



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Doctorado en Ciencias con Mención en Química

**VALORIZACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE CATALIZADORES DE
Co Y Mo EN ESTRUCTURA DE TIPO PEROVSKITA Y NITRURO**

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

Por:

JUAN IGNACIO SEGUEL REBOLLEDO

Profesora guía: Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz

Profesora co-guía: Dra. Gina Pecchi Sánchez

Concepción, junio 2022



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

AGRADECIMIENTOS

Esta memoria de título va dedicada a todas las personas que me apoyaron en el transcurso de mis estudios. Los profesores que me guiaron en mi trabajo, la Dra. Catherine Sepúlveda y la Dra. Gina Pecchi que siempre me ayudaron y no solo me formaron como científico sino también como persona. También a mis padres, los cuales fueron incondicionales en todo este tiempo y que si no fuera por ellos nunca hubiese llegado a ser el hombre que soy. A mis amigos de la universidad “Los bachilleres” que hicieron estos años de estudio lo más agradable y entretenido posible. También agradecer a los miembros que estuvieron y que están en el laboratorio de catálisis 2 por el apoyo y el grato ambiente de trabajo que siempre hubo. A mis amigos del programa de doctorado que durante estos años supimos apoyarnos y salir adelante volviéndose una parte importante de mi vida. A mis amigos de la iglesia, “hermanos” que me enseñaron lo que es una verdadera amistad y que siempre creyeron en mí. Finalmente quiero agradecer a Dios por todo, ya que él puso a las personas indicadas en mi camino para ayudarme y siempre renovó mis fuerzas y solo en Cristo pude llegar hasta este punto, por ende, le doy a Dios toda la gloria, la honra y mi eterna gratitud.

Tabla de contenido

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
INDICE TABLAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
PRIMER CAPITULO: INTRODUCCIÓN.	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Biomasa.....	1
1.2 Ácido levulínico.....	2
1.3 Perovskitas	4
1.4 Nitruros	7
SEGUNDO CAPITULO: HIPOTESIS Y OBJETIVOS.	10
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	11
2.1 Hipótesis.....	11
2.2 Objetivo General.....	11
2.3 Objetivos específicos.....	11
TERCER CAPITULO: METODOLOGÍA.....	13
3. METODOLOGÍA	14
3.1 Síntesis de los catalizadores	14
3.1.1 Síntesis de catalizadores oxidados. $LaCoO_3$ y $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ ($x_{Ag}=0.05, 0.10, 0.20$)	14
3.1.2 Síntesis de catalizadores reducidos. $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ ($x_{Ag}=0.05, 0.10, 0.20$) sustituidos	14
3.1.3 Síntesis de nitruros soportados. Mo_2N/Al_2O_3 y Co_4N/Al_2O_3	15
3.2 Técnicas de caracterización	16
3.2.1 Análisis elemental (AAS).....	16
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	16
3.2.3 Adsorción - desorción de N_2 a $-196^\circ C$	17
3.2.4 Quimisorción de H_2	18
3.2.5 Reducción térmica programada (RTP H_2).....	19
3.2.6 Desorción térmica programada de NH_3 (DTP NH_3).....	20

3.2.7 Desorción térmica programada de CO ₂ (DTP CO ₂)	20
3.2.8 Reacción a temperatura programada de metanol (RTP CH ₃ OH).....	21
3.2.9 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	22
3.3 Actividad catalítica	24
CUARTO CAPITULO: RESULTADOS Y DISCUSION.....	27
4. RESULTADOS Y DISCUSION	28
4.1 Catalizadores oxidados. LaCoO ₃ puro y La _{1-x} Ag _x CoO ₃ calcinados (x _{Ag} = 0.05, 0.10, 0.20) sustituido.	28
4.1.1 Análisis elemental.....	28
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	28
4.1.4 Reducción térmica programada de H ₂ (RTP H ₂)	31
4.1.5 Reacción térmica programada de metanol (RTP CH ₃ OH)	33
4.1.6 Espectroscopía fotelectrónica de rayos X (XPS).....	34
4.1.7 Actividad catalítica reacción de conversión de AL.....	41
4.2 Catalizadores reducidos. La _{1-x} Ag _x CoO ₃ reducidos (x _{Ag} = 0.05, 0.10, 0.20)	46
4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	46
4.2.2 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	47
4.2.3 Quimisorción de H ₂	48
4.2.4 Desorción Térmica Programada de Amoníaco (DTP NH ₃).....	49
4.2.5 Espectroscopía fotelectrónica de rayos X (XPS).	50
4.2.6 Actividad catalítica reacción de conversión de AL.....	56
4.3 Catalizadores soportados de nitruros. Mo ₂ N/Al ₂ O ₃ y Co ₄ N/Al ₂ O ₃	62
4.3.1 Análisis elemental.....	62
4.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	62
4.3.3 Adsorción-desorción N ₂ (g) a -196°C	64
4.3.4 Desorción Térmica Programada de NH ₃ (DTP NH ₃)	66
4.3.5 Desorción Térmica Programada de CO ₂ (DTP CO ₂).....	68
4.3.6 Reacción Térmica Programada de Metanol (RTP CH ₃ OH).....	69
4.3.7 Actividad catalítica en la reacción de ácido levulínico.	70
4.4 Actividad catalítica catalizador de 10%Co/Al ₂ O ₃	72
QUINTO CAPITULO. CONCLUSIONES.....	76
5.CONCLUSIONES	77

SEXTO CAPITULO: BIBLIOGRAFIA..... 79
6. BIBLIOGRAFIA..... 80
SEPTIMO CAPITULO: ANEXOS..... 86



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Moléculas plataforma obtenidas de la biomasa	2
Figura 2. Distribución espacial de la estructura tipo perovskita ABO_3	5
Figura 3. (a) bcc: TiN, ZrN, HfN, VN, CrN; (b) hcp: Mo_2N , W_2N ; (c) fcc: MoN, TaN	7
Figura 4. Reactor donde se realiza la evaluación catalítica.	24
Figura 5. Difractogramas de perovskitas calcinadas.....	30
Figura 6. Isotermas N_2 -196°C perovskitas calcinadas	30
Figura 7. Perfil de RTP H_2 perovskitas calcinadas.....	32
Figura 8. Perfil de RTP CH_3OH perovskitas calcinadas.....	32
Figura 9. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas calcinadas.....	36
Figura 10. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas usadas	40
Figura 11. Conversión de AL en las perovskitas calcinadas.....	42
Figura 12. Distribución de productos en las perovskitas calcinadas. a) al 10% de conversión; b) a los 300 min de reacción.....	45
Figura 13. Difractogramas perovskitas reducidas	47
Figura 14. Isotermas N_2 a -196°C perovskitas reducidas.....	47
Figura 15. Perfil de DTP NH_3 perovskitas reducidas	50
Figura 16. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas reducidas	52
Figura 17. Razones atómicas superficiales de las perovskitas reducidas.....	54
Figura 18. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas reducidas post reacción	56
Figura 19. Conversión de AL en las perovskitas reducidas	58
Figura 20. Gráfico de Arrhenius para las perovskitas reducidas.....	61
Figura 21. Difractogramas de los materiales de a) Molibdeno y b) Cobalto soportados	64
Figura 22. Isotermas adsorción-desorción N_2 a -196°C para los nitruros de Co y Mo soportados y sus respectivos precursores óxidos.....	66
Figura 23. Perfil de desorción de amoníaco para los nitruros soportados	68
Figura 24. Perfil de desorción de CO_2 para los nitruros soportados.....	68

Figura 25. Perfiles RTP CH_3OH de los nitruros soportados. Formación de: a) dimetil éter, b) CO_2 , c) formaldehído.....	70
Figura 26. Conversión de AL sobre los nitruros soportados	72
Figura 27. Conversión de AL en función del tiempo para catalizadores de cobalto	73
Figura 28. Reciclos en la conversión de AL para catalizadores de cobalto	75



