina de las especies presentes en los catalizadores de distintas fases activas, se compara y muestra los resultados de los catalizadores $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la figura 24. En la figura se observan solo 3 señales de difracción atribuidos al soporte Al_2O_3 como fue mencionado anteriormente en la sección 3.1.1.6. Este resultado sugiere la mayor dispersión de las especies de Cu y WO_3 a baja contenido sobre la alúmina en ambas fases de los catalizadores tanto reducido y oxidado [82, 109].

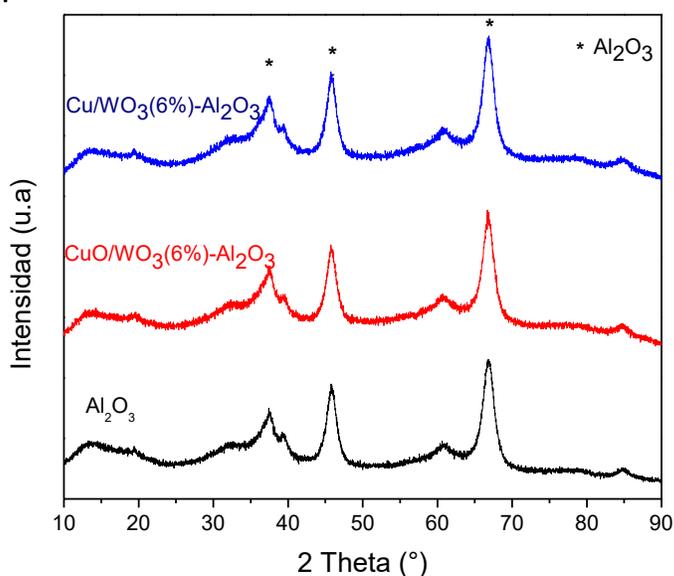


Figura 24. Difractogramas de rayos X de los catalizadores, $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2.2 Actividad Catalítica

Un efecto de la fase activa se realizó comparando las fases oxidadas y reducidas de especies de Cu del catalizador $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se muestran los resultados en la tabla 18 y figura 25, respectivamente. Se observa que el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró una mayor actividad catalítica de ÁL a las 4h de la reacción. La mayor actividad catalítica puede ser

atribuible a la cantidad de sitios ácidos característicos de Cu^{2+} . Este sugiere que las especies de Cu^{2+} mostradas por los resultados de XPS, previo a la reacción (sección 3.1.1.11) aumenta la acidez en la superficie del catalizador, mientras que la reducción a Cu^0 produce un decrecimiento en los sitios ácidos de Lewis, disminuyendo la actividad catalítica. Los resultados están de acuerdo con los DTP- NH_3 , lo cual muestra mayor acidez con el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, la mayor actividad catalítica es debida probablemente a las contribuciones de la reducción parcial *in-situ* durante la reacción, y la presencia del solvente lo cual puede mantener la proporción de reducción parcial de especies de cobre. Gong y col. [45] informaron que la proporción adecuada de especies de cobre (Cu^0, Cu^+ y Cu^{2+}) sobre el soporte puede mejorar la actividad catalítica. Mientras que, Zhang y col. [109] demostraron que la reducción *in-situ* del catalizador de óxido de cobre condujo a una sinterización ligera en comparación con la reducción *ex-situ*.

Tabla 18. La velocidad inicial, conversión y selectividades de los productos de AL.

Catalizador	$V_0 \times 10^9$ ($\text{mol.g}^{-1}\text{cat.s}^{-1}$)	Conversión total(4hr) (%)	Selectividad (%)			
			GVL	α -AL	2-MTHF	Otros Productos
$\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	194.8	51	70	5	6	19
$\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.8	9.8	76	1	1	22

A pesar de que el catalizador $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ dio mayor selectividad hacia GVL en comparación con el catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, sobre este último se observa una mayor selectividad hacia otros productos (figura 26), debido posiblemente a la acidez que proviene de los sitios ácidos de Brönsted y principalmente de Lewis característicos de especies del catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ mencionado anterior por los resultados de FTIR de piridina en la sección 3.1.1.6.

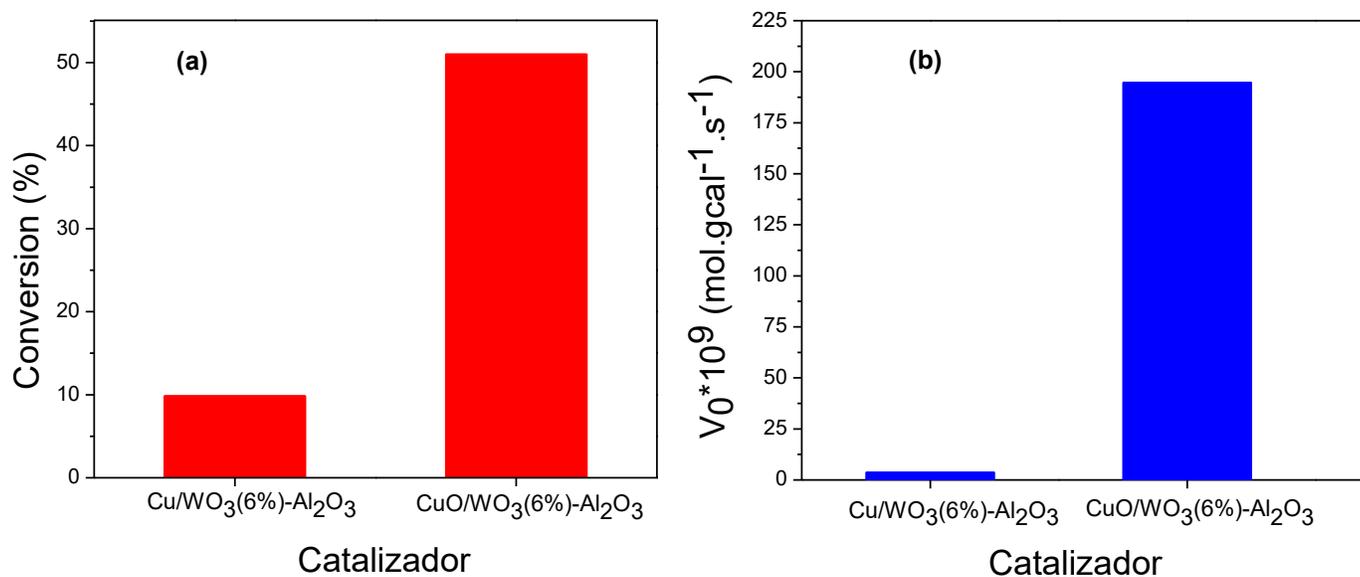


Figura 25. La velocidad inicial y Conversión ÁL sobre los catalizadores $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$.

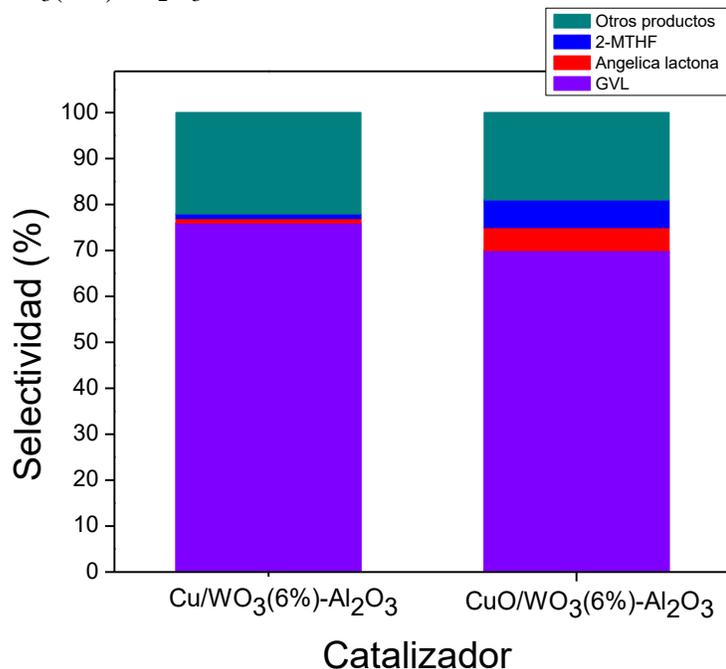


Figura 26. Las selectividades sobre los catalizadores $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.3 ESTUDIAR LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR (OBJETIVO 1 Y 2) MEDIANTE RECICLOS EN LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULINICO.

En relación a este objetivo específico, a pesar de que se hizo toda la modificación experimental tal como: revisar el sustrato, solvente, estándar interno, condiciones experimentales, condiciones cromatográficas, preparar nuevamente el catalizador; no fue posible llevar a cabo el último objetivo específico, porque los catalizadores por algún razón experimental, no presentaron actividad catalítica pertinente para poder hacer los ciclos. En este sentido, es importante resaltar que las diferentes modificaciones experimentales se realizaron durante un tiempo de aproximadamente 2 meses, sin resultados positivos.

Capítulo IV: Conclusiones

4. CONCLUSIONES

- La adición de un 6 %m/m de WO_3 promovió la formación de una monocapa sobre la Al_2O_3 , permitiendo la formación de especies politungstatos octaédricos y monotungstatos tetraédricos de WO_3 observado por Raman.
- La mayor conversión de ÁL y actividad catalítica, expresado como velocidad inicial, fue obtenido sobre el catalizador de $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$. La cual fue atribuida a las interacciones electrónicas entre las especies de Cu^{2+} y el soporte modificado (XPS) generaron una distorsión de la geometría del CuO ; que estabiliza los sitios activos superficiales de cobre, aumentando la acidez superficial del catalizador y promoviendo la actividad catalítica.
- La mayor selectividad hacia productos altamente hidrogenados se obtuvo también utilizando $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido posiblemente al aumento de la acidez atribuido a la interacción entre las especies de CuO y el soporte modificado $\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, generando un aumento de especies de Cu^{2+} en superficie. Ambos, la acidez y la fase activa favorecen la transformación de la GVL hacia productos más hidrogenados.
- El catalizador $\text{CuO}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó una mayor actividad catalítica que $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, así como también una mayor selectividad hacia: GVL, 2-MTHF y otros productos de mayor valor agregado tales como 1,4-PDO, AP, PEA y productos gaseosos. Este comportamiento fue atribuido a una mayor acidez de Lewis características de Cu^{2+} mostrado por DTP-NH_3 .
- Los resultados de la investigación sugieren que la actividad catalítica está directamente relacionada con las interacciones electrónicas entre la fase activa y el soporte modificado, lo cual conduce a cambios estructurales como distorsiones y estabiliza la fase activa, y como consecuencia cambios en la acidez superficial.

Capítulo V: Bibliografía

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. S. R. Gupta and M. L. Kantam, “Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst,” *Catal. Today*, vol. 309, no. April 2017, pp. 189–194, 2018.
- [2] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, “Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 3, p. 584, 2013.
- [3] Z. Li, M. Zuo, Y. Jiang, X. Tang, X. Zeng, Y. Sun, T. Lei, and L. Lin, “Stable and efficient CuCr catalyst for the solvent-free hydrogenation of biomass derived ethyl levulinate to γ -valerolactone as potential biofuel candidate,” *Fuel*, vol. 175, pp. 232–239, 2016.
- [4] www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html , “ *International Energy Outlook*,” vol. 0484, no. May. 2007.
- [5] www.bp.com,”BP statistical review of World energy,”2018.
- [6] J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, and A. Sepúlveda-Escribano, “Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, p. 5266, 2011.
- [7] A. M. R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, and M. Martinelli, “A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 3, p. 688, 2012.
- [8] H. Röper, “Renewable Raw Materials in Europe—Industrial Utilisation of Starch and Sugar [1],” *Starch-Stärke*, vol. 54, no. 3-4, pp. 89–99, 2002.
- [9] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [10] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, “Catalytic conversion of biomass to biofuels,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 9, p. 1493, 2010.
- [11] A. Torkkeli, “Droplet microfluidics on a planar surface,” *VTT Publ.*, vol. 55, no. 504, pp. 3–194, 2003.
- [12] K. L. Deutsch and B. H. Shanks, “Active species of copper chromite catalyst in C-O hydrogenolysis of 5-methylfurfuryl alcohol,” *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 235–241, 2012.
- [13] C. E. Wyman, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, and Y. Y. Lee, “Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 18 SPEC. ISS., pp. 1959–1966, 2005.
- [14] S. Banerjee and N. Environmental, “Commercializing lignocellulosic bioethanol:

- technology bottlenecks,” pp. 77–93, 2010.
- [15] M. G. Al-Shaal, A. Dzierbinski, and R. Palkovits, “Solvent-free γ -valerolactone hydrogenation to 2-methyltetrahydrofuran catalysed by Ru/C: a reaction network analysis,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 3, pp. 1358–1364, 2014.
- [16] L. Negahdar, M. G. Al-Shaal, F. J. Holzhäuser, and R. Palkovits, “Kinetic analysis of the catalytic hydrogenation of alkyl levulinates to γ -valerolactone,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 158, no. August 2016, pp. 545–551, 2017.
- [17] B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, “A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid,” *Green Chem.*, vol. 8, no. 8, p. 701, 2006.
- [18] J. J. Bozell and G. R. Petersen, “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s ‘Top 10’ revisited,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, p. 539, 2010.
- [19] K. Yan, C. Jarvis, J. Gu, and Y. Yan, “Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 986–997, 2015.
- [20] J. C. Serrano-Ruiz, A. Pineda, A. M. Balu, R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, J. M. Ramos-Fernandez, “Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels,” *Catal. Today*, vol. 195, no. 1, pp. 162–168, 2012.
- [21] A. Corma Canos, S. Iborra, and A. Velty, “Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, 2007.
- [22] D. J. Hayes, J. Ross, M. H. B. Hayes, and S. Fitzpatrick, “The Biofine process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks,” *Biorefineries-Industrial Process. Prod.*, vol. 1, 2005.
- [23] D. Ding, J. Xi, J. Wang, X. Liu, G. Lu, and Y. Wang, “Production of methyl levulinate from cellulose: the selectivity and mechanism study,” *Green Chemistry*, 2014.
- [24] Y. Guo and J. H. Clark, “The synthesis of diphenolic acid using the periodic mesoporous H3PW12O40-silica composite catalysed reaction of levulinic acid The synthesis of diphenolic acid using the periodic mesoporous H 3 PW 12 O 40 -silica composite catalysed reaction of levulinic,” no. August, pp. 10–13, 2007.
- [25] A. S. Amarasekara and U. Ha, “Acid catalyzed condensation of levulinic acid with glyoxylic acid: synthesis of 1-methyl-2,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-4-ene-3,7-dione, ” *Tetrahedron Lett.*, vol. 57, no. 24, pp. 2598–2600, 2016.
- [26] Y. Huang, J. Dai, X. Deng, Y. Qu, Q. Guo, and Y. Fu, “Ruthenium-Catalyzed Conversion of Levulinic Acid to Pyrrolidines by Reductive Amination,” pp. 1578–1581, 2011.
- [27] K. Shimizu, S. Kanno, and K. Kon, “Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone by Ni and MoO_x co-loaded carbon catalysts,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 8, pp. 3899–3903, 2014.