INDICE TABLAS

Tabla 1. Materiales sintetizados.....	15
Tabla 2. Composición, tamaño cristal y superficie específica para perovskitas oxidadas.....	28
Tabla 3. Consumo de H ₂ y razón de sitios básicos perovskitas calcinadas.....	33
Tabla 4. Energía de ligadura (eV) de las perovskitas calcinadas (catalizador fresco) y en paréntesis catalizadores post reacción (catalizador usado)	37
Tabla 5. Razones atómicas superficiales de perovskitas calcinadas (catalizador fresco) y catalizadores post reacción (catalizador usado).....	38
Tabla 6. Conversión total para las perovskitas calcinadas.....	43
Tabla 7. Superficie específica, dispersión metálica, área metálica, tamaño medio de partícula de Co y sitios ácidos de las perovskitas reducidas.	49
Tabla 8. Energías de ligadura (eV) de las perovskitas reducidas y post reacción en paréntesis	53
Tabla 9. Rapidez inicial de reacción y TOF de las perovskitas reducidas.....	59
Tabla 10. Parámetros cinéticos determinados para las perovskitas reducidas. 60	
Tabla 11. Composición y tamaño de cristal para los materiales de Co y Mo en su forma oxidada y como nitruros.....	62
Tabla 12. Propiedades texturales de los materiales en su forma oxido y nitruro de Co y Mo.....	65
Tabla 13. Cuantificación sitios ácidos y básicos de los materiales de nitruro de Co y Mo	67

LISTA DE ABREVIATURAS

AL	Ácido levulínico
GVL	δ -valerolactona
AP	Ácido pentanoico
ASS	Análisis elemental
DRX	Difracción de rayos-X
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
TCD	Detector de conductividad térmica
RTP H ₂	Reducción a temperatura programada de hidrógeno
DTP NH ₃	Desorción Térmica Programada de NH ₃
DTP CO ₂	Desorción Térmica Programada de CO ₂
RTP CH ₃ OH	Reacción Térmica Programada de Metanol
XPS	Espectroscopía foto electrónica de rayos-X
TOF	<i>turn over frequency</i>

RESUMEN

Esta tesis doctoral describe la síntesis y caracterización de catalizadores de: i) Co en una estructura tipo perovskita parcialmente sustituida con Ag; ii) nitruros de Co y Mo soportados sobre Al_2O_3 . La actividad catalítica de los catalizadores se evalúa en la conversión de ácido levulínico (AL) hacia productos de mayor valor agregado. Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de espectroscopía de absorción atómica (AAS), isoterms de adsorción-desorción de N_2 a -196°C , desorción térmica programada de amoníaco (DTP NH_3), difracción de rayos X (DRX), reducción térmica programada (RTP H_2), desorción térmica programada de CO_2 (DTP CO_2), quimisorción de $\text{H}_{2(\text{g})}$, reacción térmica programada de metanol (RTP CH_3OH) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La conversión de AL se realiza en un reactor semi-batch discontinuo asegurando régimen cinético a distintas temperaturas de reacción y una presión de 50 bar de H_2 . El reactor fue cargado con $0.4785 \text{ mol L}^{-1}$ de AL, 80 mL de 1,4-dioxano y 250 mg del catalizador. La reacción se lleva a cabo por 5 h y se sigue con alícuotas colectadas y cuantificadas por cromatografía gaseosa. La mayor conversión de AL se consigue sobre las perovskitas de Co parcialmente sustituidos con Ag en su forma reducida, lo que indica que la fase de Co° metálico es más activa que el cobalto oxidado presente en las perovskitas calcinadas. Además, la fase de Co° metálico de la perovskita reducida es más activa que la fase nitruro de cobalto ($\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y cobalto metálico soportado ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) por la mayor presencia de cobalto metálico en superficie altamente disperso.

ABSTRACT

This doctoral thesis describes the synthesis and characterization of catalysts of: i) Co in a perovskite type structure partially substituted with Ag; ii) Co and Mo nitrides supported on Al_2O_3 . The catalytic activity of the catalysts is evaluated in the conversion of levulinic acid (LA) towards products with higher added value. The catalysts were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS) techniques, adsorption-desorption isotherms of N_2 at -196°C , thermal programmed desorption of ammonia (TPD NH_3), X-ray diffraction (XRD), thermal programmed reduction (TPR H_2), thermal programmed desorption of CO_2 (TPD CO_2), chemisorption of $\text{H}_2(\text{g})$, thermal programmed reaction of methanol (TPR CH_3OH) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The conversion of LA is carried out in a discontinuous semi-batch reactor, ensuring a kinetic regime at different reaction temperatures and a pressure of 50 bar of H_2 . The reactor was loaded with $0.4785 \text{ mol L}^{-1}$ of LA, 80 mL of 1,4-dioxane and 250 mg of the catalyst. The reaction is carried out for 5 h and is followed with aliquots collected and quantified by GC. The highest LA conversion is achieved on partially Ag-substituted Co perovskites in its reduced form, indicating that the metallic Co° phase is more active than the oxidized cobalt present in calcined perovskites. In addition, the metallic Co° phase of the reduced perovskite is more active than the cobalt nitride phase ($\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$) and supported metallic cobalt ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) due to the greater presence of highly dispersed metallic cobalt on the surface.

PRIMER CAPITULO: INTRODUCCIÓN.



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Biomasa

Uno de los mayores desafíos de cara al siglo XXI es la transición desde una economía basada en combustibles fósiles a una basada en recursos renovables, con claros beneficios económicos, sociales y medioambientales. Entre estos beneficios se encuentra la reducción de la huella de carbono de combustibles líquidos y de diversos productos químicos, así como un aumento en la rentabilidad de la economía agrícola, sustitución de productos existentes por alternativas más seguras y que tengan un menor impacto medioambiental como los polímeros biodegradables y biocompatibles, entre otros [1, 2]. La biomasa puede ser utilizada como una fuente alternativa para la producción de combustibles y productos químicos, así se daría uso a remanentes de la actividad agrícola, que incluyen los provenientes del trigo, caña de azúcar, de la mazorca y la coronta del maíz, así como también de la producción de madera, como astillas y pellets [3, 4]. Es por esto por lo que la transformación de biomasa residual en moléculas plataforma ha recibido gran atención. Mediante la conversión catalítica de la biomasa se puede obtener una serie de moléculas plataforma que se muestran en la Figura 1 con una gran versatilidad de aplicaciones y capacidad de sustituir a productos de origen fósil, entre los cuales se puede destacar el glicerol, los 1,4-diácidos, el ácido glutámico, el ácido aspártico, el ácido itactónico y el ácido levulínico, entre otros [5, 6].

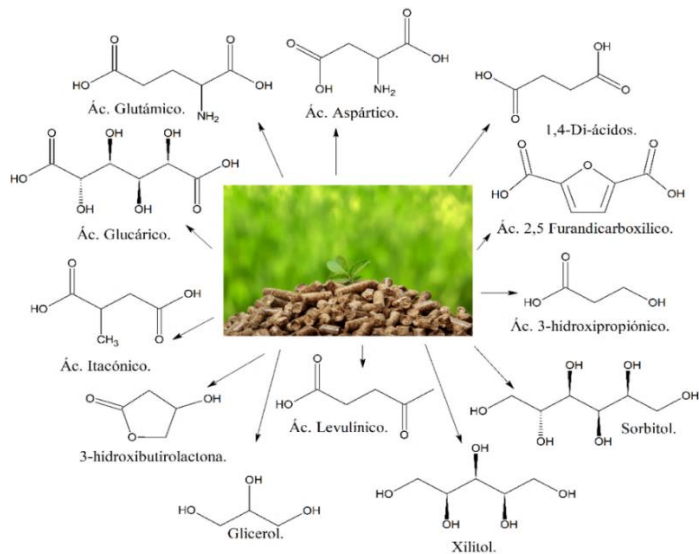
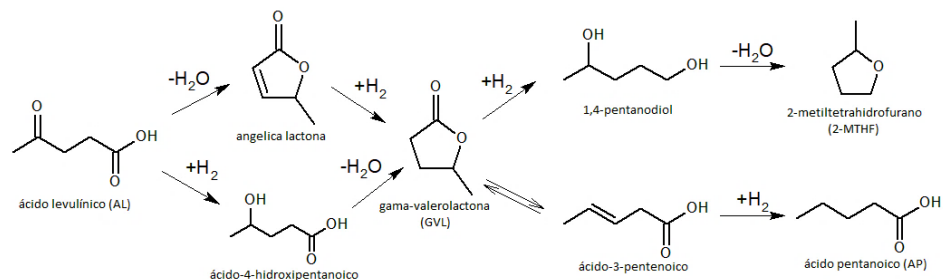


Figura 1. Moléculas plataforma obtenidas de la biomasa.