- [28] V. Fábos, G. Koczó, H. Mehdi, L. Boda, and I. T. Horváth, “Bio-oxygenates and the peroxide number: a safety issue alert,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 767–769, 2009.
- [29] I. T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, and L. T. Mika, “ γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals,” *Green Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 238–242, 2008.
- [30] X. Tang, X. Zeng, Z. Li, L. Hu, Y. Sun, S. Liu, T. Lei, and L. Lin, “Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 608–620, 2014.
- [31] K. Hengst, M. Schubert, H. W. P. Carvalho, C. Lu, W. Kleist, and J. D. Grunwaldt, “Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 502, no. 1, pp. 18–26, 2015.
- [32] J. P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, and H. Gosselink, “Valeric biofuels: A platform of cellulosic transportation fuels,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 26, pp. 4479–4483, 2010.
- [33] C. Delhomme, L. A. Schaper, M. Zhang-Preße, G. Raudaschl-Sieber, D. Weuster-Botz, and F. E. Kühn, “Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 724, pp. 297–299, 2013.
- [34] M. Chalid, A. A. Broekhuis, and H. J. Heeres, “Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru –(TPPTS) catalyst,” *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 341, no. 1–2, pp. 14–21, 2011.
- [35] A. M. Hengne and C. V. Rode, “Cu–ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 4, p. 1064, 2012.
- [36] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, C. T. Williams, and C. Liang, “Hydrogenolysis of glycerol over HY zeolite supported Ru catalysts,” *J. Energy Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 185–192, 2014.
- [37] P. P. Upare, J. M. Lee, D. W. Hwang, S. B. Halligudi, Y. K. Hwang, and J. S. Chang, “Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 287–292, 2011.
- [38] W. Luo, U. Deka, A. M. Beale, E. R. H. Van Eck, P. C. A. Bruijninx, and B. M. Weckhuysen, “Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability,” *J. Catal.*, vol. 301, pp. 175–186, 2013.
- [39] C. Li, X. Ni, X. Di, and C. Liang, “Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone on supported Ru catalysts prepared by microwave-assisted thermolytic method,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 161–170, 2018.
- [40] A. S. Piskun, J. Ftouni, Z. Tang, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, and H. J.

- Heeres, “Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 549, no. September 2017, pp. 197–206, 2018.
- [41] O. A. Abdelrahman, H. Y. Luo, A. Heyden, Y. Román-Leshkov, and J. Q. Bond, “Toward rational design of stable, supported metal catalysts for aqueous-phase processing: Insights from the hydrogenation of levulinic acid,” *J. Catal.*, vol. 329, pp. 10–21, 2015.
- [42] J. Zhang, J. Chen, Y. Guo, and L. Chen, “Effective Upgrade of Levulinic Acid into γ -Valerolactone over an Inexpensive and Magnetic Catalyst Derived from Hydrotalcite Precursor,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 8, pp. 1708–1714, 2015.
- [43] L. He, X. Li, W. Lin, H. Cheng, Y. Yu, S. Fujita, M. Arai, and F. Zhao, “The selective hydrogenation of ethyl stearate to stearyl alcohol over Cu/Fe bimetallic catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 392, pp. 143–149, 2014.
- [44] A. Yin, X. Guo, W. Dai, and K. Fan, “The Nature of Active Copper Species in Cu-HMS Catalyst for Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol: New Insights on the Synergetic Effect between Cu 0 and Cu +,” pp. 11003–11013, 2009.
- [45] W. Gong, C. Chen, R. Fan, H. Zhang, G. Wang, and H. Zhao, “Transfer-hydrogenation of furfural and levulinic acid over supported copper catalyst,” *Fuel*, vol. 231, no. January, pp. 165–171, 2018.
- [46] D. Sun, A. Ohkubo, K. Asami, T. Katori, Y. Yamada, and S. Sato, “Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid and methyl levulinate to γ -valerolactone over non-noble metal-based catalysts,” *Mol. Catal.*, vol. 437, pp. 105–113, 2017.
- [47] I. Obregón, E. Corro, U. Izquierdo, J. Requies, and P. L. Arias, “Levulinic acid hydrogenolysis on Al₂O₃-based Ni-Cu bimetallic catalysts,” *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 5, pp. 656–662, 2014.
- [48] P.J. Guo, L.F. Chen, S.R. Yan, W.L. Dai, M.H. Qiao, H.L. Xu, and K.N. Fan, “One-step hydrogenolysis of dimethyl maleate to tetrahydrofuran over chromium-modified Cu-B/ γ -Al₂O₃ catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 164–170, 2006.
- [49] K. Yan and A. Chen, “Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu-Cr catalyst,” *Energy*, vol. 58, pp. 357–363, 2013.
- [50] K. Yan, J. Liao, X. Wu, and X. Xie, “A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 12, p. 3853, 2013.
- [51] J. Hun, K. Donghai, and M. Charles, “(100) facets of γ -Al₂O₃: The Active Surfaces for Alcohol Dehydration Reactions,” vol. 8, pp. 649–655, 2011.
- [52] J. H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C. Yi, and D. H. Kim, “Coordinatively Unsaturated Al³⁺ Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on γ -Al₂O₃,” *Inorg. Chem.*, vol. 5208, no. 3, pp. 1670–1673, 2009.

- [53] L. Yuan, S. Guo, Z. Li, H. Cui, H. Dong, L. Zhao, and J. Wang, "Ring opening of decalin over bifunctional Ni-W carbide/Al₂O₃-USY catalysts and monofunctional acid Ni-W oxide/Al₂O₃-USY," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 16, pp. 9446–9455, 2017.
- [54] B. Putrakumar, N. Nagaraju, V. P. Kumar, and K. V. R. Chary, "Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃," *Catal. Today*, vol. 250, pp. 209–217, 2015.
- [55] Y. Liu, Y. Liu, and Y. Zhang, "Applied Catalysis B: Environmental The synergistic effects of Ru and WO_x for aqueous-phase hydrogenation of glucose to lower diols," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 242, no. July 2018, pp. 100–108, 2019.
- [56] J. Park, K. Thomas, J. Gestel, J. Gilson, C. Collet, J. Dath, and M. Houalla, "Applied Catalysis A: General Study of Ir / WO₃ / Al₂O₃ ring opening catalysts," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 388, no. 1–2, pp. 37–44, 2010.
- [57] S. S. Enumula, V. Ramesh, B. Gurram, R. R. Chada, and D. R. Burri, "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Clean synthesis of alkyl levulinates from levulinic acid over one pot synthesized WO₃-SBA-16 catalyst," *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 426, pp. 30–38, 2017.
- [58] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, and Y. Li, "Promoting effect of WO_x on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt-WO_x/Al₂O₃ catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 398, pp. 391–398, 2015.
- [59] R. Arundhati, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, "Highly selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a boehmite-supported platinum/tungsten catalyst," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 8, pp. 1345–1347, 2013.
- [60] W. Ciptonugroho, M. G. Al-shaal, J. B. Mensah, and R. Palkovits, "One pot synthesis of WO_x / mesoporous-ZrO₂ catalysts for the production of levulinic-acid esters," *J. Catal.*, vol. 340, pp. 17–29, 2016.
- [61] P. P. Upare, J. Lee, Y.K. Hwang, D.W. Hwang, J. Lee, S.B. Halligudi, J. Hwang, and J. Chang, "Direct hydrocyclization of biomass-derived levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran over nanocomposite copper/silica catalysts," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 12, pp. 1749–1752, 2011.
- [62] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska: I. Union of Pure, and A. Chemistry," vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [63] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [64] B. Bennett, "Observations on rearing *Karocolens pittospori* (Coleoptera: Curculionidae: Molytinae)," *New Zeal. Entomol.*, vol. 9, pp. 34–37, 1987.
- [65] F. J. Gil-Llambías and A. M. Escudéy-Castro, "Use of zero point charge measurements in determining the apparent surface coverage of molybdena in MoO₃/ γ -Al₂O₃ catalysts," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 9, pp. 478–479, 1982.