1.2 Ácido levulínico

El ácido levulínico (AL) se puede producir de manera rentable y con elevado rendimiento a partir de la biomasa que proviene principalmente de la hidrólisis del azúcar [7]. Debido a su bajo costo puede ser utilizado como “molécula plataforma” para la producción de compuestos que tienen un mayor valor agregado [1, 8]. El AL y sus derivados han encontrado una amplia variedad de usos en diversas áreas, tales como aditivos para combustibles, fragancias, solventes, productos farmacéuticos y plastificantes [1, 9]. El AL contiene un grupo cetona y un ácido carboxílico en su estructura, estos dos grupos son importantes para la producción de una amplia variedad de productos químicos, tales como ésteres de levulinato, γ -valerolactona (GVL), ácido acrílico, 1,4-pentanodiol, angelica lactona, 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) y δ -ácido aminolevulinico (DALA) [1, 6]. Entre las

reacciones más importantes del AL, una de las más estudiadas corresponde a la conversión hacia GVL [10, 11]. Las aplicaciones de la GVL van desde aditivo para combustibles hasta disolvente, además de que puede ser convertida hacia otros productos de gran interés industrial, como el ácido pentenoico, el 1,4-pentanodiol y el MTHF utilizados como aditivos para combustibles, producción de poliésteres, aditivos en alimentos y en productos de aseo personal [1, 5]. Algunas de las rutas de conversión del AL hacia químicos con mayor valor agregado por reacciones de hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis se muestran en el Esquema 1 [12]. Los catalizadores que se han reportado en bibliografía para la reacción de hidrogenación de AL, presentan características bifuncionales, los sitios ácidos favorecen la etapa de deshidratación y los sitios metálicos favorecen la etapa de hidrogenación [12, 13]. Metales nobles soportados han sido propuestos como catalizadores eficientes para la hidrogenación de AL hacia GVL. Upare y col. [10] han reportado la hidrogenación de AL en catalizadores de Ru, Pt y Pd soportados en carbón activado, obteniendo una alta conversión y selectividad hacia la GVL. También Zhi-Pei Yan y col. [11] reportaron el uso de catalizadores de Ru soportados en carbón activado para la hidrogenación de AL encontrando una velocidad de reacción y selectividad más elevada que las de catalizadores de Pd/C, níquel Raney y Urushibara níquel. Sin embargo, debido a la escasez y alto precio de los metales nobles, el desafío de encontrar catalizadores de menor precio y selectivos que compitan con los tradicionales basados en metales nobles mantiene el interés de los investigadores en buscar otras alternativas.



Esquema 1. Rutas de hidrogenación de AL [12].

La mayor parte de la investigación sobre el tema ha centrado su atención en las primeras reacciones de la hidrogenación del AL hasta obtener GVL. Esta molécula presenta una elevada estabilidad, por lo cual la reacción de conversión de AL presenta baja selectividad hacia productos hidrogenados posterior a la GVL tales como ácido pentenoico, 1,4-pentanodiol y MTHF, utilizados como aditivos para combustibles, producción de poliésteres, aditivos en alimentos, productos de aseo personal, productos farmacológicos [1, 5]. Debido al elevado valor comercial de estos productos más hidrogenados, es un gran desafío encontrar catalizadores que sean activos y selectivos a la apertura del anillo de la GVL.

1.3 Perovskitas

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskitas de metales de transición, ofrecen una alternativa atractiva como reemplazo a los tradicionales catalizadores de metales nobles ya que ellos pueden presentar elevada actividad, alta estabilidad térmica y bajo costo [14]. La perovskita es un mineral de fórmula $CaTiO_3$, descubierta por Gustav Rose en 1839. La estructura que adopta este

mineral también la consigue un amplio número de compuestos, los que reciben el nombre genérico de estructura tipo perovskita. Las perovskitas tienen fórmula general ABX_3 , y su distribución espacial se muestra en la Figura 2, donde A y B son cationes de diferente radio iónico y diferente coordinación en relación a X, que por lo general es oxígeno [15].

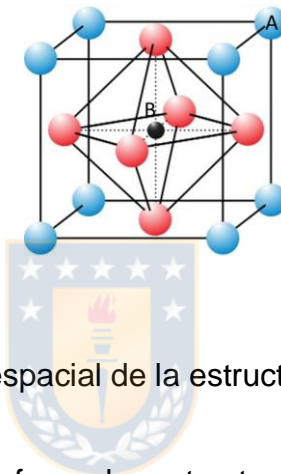


Figura 2. Distribución espacial de la estructura tipo perovskita ABO_3 .

Una de las ventajas que ofrece la estructura tipo perovskita es que sus propiedades fisicoquímicas pueden ser modificadas para generar una amplia variedad de catalizadores en los cuales se puede variar la composición de A y de B [14, 15]. Debido a la complejidad de esta estructura, a menudo contienen iones de valencia mixta y estequiometría variable, y se puede encontrar un determinado metal de transición con estados de oxidación múltiples y por lo tanto distintos tipos de sitios activos para alguna reacción específica [15, 16]. En particular las estructuras tipo perovskita basadas en lantano han sido ampliamente utilizadas, donde las vacancias generadas por los oxígenos superficiales actúan como centros catalíticos para reacciones de oxidación e hidrogenación. Se ha

reportado que la perovskita LaCoO_3 es activa para la reacción de hidrogenación de etileno, síntesis de Fisher-Tropsch y síntesis de alcoholes [14, 17, 18]. La sustitución parcial en el sitio A puede afectar fuertemente la actividad catalítica debido a la estabilización de estados de oxidación inusuales del componente B y a la formación simultánea de defectos estructurales, los cuales son responsables de la actividad catalítica y la movilidad del oxígeno en la red cristalina. Niu y col. [18] han reportado que una sustitución parcial en el sitio A con iones de distinto estado de oxidación (La^{3+} por Sr^{2+}) produce deformación en la estructura que modifica la cantidad de oxígeno de la red. Dependiendo de la naturaleza del ion metálico en el sitio B (Mn^{3+} o Co^{3+}), se modifican también las propiedades redox por formación de pares redox, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ y $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. También, Kucharczyk y col. [19] reportaron para la reacción de oxidación de CH_4 y CO , que una sustitución parcial del lantano (La^{+3}) por plata (Ag^{+1}) en la perovskita LaMnO_3 aumenta la actividad catalítica. Debido a la elevada estabilidad estructural de las perovskitas de lantano, se han utilizado ampliamente en reacciones de hidrogenación como precursores de catalizadores con un elevado rendimiento catalítico debido a la formación de nanopartículas metálicas [20, 21]. En este sentido, Ao y col. [22] reportan para la reacción de Fischer-Tropsch catalizadores de cobalto altamente dispersos a partir de perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4) usados como precursores. Para $x \leq 0.1$, una estructura romboédrica estable conduce a Co^0 metálico activo bien disperso mientras que para $x \geq 0.2$ la estructura del catalizador cambia gradualmente, de romboédrica

a una estructura cúbica menos estable, lo que lleva a la sinterización del Co metálico obtenido.

1.4 Nitruros

Los nitruros de metales de transición, de fórmula general M_xN_y son compuestos en los que se incorpora nitrógeno en los sitios intersticiales de la estructura metálica, y presentan potencial como catalizadores debido a sus propiedades físicas y químicas similares a los metales del grupo del platino [23, 24]. Dado que el tamaño del átomo de nitrógeno es pequeño (0.065 nm), cumple la regla de Hägg, es decir, la relación del radio del no metal a la del metal sea inferior a 0.59. Esta condición permite la formación de estructuras típicas simples, como se muestra en la Figura 3.

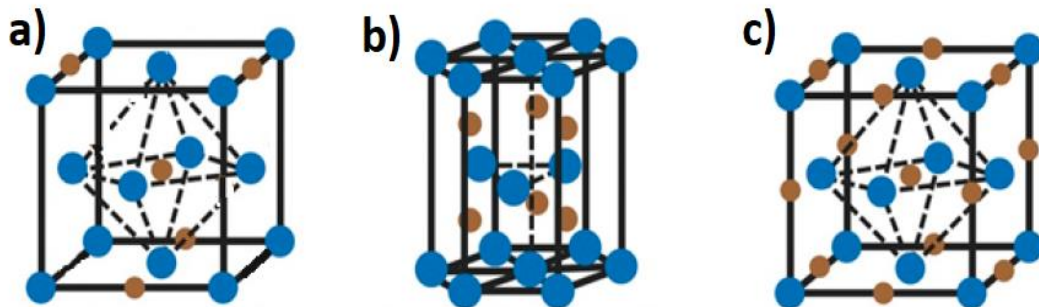


Figura 3. (a) bcc: TiN, ZrN, HfN, VN, CrN; (b) hcp: Mo₂N, W₂N; (c) fcc: MoN, TaN [25].

Los nitruros metálicos han mostrado ser estables y activos en reacciones de hidrogenación (HDO) e hidrogenación de una amplia variedad de

compuestos. Wyvratt y col. [26] reportaron que la elevada actividad del nitruro de molibdeno (Mo_2N) en la hidrogenación de crotonaldehído es atribuida a que el Mo_2N es capaz de almacenar hidrógeno en sitios intersticiales y activos en la reacción de hidrogenación. Por otro lado, Monnier y col. [27] reportaron una elevada actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de ácido oleico y aceite de canola de nitruro de tungsteno (WN), nitruro de molibdeno (Mo_2N) y nitruro de vanadio (VN). Además del molibdeno, el nitruro de cobalto también ha sido estudiado en reacciones de hidrogenación. En este sentido, CoN_x soportado en nanotubos de carbono en la hidrogenación de nitrobenceno y el acoplamiento hidrogenado de nitrobenceno con benzaldehído fue estudiado por Zhang y col. [28]. Algunas pruebas catalíticas verificaron que la actividad catalítica se atribuye a las entidades CoN_x y que la actividad se relaciona principalmente a los complejos de quelato de cobalto unidos a los átomos de nitrógeno de la red de grafeno. La metanación de CO y CO_2 ha sido estudiada por Li y col. [29] usando $\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De acuerdo con la caracterización, el nitruro de cobalto favorece interacciones más fuertes con el soporte, mejorando así la dispersión de las nanopartículas y también su resistencia a la coquización y sinterización del metal después de 250 h de reacción. Concluyen además que los átomos de nitrógeno mejoran la adsorción de los reactivos debido a su basicidad, lo que produce un mejor rendimiento catalítico que los catalizadores soportados de Co metálico. Los mejores resultados se relacionan con una dispersión uniforme del metal y la mayor interacción entre el metal y el soporte.

Lo discutido anteriormente indica que una estructura definida, tal como una estructura tipo perovskita y una fase nitruro de un metal de transición pueden presentar una mejor actividad catalítica debido una mayor cantidad de sitios activos y a las propiedades ácido-base del catalizador y también conseguir una mayor estabilidad y tiempo de vida útil.

En esta tesis se propuso estudiar la reacción de conversión catalítica selectiva de ácido levulínico hacia GVL y posterior hidrogenación de la GVL hacia productos más hidrogenados utilizando catalizadores de: i) cobalto en una estructura tipo perovskita, y en una fase nitruro soportada; ii) molibdeno en una fase de nitruro soportada.



SEGUNDO CAPITULO: HIPOTESIS Y OBJETIVOS.



2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

- La composición química (Co y Mo) y estructura cristalina (tipo perovskita o nitruro) del catalizador permitirá modificar su comportamiento catalítico en la conversión de ácido levulínico (AL).
- La capacidad del metal de transición (Co y Mo) de activar el enlace carbonilo determinará la capacidad de romper el anillo de la γ -valerolactona (GVL).
- La selectividad en la reacción de conversión de ácido levulínico (AL) estará determinada por el tipo de estructura en superficie y propiedades ácido-base del catalizador.

2.2 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar catalizadores heterogéneos de Co y Mo de tipo nitruro y estructura tipo perovskita para ser utilizados como catalizadores en la reacción de conversión de ácido levulínico (AL) hacia productos más hidrogenados que la GVL.

2.3 Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores del tipo nitruros de Mo y Co (Mo_2N y Co_4N) y una cobaltita de lantano parcialmente sustituida con plata (Ag) con estructura tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$; $x=0, 0.05, 0.10, 0.20$).

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de catalizadores del tipo nitruros de Mo y Co (Mo_2N y Co_4N) y una cobaltita de lantano parcialmente sustituida con plata (Ag) con estructura tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$; $x=0, 0.05, 0.10, 0.20$).
- Evaluar la actividad catalítica de catalizadores del tipo nitruros de Mo y Co (Mo_2N y Co_4N) y una cobaltita de lantano parcialmente sustituida con plata (Ag) con estructura tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$; $x=0, 0.05, 0.10, 0.20$).
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas del catalizador con la actividad catalítica y selectividad en la conversión de ácido levulínico.



TERCER CAPITULO: METODOLOGÍA.



3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de los catalizadores

3.1.1 *Síntesis de catalizadores oxidados. $LaCoO_3$ y $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ ($x_{Ag}=0.05, 0.10, 0.20$)*

La síntesis de la perovskita pura ($LaCoO_3$) y de las sustituidas $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ ($x_{Ag}=0.05, 0.10, 0.20$) fue llevada a cabo mediante el método citrato. Cantidades estequiométricas de disoluciones de los nitratos de los metales correspondientes fueron adicionados a una disolución acuosa de ácido cítrico. La disolución resultante fue agitada durante 15 min a temperatura ambiente y luego evaporado lentamente a 60°C a vacío en un rotavapor hasta la formación de gel. El gel fue secado en una estufa a vacío a 100°C por 1h mantenido a 150°C por 13h y el sólido resultante calcinado a 700°C por 8h a una velocidad de calentamiento de 1°C min⁻¹.

3.1.2 *Síntesis de catalizadores reducidos. $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ ($x_{Ag}=0.05, 0.10, 0.20$) sustituidos*

Los materiales obtenidos en la sección 3.1.1 se someten a un proceso de reducción en H₂ por 2h a 500°C (temperatura obtenida del RTP H₂) y posteriormente pasivados bajo flujo de una mezcla de 5%O₂/N₂ 5 mL min⁻¹ a la temperatura del baño N_{2(l)}/alcohol isopropílico, para obtener los catalizadores $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ ($x_{Ag}=0.05, 0.10, 0.20$).

3.1.3 Síntesis de nitruros soportados. $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para la síntesis de los nitruros soportados se utilizó la síntesis por impregnación húmeda de las sales respectivas de cada metal en el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). El soporte impregnado se secó en estufa por 12 h y se calcinó a 500°C por 6 h para formar el óxido respectivo. La conversión de los óxidos a nitruros se realizó en un flujo de NH_3 puro calentado hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 1°C min^{-1} y mantenido por 2h. Luego la temperatura fue aumentada hasta 700°C por 5h y posterior al tratamiento térmico para formar las fases de nitruros, los materiales fueron pasivados de acuerdo con lo descrito en la sección 3.1.2.

Tabla 1. Materiales sintetizados.

Material	Denominación
LaCoO_3 calcinada	$x_{\text{Ag}} = 0.00$
$\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{CoO}_3$ calcinada	$x_{\text{Ag}} = 0.05$
$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{CoO}_3$ calcinada	$x_{\text{Ag}} = 0.10$
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_3$ calcinada	$x_{\text{Ag}} = 0.20$
LaCoO_3 reducida	$x_{\text{Ag}} = 0.00$
$\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{CoO}_3$ reducida	$x_{\text{Ag}} = 0.05$
$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{CoO}_3$ reducida	$x_{\text{Ag}} = 0.10$
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_3$ reducida	$x_{\text{Ag}} = 0.20$
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxidado	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nitrado	$\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxidado	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nitrado	$\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Análisis elemental (AAS)

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

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

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

3.2.3 Adsorción - desorción de N₂ a -196°C

La determinación de la superficie específica se realizó por medio de la adsorción física de nitrógeno a -196°C. Se utilizó un equipo Micromeritics Geminis 2370. Antes de efectuar el análisis la muestra es sometida a un tratamiento de desgasificación, necesaria para limpiar la superficie del sólido. Para esto se hace pasar una corriente de N₂ a través de la muestra calentada a 120°C durante 1 h. El equipo consta de dos tubos, uno de los cuales contiene la muestra y el otro se utiliza como referencia. Ambos tubos se llenan con N₂ a temperatura y presión ambiente, luego son enfriados a la temperatura de evaporación del nitrógeno líquido (-196°C). Producto de la adsorción de nitrógeno en la superficie de la muestra se genera una diferencia de presión respecto al tubo de referencia, la cual es registrada por el equipo. El mismo equipo compensa la diferencia de presión haciendo ingresar más N₂ al tubo que contiene la muestra. Dado un tiempo se genera una nueva diferencia de presión, que el equipo vuelve a compensar, permitiendo obtener los cambios de presión y el volumen de N₂ absorbido. Con estos datos experimentales y utilizando la ecuación linealizada del modelo de adsorción desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [30], de acuerdo a la Ecuación 1.