- [66] F. J. Gil-Llambias, N. Escalona, C. Pfaff, C. Scott, and J. Goldwasser, "Comparison of surface coverage values of tungsten-Alumina catalyst determined by different methods," vol. 66, no. 2, pp. 225–229, 1999.
- [67] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M. C. Álvarez-Galván, C. V. Loricera, and J. L. G. Fierro, "Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 92, no. 1–2, pp. 154–167, 2009.
- [68] R. Cid and G. Pecchi, "Potenciometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts" vol. 14, pp. 15–21, 1985.
- [69] C. M. Alvarez and A. L. DE Lacey, "Espectroscopia Infrarroja (IR)," in *Técnicas de análisis y caracterización de materiales (segunda edición)*, 2001, p. 43.
- [70] J. W. G. Bergeret, P. Gallezot, G. Ertl, H. Knözinger, "3 Characterization of solid catalysts," *Handb. Heterog. Catal.*, vol. 438, no. 1, pp. 428–582, 1997.
- [71] Y. Zhao, S. Li, Y. Wang, B. Shan, J. Zhang, S. Wang, X. Ma, "Efficient tuning of surface copper species of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol," *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 759–768, 2017.
- [72] F. J. Gil-Llambías, J. Salvatierra, L. Bouyssieres, M. Escudey, and R. Cid, "Hydrodesulfurization Activity of WO₃/ γ -Alumina Prepared by the Equilibrium Adsorption Method," vol. 59, pp. 185–195, 1990.
- [73] M. Kosmulski, "Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 238, pp. 1–61, 2016.
- [74] Z. Ma, D. Weng, X. Wu, and Z. Si, "Effects of WO_x modification on the activity, adsorption and redox properties of CeO₂ catalyst for NO_x reduction with ammonia," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 24, no. 7, pp. 1305–1316, 2012.
- [75] E. P. Parry, "An Infrared Study of Pyridine," *J. Catal.*, vol. 2, pp. 371–379, 1963.
- [76] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, M.B. Güemez, S. Bennici, A. Auroux, P.L. Arias "New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol," *J. Catal.*, vol. 323, pp. 65–75, 2015.
- [77] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, and F. Bregani, "Characterization of Tungsta–Titania Catalysts," *Langmuir*, vol. 8, no. 7, pp. 1744–1749, 1992.
- [78] M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, F. Lenrick, and L. R. Wallenberg, "Performance of ZrO₂-supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein," *J. Catal.*, vol. 297, pp. 93–109, 2013.
- [79] S. A. Hosseini, A. Niaei, and D. Salari, "Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin," vol. 2011, no. August, pp. 23–27, 2011.
- [80] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, D. W. Rooney, S. A. Halawy, M. A. Mohamed, and A. Abdelkader, "Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of

- methanol to dimethyl ether,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 127, pp. 307–315, 2012.
- [81] Y. Rozita, R. Brydson, and A. J. Scott, “An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 241, p. 012096, 2010.
- [82] X. Wu, L. Zhang, D. Weng, S. Liu, Z. Si, and J. Fan, “Total oxidation of propane on Pt/WO_x/Al₂O₃ catalysts by formation of metastable Pt^δ+species interacted with WO_x clusters,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 225–226, pp. 146–154, 2012.
- [83] Y. Yang, X. Xu, W. Zou, H. Yue, G. Tian, and S. Feng, “Transfer hydrogenation of methyl levulinate into gamma-valerolactone, 1,4-pentanediol, and 1-pentanol over Cu-ZrO₂ catalyst under solvothermal conditions,” *Catal. Commun.*, vol. 76, pp. 50–53, 2016.
- [84] M. L. Dieuzeide, R. De Urriaga, M. Jobbagy, and N. Amadeo, “Vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol at atmospheric pressure over copper catalysts supported on mesoporous alumina,” *Catal. Today*, vol. 296, no. October, pp. 19–25, 2017.
- [85] R. M. Friedman, J. J. Freeman, and F. W. Lytle, “Characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 55, no. 1, pp. 10–28, 1978.
- [86] Q. C. Yu, S. C. Zhang, and B. Yang, “Dispersion of copper oxide supported on γ-alumina and its sulfation properties,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 21, no. 12, pp. 2644–2648, 2011.
- [87] I. E. Wachs, “Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts,” *Catal. Today*, vol. 27, no. 3–4, pp. 437–455, 1996.
- [88] F. Tavakoli, H. Tavanai, M. Ranjbar, and H. Bahrami, “Sensors and Actuators B: Chemical Fabrication of tungsten oxide nanofibers via electrospinning for gasochromic hydrogen detection,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 268, pp. 319–327, 2018.
- [89] L. Salvati and L. E. Makovsky, “Surface Spectroscopic Study of Tungsten-Alumina Catalysts Using X-ray Photoelectron, Ion Scattering, and Raman Spectroscopies,” no. 1, pp. 3700–3707, 1981.
- [90] M. Zhu, B. Li, J. Jehng, L. Sharma, J. Taborda, L. Zhang, E. Stach, I.E. Wachs, Z. Wu, J. Baltrusaitis, “Applied Catalysis B: Environmental Molecular structure and surface chemistry of supported K₂O / WO₃ / Al₂O₃ catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, no. January, pp. 146–154, 2018.
- [91] J. N. D. De León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, and J.A. de los Reyes, “Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS₂ / γ-Al₂O₃ catalysts,” vol. 323, pp. 1–6, 2010.
- [92] M. A. Vuurman and I. E. Wachs, “In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 12, pp. 5008–5016, 1992.
- [93] D. S. Kim, M. Ostromecki, and I. E. Wachs, “Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions,” vol. 1169, no. 95, 1996.