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

Donde P°= presión de saturación del nitrógeno líquido a 77K, que corresponde a 760 mmHg, P= presión experimental de equilibrio del gas adsorbido en mmHg,

X=medida experimental de la cantidad adsorbida para una masa dada a una presión de equilibrio (molec. N₂ g⁻¹), X_m= capacidad de la monocapa (molec. N₂ g⁻¹) y C= constante que relaciona el calor de adsorción del gas ($\Delta_{ads}H$) con el calor de licuefacción del gas ($\Delta_{liq}H$), $C \approx e^{-(\Delta_{ads}H - \Delta_{liq}H)/RT}$

Conocida la capacidad de la monocapa, la superficie específica del sólido es posible obtener la superficie específica S_{BET} de acuerdo con la Ecuación 2.

$$S_g = X_m * N_A * \sigma N_2 * 10^{-20} \quad (2)$$

Donde σN_2 = sección transversal e la molécula de nitrógeno (\AA^2).

3.2.4 Quimisorción de H₂

El análisis de quimisorción permite conocer la superficie metálica, la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas. Los análisis se realizaron con una masa de muestra de aproximadamente 500 mg, la que fue previamente secada por 12 h a 110°C, dispuesta en un reactor de cuarzo. El análisis se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2020, mediante el método de la doble isoterma. En la primera isoterma el catalizador adsorbe gas de forma física y química, y en la segunda isoterma solo adsorbe de forma física, lo que permite por una simple diferencia obtener la cantidad de gas quimisorbido. En el equipo se realiza previamente una reducción *in-situ* de la muestra a la temperatura determinada por los análisis de RTP H₂ por 4 h bajo flujo de H₂ de 60 mL min⁻¹ a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, luego se desgacificó realizando un vacío a la temperatura de reducción, posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente.

Los datos recolectados por el equipo son cantidad de gas adsorbido ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ catalizador) en función de la presión del gas (mmHg). Para la obtención de la cantidad de H_2 quimisorbido se utilizó la técnica volumétrica y el modelo de Langmuir para la obtención de la dispersión metálica, y la superficie metálica y el diámetro medio (d_m) de las partículas del metal, utilizando el modelo de partícula cúbica.

3.2.5 Reducción térmica programada (RTP H_2)

La reducibilidad de los materiales se determina empleando la técnica RTP. Esta técnica consiste en el calentamiento controlado de la muestra en un flujo gaseoso reductor. Las medidas experimentales se realizan en un equipo comercial Micromeritics DTP/RTP 2900 utilizando 50 mg del material. El proceso convencional para realizar un RTP es hacer pasar un flujo de 50 mL min^{-1} de Ar a la muestra, incrementando la temperatura a 120°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, la que se mantiene durante 30 min para completar el proceso de secado y posteriormente enfriar hasta temperatura ambiente. Luego la muestra es calentada a una velocidad $10^\circ\text{C min}^{-1}$ mientras se hace pasar un flujo gaseoso reductor de 50 mL min^{-1} formado por hidrógeno diluido en un gas inerte (5% H_2/Ar) hasta 800°C . La diferencia entre la concentración del gas que entra y sale es medido en un detector de conductividad térmica (TCD) que tiene una corriente de filamento de 50 mA. Una trampa de alcohol isopropílico en nitrógeno retiene el agua formada durante la reducción evitando interferencia en el análisis. Para la determinación de los moles consumidos de H_2 se utilizó la

información del ajuste lineal obtenido en la curva de calibración realizada con un patrón de CoO.

3.2.6 Desorción térmica programada de NH₃ (DTP NH₃)

Esta técnica consiste en la adsorción de NH₃ en sitios ácidos, el que por un posterior aumento de la temperatura se desorbe dando a conocer la existencia de sitios ácidos en una muestra y que fuerza presentan dependiendo de la temperatura a la cual desorden, en un modo programado. Para ello se empleó un equipo 3FLEX MULTIPORT y un equipo masa para poder diferenciar el NH₃ adsorbido de otros posibles gases que desorben. Primero a la muestra se le hizo pasar N₂ con un flujo 60 cm³ min⁻¹ a 350°C por 30 min, luego se hace pasar He con un flujo de 50 cm³ min⁻¹ a 100°C por 1 min para limpiar la superficie, se hace pasar NH₃ con un flujo de 30 cm³ min⁻¹ a 100°C por 15 min para saturar la superficie con el gas. Posterior a la saturación la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente y una vez recuperada la línea base se aumenta la temperatura a 800°C con una rampa de 10°C min⁻¹. El gas desorbido es recolectado y analizado por el equipo y pasado por un detector masa para poder cuantificar el amoniaco desorbido y separar de otros posibles gases.

3.2.7 Desorción térmica programada de CO₂ (DTP CO₂)

El principio del DTP CO₂ es muy similar al del DTP NH₃ solo que ahora el CO₂ al ser una molécula levemente ácida su adsorción en la superficie de la muestra se hará sobre los sitios básicos. Para ello se empleó un equipo 3FLEX MULTIPORT

y un equipo masa para poder diferenciar el CO₂ adsorbido de otros posibles gases que desorben. Primero a la muestra se le hace pasar He con un flujo 50 cm³ min⁻¹ a 350°C por 30 min, luego se hace pasar He con un flujo de 50 cm³ min⁻¹ a 100°C por 1 min para limpiar la superficie. Se hace pasar CO₂ con un flujo de 50 cm³ min⁻¹ a 100°C por 30 min para saturar la superficie con el gas. Posterior a la saturación la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente y una vez recuperada la línea base se aumenta la temperatura a 950°C con una rampa de 10°C min⁻¹. El gas desorbido es recolectado y analizado por el equipo pasando por un detector masa para poder cuantificar el CO₂ desorbido y separar de otros posibles gases.



3.2.8 *Reacción a temperatura programada de metanol (RTP CH₃OH)*

Esta técnica se basa en la reacción del metanol con distintos tipos de sitios activos en un determinado rango de temperatura. Dependiendo del producto obtenido se puede clasificar el sitio como ácido, básico o redox. En los sitios ácidos se produce formación de dimetiléter (CH₃OCH₃, DME), en los sitios básicos dióxido y monóxido de carbono (CO₂ y CO), y en los sitios redox formación de formaldehído (CH₂O) [31, 32]. Una cantidad de aproximadamente 50 mg de muestra, fueron pre-tratados bajo un flujo de helio (50 mL min⁻¹) hasta 300°C con una rampa de 10°C min⁻¹, por 1 h. Para la adsorción de metanol en la superficie, se saturó con metanol (Merck) con un flujo de He a un flujo de 60 mL min⁻¹ a temperatura ambiente por 0.5 h. Posteriormente se realizó una purga con un He hasta estabilización de la línea base, para luego iniciar la reacción a

temperatura programada. Los productos de la reacción se analizaron por un espectrofotómetro de masa acoplado al equipo, siguiendo los siguientes fragmentos $m/z=2$ (H_2), 16 (CH_4), 28 (CO), 29 (CH_2O), 31 (CH_3OH), 44 (CO_2) y 45 (DME). También se siguen otros fragmentos secundarios para verificar la presencia de formaldehído $m/z=30$ (CH_2O), el cual por lo general es de menor intensidad que $m/z=29$ (CHO^+). De forma cuantitativa se compara la cantidad de sitios de los catalizadores en función de la intensidad del pico y su área relativa mediante el cálculo de una razón en función del área menor (ecuación 3), y la fuerza de los sitios según la temperatura a la que aparecen.

$$razon\ sitios\ basicos = \frac{\text{área bajo la curva muestra}}{\text{área bajo la curva menor de las muestras}} \quad (3)$$

3.2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

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

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

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

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

3.3 Actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de conversión de AL. Las medidas se llevaron a cabo en un reactor reactor semi-batch discontinuo asegurando régimen cinético equipado con controlador de temperatura y agitador mecánico que se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Reactor donde se realiza la evaluación catalítica.