- [94] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, and G. Busca, "Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor," *J. Catal.*, vol. 228, no. 1, pp. 43–55, 2004.
- [95] H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, and M. Primet, "Surface and bulk properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al₂O₃ solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, no. 4, pp. 359–374, 1998.
- [96] L. Chen, T. Horiuchi, T. Osaki, and T. Mori, "Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: Influence of catalyst preparation method," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, no. 4, pp. 259–269, 1999.
- [97] M. I. Zaki, N. E. Fouad, S. A. A. Mansour, and A. I. M. Rabee, "Structure-reduction correlation of supported tungsten(VI)-oxo-species," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 898–907, 2013.
- [98] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. P. Kapoor, T. Osaki, and F. Ohashi, "Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation," *J. Catal.*, vol. 194, no. 2, pp. 373–384, 2000.
- [99] D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, F. Colbeau-Justin, C. Boissèrec, A. Chaumonnot, A. Bonduelle, C. Sanchez, "Aerosol route to nanostructured WO₃-SiO₂-Al₂O₃ metathesis catalysts: Toward higher propene yield," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 470, pp. 458–466, 2014.
- [100] M. Ranjbar, A. H. Fini, H. Kalhori, P. Kameli, and H. Salamati, "Solar Energy Materials & Solar Cells Gasochromic effect in colloidal nanoparticles of tungsten oxide dihydrate synthesized via a simple anodizing method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 132, pp. 329–336, 2015.
- [101] Z. Yang, H. Zhang, B. Ma, L. Xie, Y. Chen, and Z. Yuan, "Applied Surface Science Facile synthesis of reduced graphene oxide / tungsten disulfide / tungsten oxide nanohybrids for high performance supercapacitor with excellent rate capability," vol. 463, no. August 2018, pp. 150–158, 2019.
- [102] G. Lagos, R. Garcia, A. Agudo, M. Yates, J.L.G. Fierro, F.J. Gil-Llambias, and N. Escalona, "Characterisation and reactivity of Re/carbon catalysts in hydrodesulphurisation of dibenzothiophene: Effect of textural and chemical properties of support," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 358, no. 1, pp. 26–31, 2009.
- [103] G. Ertl, R. Hierl, H. Knozinger, N. Thiele, and H. P. Urbach, "XPS study of copper aluminate catalysts," vol. 5, pp. 49–64, 1980.
- [104] L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lina, W. Dong, T. Wang, and W. Chen, "Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 390, no. 1–2, pp. 119–126, 2010.

- [105] F. Vila, M. L. Granados, M. Ojeda, J. L. G. Fierro, and R. Mariscal, "Glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol with Cu / γ -Al₂O₃ : Effect of the activation process," *Catal. Today*, vol. 187, no. 1, pp. 122–128, 2012.
- [106] J. P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J. P. Holgado, and A. R. González-Elipe, "Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂ . XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 27, pp. 6921–6929, 2002.
- [107] S. Velu and K. Suzuki, "Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl oxide catalysts: Effect of substitution of zirconium and cerium on the catalytic performance," *Top. Catal.*, vol. 22, no. 3–4, pp. 235–244, 2003.
- [108] V. V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, J. Tardio, S. K. Bhargava, and A. Venugopal, "Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 505, pp. 217–223, 2015.
- [109] L. Zhang, J. Mao, S. Li, J. Yin, X. Sun, X. Guo, C. Song, and J. Zhou, "Hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone over in situ reduced CuAg bimetallic catalyst: Strategy and mechanism of preventing Cu leaching," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, no. March, pp. 1–10, 2018.

Capítulo VI: Anexos

6. ANEXO

Anexo A

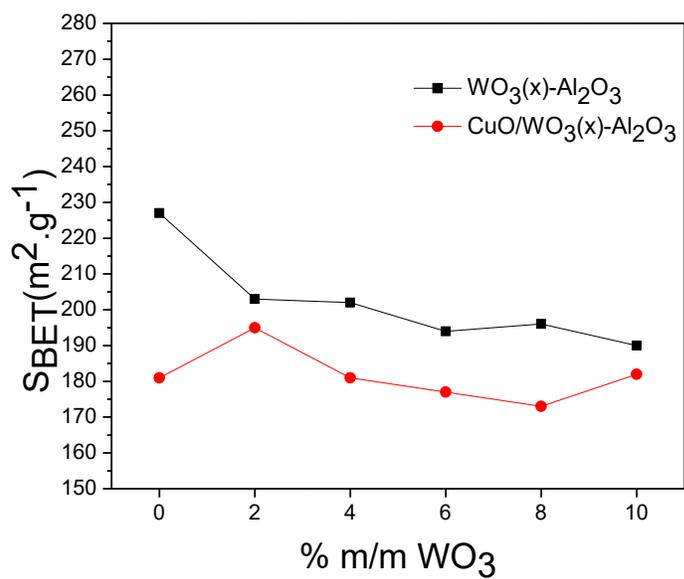


Figura A1. Efecto de las especies de WO₃ y CuO en la superficie específica del soporte Al₂O₃.

Anexo B

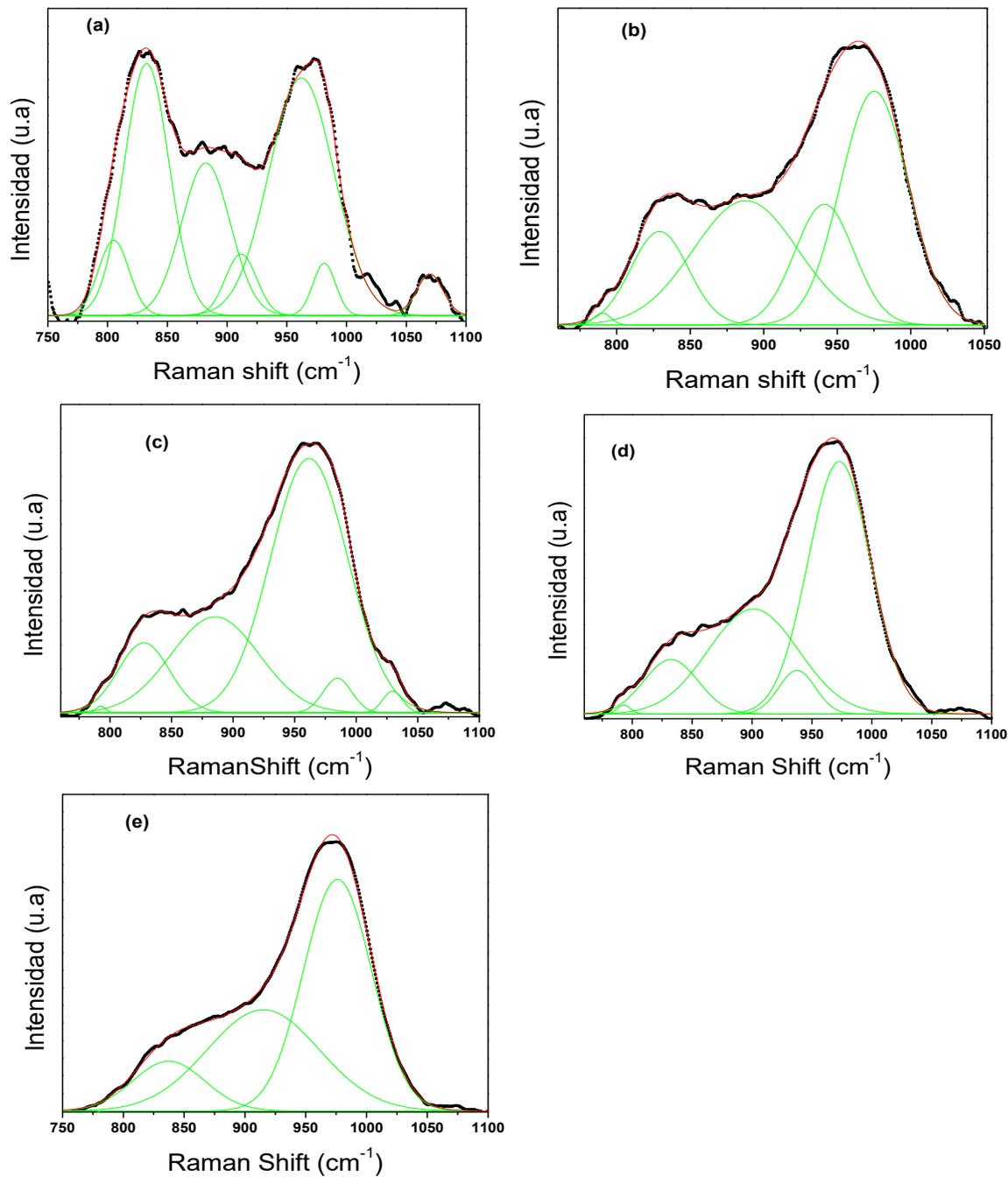


Figura B1. Deconvolución de Raman del catalizador, (a) CuO/WO₃(2%)-Al₂O₃, (b) CuO/WO₃(4%)-Al₂O₃, (c) CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃, (d) CuO/WO₃(8%)-Al₂O₃, (e) CuO/WO₃(10%)-Al₂O₃.

Anexo C

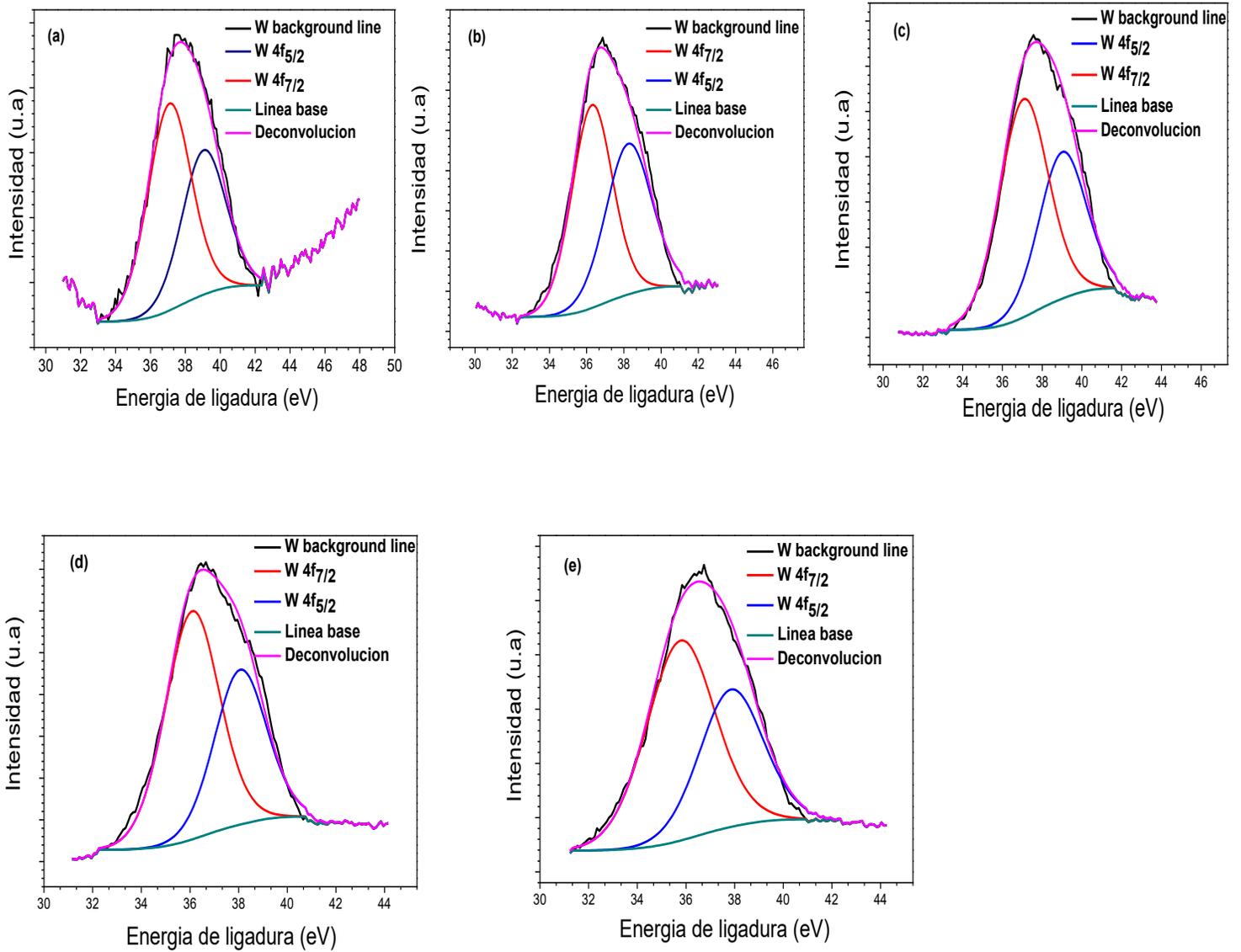


Figura C1. Espectro de niveles de transición W 4f del soporte, (a) WO₃(2%)-Al₂O₃, (b) WO₃(4%)-Al₂O₃, (c) WO₃(6%)-Al₂O₃, (d) WO₃(8%)-Al₂O₃, (e) WO₃(10%)-Al₂O₃.