Para la prueba catalítica de las perovskitas calcinadas, reducidas y de los nitruros se utilizan 250 mg de catalizador en 4.00 mL de ácido levulínico, 80 mL de 1,4-dioxano como solvente y 700 μL de hexadecano como estándar interno a 50 bar de H_2 y distintas temperaturas de reacción. El sistema dentro del reactor es calentado en atmosfera inerte y una vez alcanzada la temperatura de reacción se procede a agregar el H_2 . Para el caso de las perovskitas reducidas las muestras se reducen previamente en un flujo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL min^{-1} en una rampa de calentamiento de 5°C min^{-1} hasta la temperatura de interés (500°C) manteniéndolo isotérmico por 2 h. El material es enfriado en un flujo de $\text{N}_2(\text{g})$ con el fin de eliminar el hidrógeno adsorbido en la superficie y evitar una reacción

violenta con el aire. Para seguir el avance de la reacción se recolectan muestras periódicas tomadas desde el medio de reacción, que posteriormente son inyectadas en un cromatógrafo de gases Clarus® 400 Perkin Elmer provisto de un detector de ionización de llama (FID). Los productos son separados a través de una columna capilar CP-Sil 5 Agilent, 30 m × 0.53 mm × 1.0 µm film thickness, usando H₂ (g) como fase móvil. Para evaluar la estabilidad en el medio de reacción, el catalizador es recuperado después de la reacción por filtración, luego es lavado con dioxano, el disolvente de la reacción, secado a 120°C por toda la noche y es reutilizado sin un proceso de activación intermedio.

Para conocer la actividad catalítica del catalizador, la rapidez inicial se calculó utilizando la conversión total de ácido levulínico a partir de la pendiente inicial de conversión como una función del tiempo (ecuación 5)

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

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

$$r_0' = \frac{r_0}{\text{razón } Co_{\text{sup}}} \quad (6)$$

Donde la razón Co_{sup} es la razón superficial de cobalto determinado por XPS en antes de la reacción.

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

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

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

Donde X_i es el porcentaje de formación del producto principal y X_t es la conversión de ácido levulínico. La frecuencia del número de recambio (TOF min^{-1}) se calcula de acuerdo a la ecuación 9 [33].

$$\text{TOF} = \frac{r_0}{D} \quad (9)$$

Dónde: r_0 es la rapidez inicial en unidades de moléculas de AL convertidos por átomos $\text{Co}^{-1} \text{s}^{-1}$ y D es la dispersión metálica obtenida mediante quimisorción de H_2 . La data cinética obtenida se ajustó a un modelo de pseudo primer orden de reacción [34-36] y para calcular las pseudo constantes de rapidez se utilizaron los 5 primeros puntos de la curva y la energía de activación aparente de acuerdo con la ecuación 10.

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A) \quad (10)$$

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

CUARTO CAPITULO: RESULTADOS Y DISCUSION.



4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Catalizadores oxidados. LaCoO_3 puro y $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$ calcinados ($x_{\text{Ag}} = 0.05, 0.10, 0.20$) sustituido.

4.1.1 Análisis elemental

El análisis elemental de las perovskitas calcinadas se muestra en la Tabla 2, y en paréntesis se indica el valor nominal. Los valores similares indican reproducibilidad del método de síntesis.

Tabla 2. Composición, tamaño cristal y superficie específica para perovskitas oxidadas.

Perovskita	Co* (%)	Ag* (%)	d_{hkl}	d_{hkl} Ag	S_{BET}
			LaCoO_3 nm	nm	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
LaCoO_3	21.3 (24.0)	-	38	-	5
$\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{CoO}_3$	19.9 (24.1)	1.2 (2.2)	47	n.d	4
$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{CoO}_3$	21.2 (24.3)	3.3 (4.5)	42	91	6
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_3$	21.3 (24.6)	7.0 (9.0)	38	73	5

* nominal entre paréntesis; n.d. no detectado

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 5 se muestran los difractogramas de las perovskitas calcinadas a 700°C . Los perfiles de difracción fueron comparados con los patrones de las

estructuras de LaCoO_3 romboédrico (JCPDS-ICDD, 84-0848), óxido de plata cúbico (JCPDS-ICDD, 41-1104) y plata cúbica (JCPDS-ICDD, 04-0783). Los valores de 2θ observados son característicos de una estructura romboédrica ($2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 41^\circ, 47^\circ$ y 59°) [37-39] y confirman que se obtiene la estructura después del proceso de calcinación a 700°C . La asignación de prácticamente todos los picos de difracción indica una estructura pura, y que la sustitución de pequeñas cantidades de La^{3+} por Ag^+ no genera alteraciones en la estructura cristalográfica de LaCoO_3 . La elevada estabilidad de la estructura consigue que la sustitución parcial con elementos metálicos de diferentes tamaños y estados de oxidación permite mantener la estructura cristalina romboédrica [22]. Las señales de difracción a $2\theta = 38^\circ$ y 44° para las perovskitas con $x_{\text{Ag}} = 0.10$ y 0.20 se asocian a la presencia de Ag^0 [19], indicando que para esos contenidos, una fracción de la plata es distribuido en la estructura LaCoO_3 y otra fracción segregaría como plata metálica [19, 22]. Este comportamiento es confirmado por el trabajo previamente reportado por Chen y col. [37]. Estos resultados confirmarían que la sustitución con plata fue más eficiente para $x_{\text{Ag}} = 0.05$ ya que no se observaron fases segregadas de plata. La presencia de Ag^0 en lugar de Ag_2O en las perovskitas calcinadas se puede atribuir a la descomposición de Ag_2O para dar paso a la formación de Ag^0 . Yfanti y col. [40] reporta que el CO formado durante el proceso de calcinación favorece la reducción de los óxidos presentes en la estructura, Ag_2O a Ag^0 . El tamaño de dominio de cristal calculado con la ecuación de Scherrer y para LaCoO_3 romboédrico ($2\theta = 33^\circ$) y Ag^0 ($2\theta = 38^\circ$) se muestran en

la Tabla 2. No se observa una tendencia clara del tamaño del dominio de cristal de LaCoO_3 con el contenido de plata, sin embargo, para las perovskitas sustituidas, se observa para Ag^0 una disminución en el tamaño de dominio de cristal con la sustitución [39].

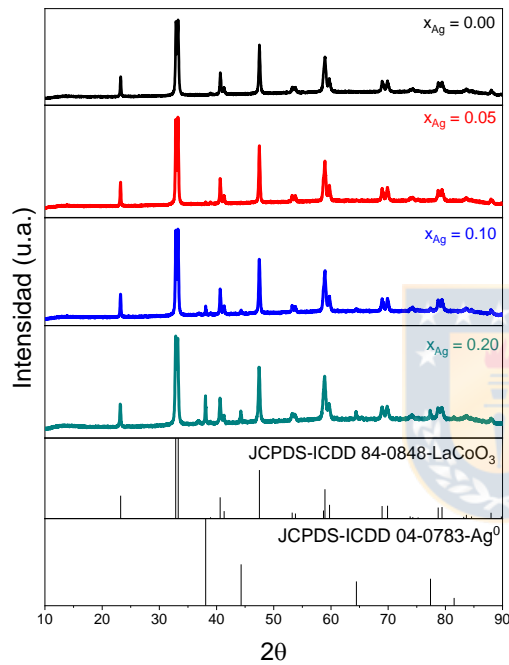


Figura 5. Difractogramas de perovskitas calcinadas.

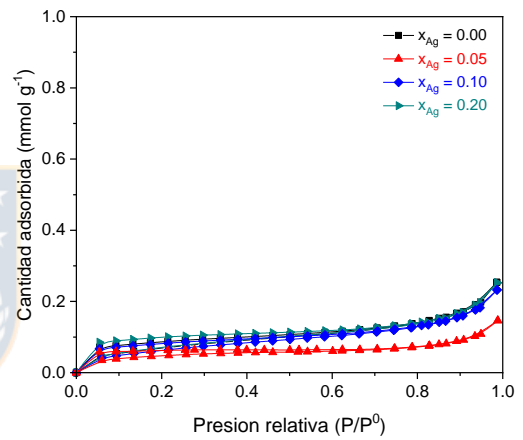


Figura 6. Isothermas N_2 -196°C perovskitas calcinadas.