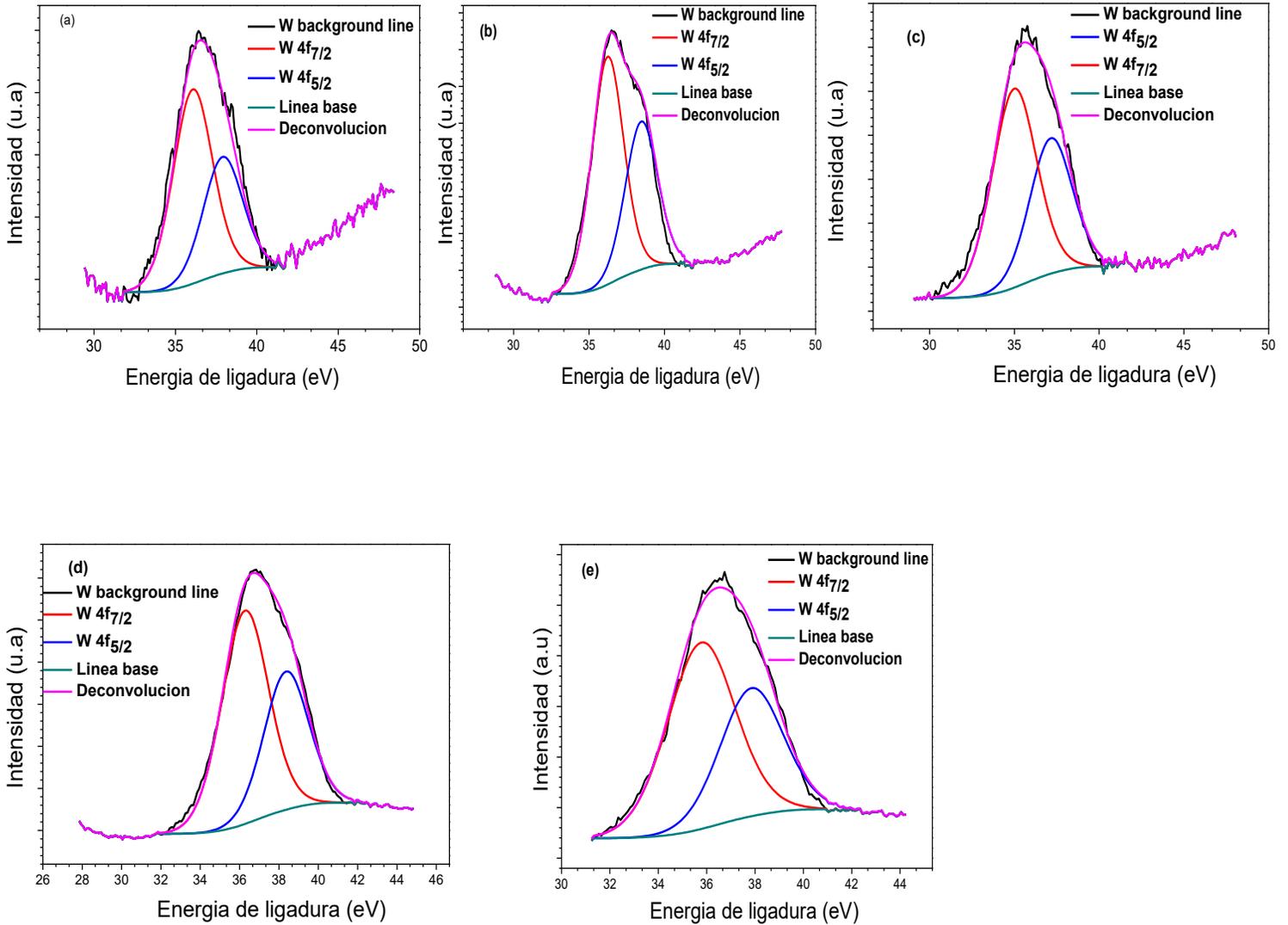
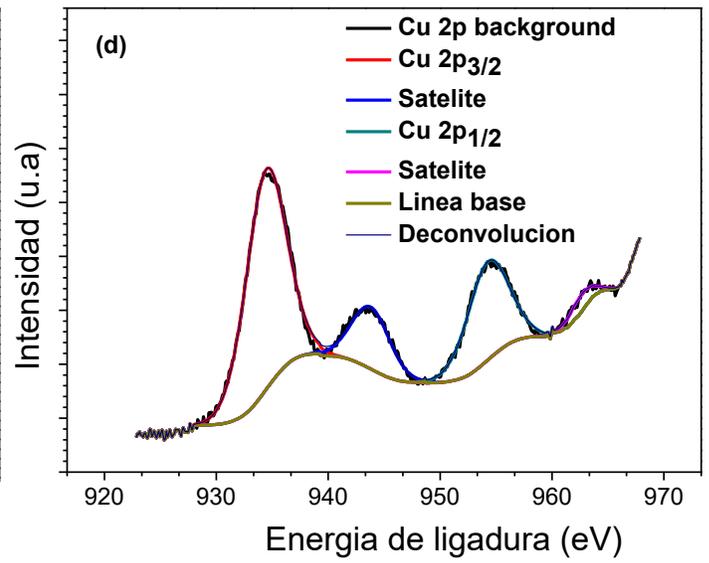
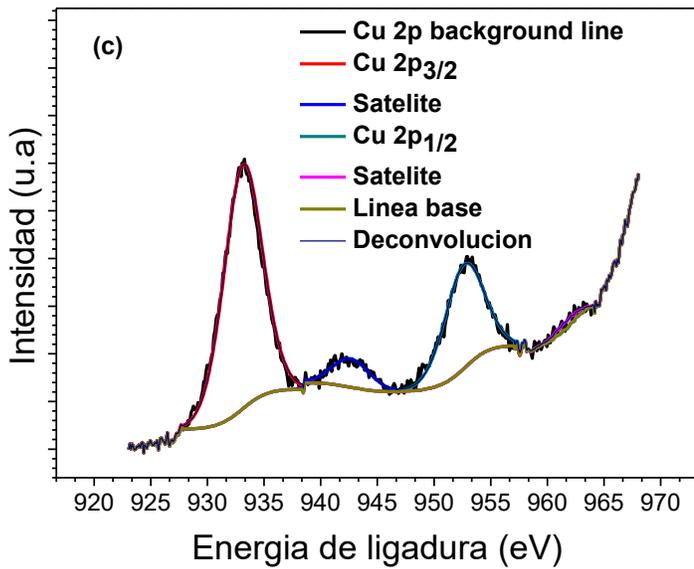
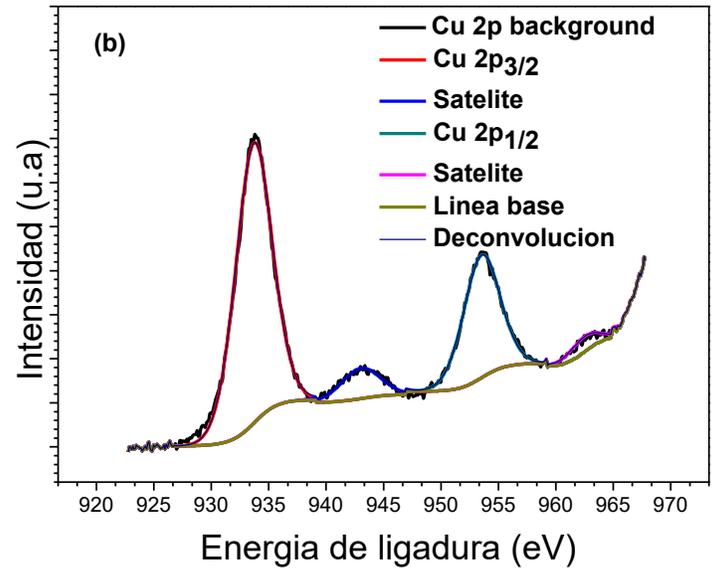
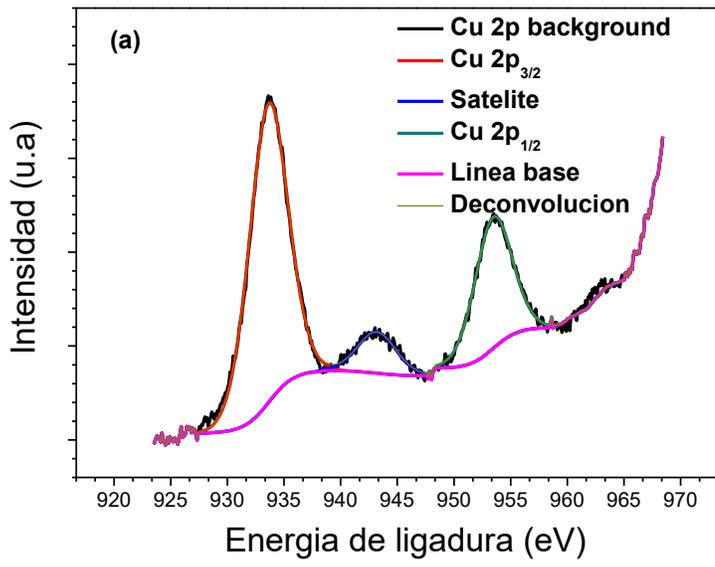


Figura C2. Espectro de niveles de transición W 4f del catalizador, (a) CuO/WO₃(2%)-Al₂O₃, (b) CuO/WO₃(4%)-Al₂O₃, (c) CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃, (d) CuO/WO₃(8%)-Al₂O₃, (e) CuO/WO₃(10%)-Al₂O₃.