4.1.3 Adsorción-desorción de $N_2(g)$ a $-196^\circ C$

En la Figura 6 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ para las perovskitas calcinadas y en la Tabla 2 los resultados de superficie específica para cada uno de los materiales sintetizados. En línea con lo reportado para este tipo de materiales [22, 39], los resultados indican materiales no porosos sin un efecto apreciable de la sustitución con plata atribuido principalmente a la elevada temperatura de calcinación utilizada.

4.1.4 Reducción térmica programada de H_2 (RTP H_2)

En la Figura 7 se muestran los perfiles de RTP para las perovskitas calcinadas a $700^\circ C$ donde se observan dos señales de reducción bien definidas con un ligero desplazamiento hacia menores temperaturas con el aumento en la sustitución con plata. La señal a menor temperatura ha sido asignada al proceso de reducción del Co^{3+} a Co^{2+} y la señal a mayor temperatura al proceso de reducción del Co^{2+} a Co^0 [41, 42]. Para $LaCoO_3$, la primera señal de reducción está centrada a $400^\circ C$ y la segunda y más intensa señal centrada a $575^\circ C$ indicando un proceso de reducción en dos etapas [41-43]. Para el caso de $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ sustituido ($x_{Ag} = 0.05, 0.10, 0.20$) la señal de reducción atribuida al proceso de reducción de Co^{3+} a Co^{2+} es desplazada a temperaturas menores con el aumento en la sustitución con plata lo que indica un efecto cooperativo de la plata en la reducción del cobalto. Chen [37] reporta el mismo comportamiento para la primera señal de reducción donde la incorporación de Ag^+ mejora la reducibilidad,

y que la fuerte interacción entre las fases segregadas de plata con LaCoO_3 debilitan el enlace Co-O disminuyendo la temperatura de reducción del cobalto [44]. El consumo de H_2 de ambas señales de reducción se estimó a partir del área bajo la curva asumiendo una distribución gaussiana y los resultados se muestra en la Tabla 3. La primera señal, asignada a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} aumenta con la sustitución con plata y la segunda señal, asignada a la reducción de Co^{2+} a Co^0 se mantiene constante. Este comportamiento puede ser atribuido a un incremento de las especies Co^{3+} en la estructura con el contenido de plata.

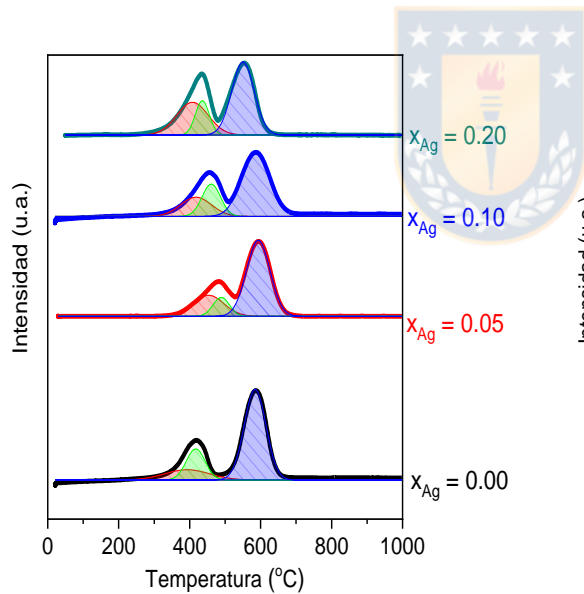


Figura 7. Perfil de RTP H_2 perovskitas calcinadas.

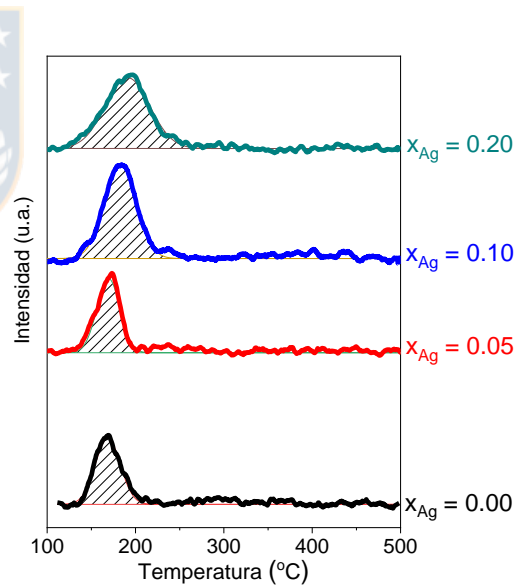


Figura 8. Perfil de RTP CH_3OH perovskitas calcinadas.

Tabla 3. Consumo de H₂ y razón de sitios básicos perovskitas calcinadas.

Perovskita	Consumo H ₂ μmol g ⁻¹ x10 ³		Razón sitios básicos*
	1 ^{er} peak	2 ^{do} peak	
LaCoO ₃	2.3	4.7	---
La _{0.95} Ag _{0.05} CoO ₃	2.4	4.1	1.0
La _{0.9} Ag _{0.1} CoO ₃	2.7	3.9	1.2
La _{0.8} Ag _{0.2} CoO ₃	3.4	3.9	1.4

*Se calculo comparando con la perovskita sin sustituir

4.1.5 Reacción térmica programada de metanol (RTP CH₃OH)

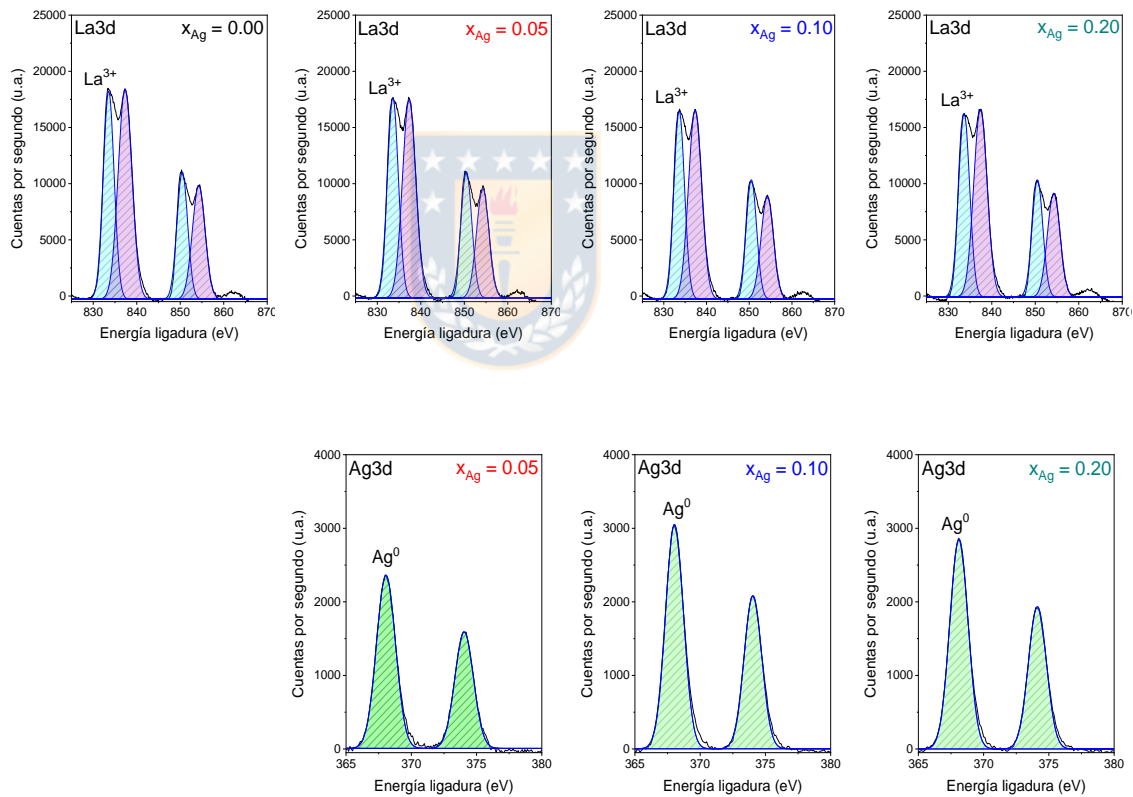
Los resultados de RTP CH₃OH para las perovskitas calcinadas se muestran en la Figura 8. En esta técnica, los productos obtenidos de la reacción son asociados a la presencia de un tipo determinado de sitio activo en el material. Así, la formación de dimetiléter se asocia a sitios ácidos, monóxido y dióxido de carbono a sitios básicos, y formaldehído se forman sobre sitios redox [32]. En la Figura 8 se observa para todas las perovskitas solo una señal identificada como formación de CO₂, lo que indica presencia de sitios básicos [31, 32]. Para el LaCoO₃ esta señal aparece a 169°C y luego se desplaza a temperaturas ligeramente más altas con el aumento en la sustitución con plata. La temperatura de aparición de la señal indica la fuerza de los sitios, por lo tanto, la sustitución con plata disminuye la fuerza de los sitios básicos [31, 45]. Debido a que las propiedades ácido-base de estos materiales es atribuida a los cationes (M^{δ+}) y aniones (O²⁻) superficiales [46], el resultado obtenido indica un incremento de Co³⁺ en las perovskitas