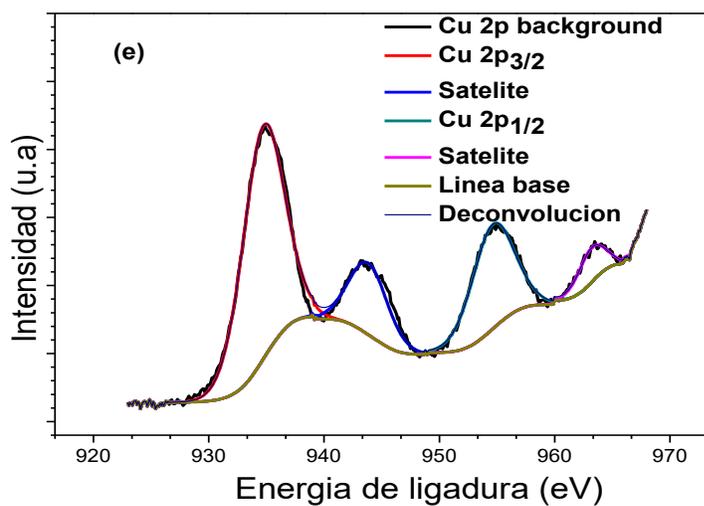


Figure C3. Espectro de niveles de transición Cu2p del catalizador, (a) CuO/WO₃(2%)-Al₂O₃, (b) CuO/WO₃(4%)-Al₂O₃, (c) CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃, (d) CuO/WO₃(8%)-Al₂O₃, (e) CuO/WO₃(10%)-Al₂O₃.

Anexo D

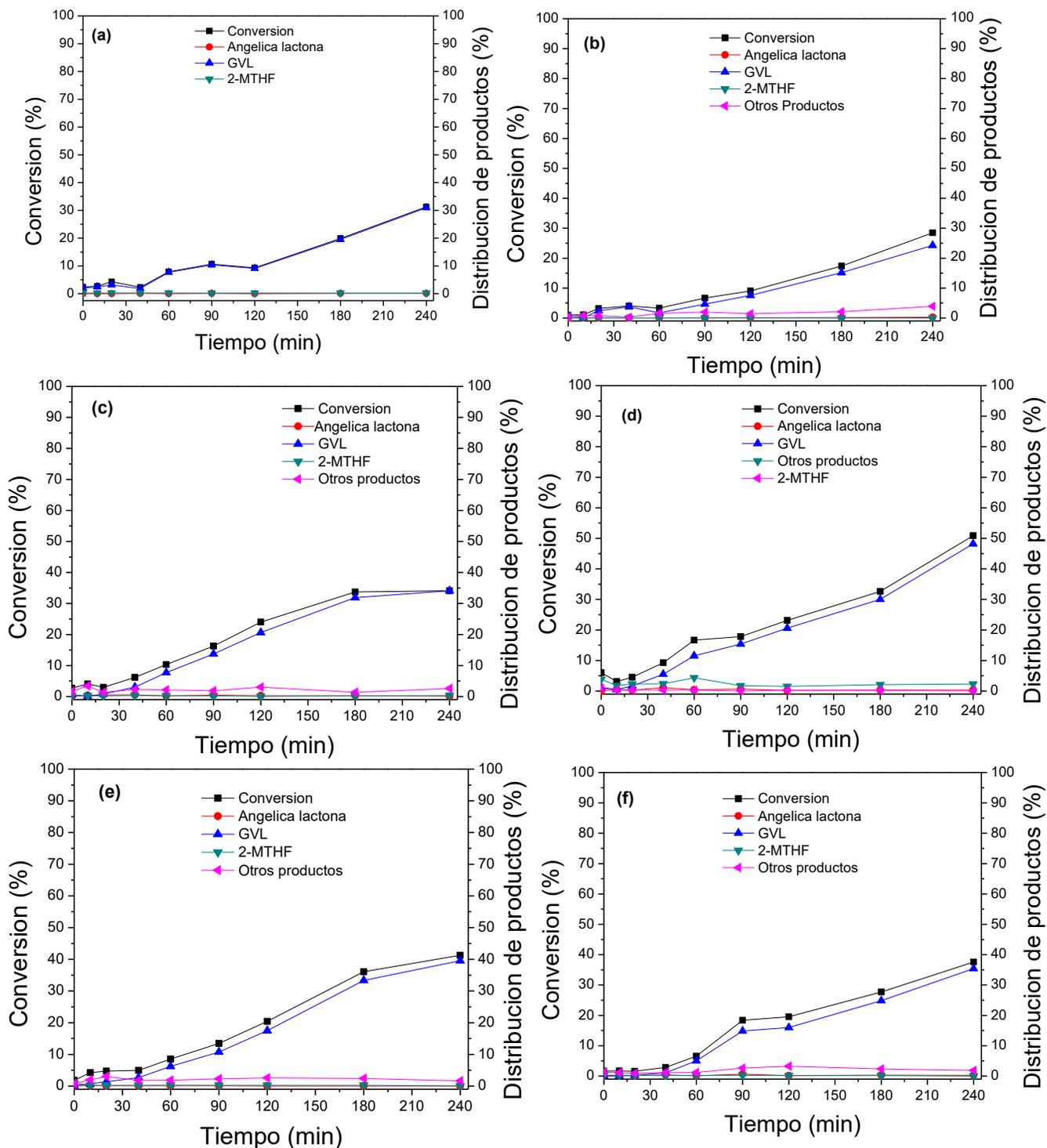


Figura D1. Conversión de ÁL a 4 horas y distribución de los productos sobre catalizadores (a) CuO/Al₂O₃, (b) CuO/WO₃(2%)-Al₂O₃, (c) CuO/WO₃(4%)-Al₂O₃, (d) CuO/WO₃(6%)-Al₂O₃, (e) CuO/WO₃(8%)-Al₂O₃, (f) CuO/WO₃(10%)-Al₂O₃.

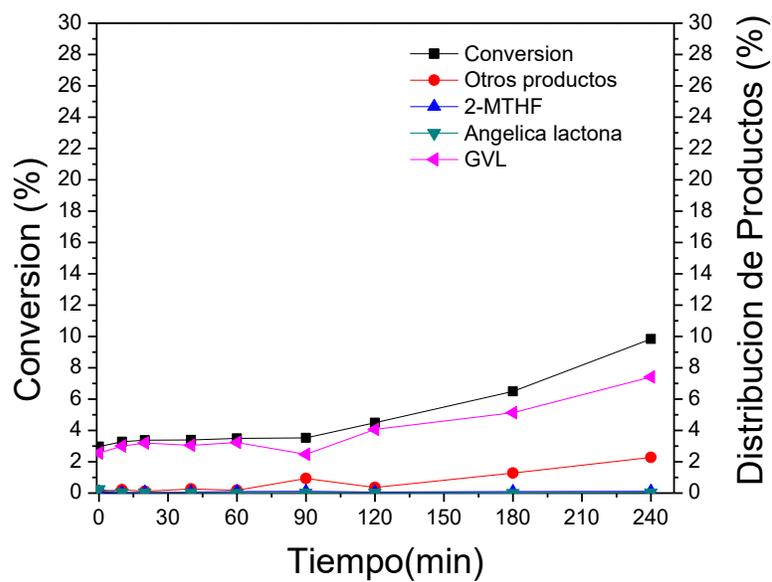


Figura D2. Conversión de ÁL a 4 horas y distribución de los productos sobre el catalizador $\text{Cu}/\text{WO}_3(6\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$.