sustituidas con plata. La mayor cantidad de especies Co^{3+} que Co^{2+} disminuye la fuerza de los sitios básicos de los catalizadores, porque las especies Co^{3+} sustraen una mayor cantidad de densidad electrónica. Con relación al catalizador de menor cantidad de sitios (LaCoO_3), en la Tabla 3 se observa un aumento en la razón de sitios básicos (calculados mediante la ecuación 3) con la sustitución con plata lo que indica un aumento de su carácter básico. Otros posibles productos como el dimetiléter o formaldehído relacionados con sitios ácidos y redox respectivamente no fueron detectados.

4.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 9 se muestran los XPS de $\text{La}3d$, $\text{Ag}3d$, $\text{Co}2p$ y $\text{O}1s$ para las perovskitas calcinadas. Para $\text{La}3d$, se observan los dos dobletes típicamente reportados [47, 48], el más intenso atribuido al $\text{La}3d_{5/2}$ y el otro al nivel $\text{La}3d_{3/2}$ y que tienen dos contribuciones. La señal $\text{La}3d_{5/2}$ muestra dos energías de ligadura a 833.6 eV y 837.3 eV atribuidos a La^{3+} en la estructura perovskita y La^{3+} como $\text{La}(\text{OH})_3$ respectivamente [49]. El doblete en el espectro de $\text{Ag}3d$ indica la contribución de una sola especie a una energía de ligadura a 368.1 eV para $\text{Ag}3d_{5/2}$. Esta energía de enlace corresponde a la presencia de Ag^0 superficial, lo que está en acuerdo con los resultados de DRX [38, 50]. La deconvolución de la curva asumiendo una distribución Gaussiana para el espectro de $\text{Co}2p$ indica la presencia de dos especies de cobalto superficial, la primera a 779.7 eV asociada a especies Co^{3+} confirmado por la diferencia de energía de ligadura entre las señales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, que corresponde a 15 eV [43, 51], y la segunda a 782.0 eV

a la presencia de especies Co^{2+} confirmado por la señal satélite a 789.8 eV [49, 52]. El espectro de O1s presenta tres contribuciones de especies superficiales. La energía de ligadura de menor valor a 528.7 eV es atribuida a las especies de oxígeno en la estructura (O_L), la señal a 531.1 eV a la presencia de grupos hidroxilo/carbonatos superficiales (O_{HC}) y la señal a mayor energía de ligadura (533.1 eV) corresponde a especies O^{2-} débilmente enlazadas (O_W) [48, 49].



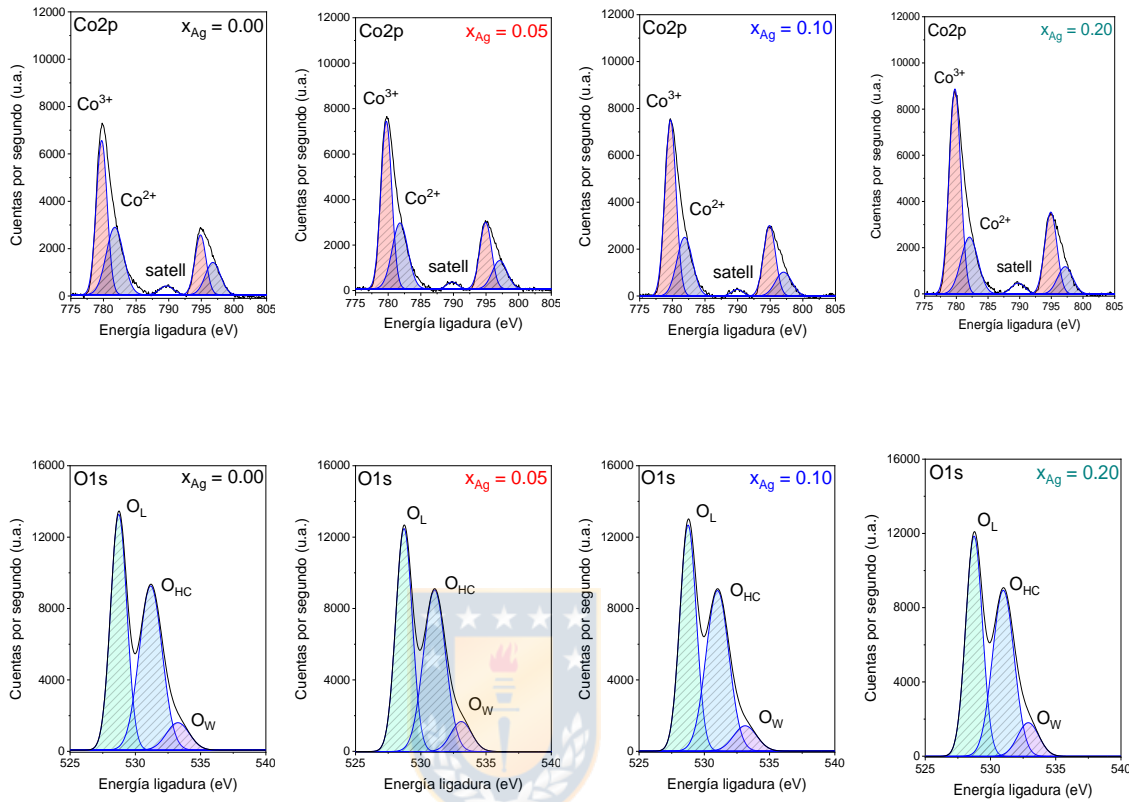


Figura 9. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas calcinadas.

Tabla 4. Energía de ligadura (eV) de las perovskitas calcinadas (catalizador fresco) y en paréntesis catalizadores post reacción (catalizador usado).

Catalizador	La3d	Co2p		Ag3d	O1s		
	La ³⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Ag ⁰	O _L	O _{HC}	O _W
$x_{Ag}=0.00$	833.6	779.7	781.7	---	528.7	531.1	533.3
	(834.9)	(---)	(---)	(---)	(---)	(531.1)	(533.2)
$x_{Ag}=0.05$	833.6	779.7	781.8	368.1	528.7	531.1	533.1
	(834.9)	(780.7)	(784.8)	(---)	(---)	(531.4)	(---)
$x_{Ag}=0.10$	833.6	779.7	781.9	368.1	528.7	531.0	533.1
	(834.9)	(780.6)	(784.8)	(368.1)	(---)	(531.2)	(---)
$x_{Ag}=0.20$	833.6	779.7	782.0	368.1	528.7	531.0	533.0
	(834.9)	(780.6)	(784.7)	(368.1)	(---)	(531.3)	(---)

En la Tabla 5 se muestran las razones atómicas superficiales. Se observa que la razón Co^{3+}/Co^{2+} aumenta con la sustitución de plata favoreciendo la formación de Co^{3+} superficial. Este resultado concuerda con el consumo de H_2 estimado por RTP H_2 (Tabla 3), indicando una mayor cantidad de especies de Co^{3+} superficiales atribuido a que para mantener el principio de electroneutralidad, la sustitución del catión A (La^{3+}) por un catión con estado de oxidación menor (Ag^+) se produce la oxidación del catión B [18, 53]. La razón superficial $Co/La+Ag$ es menor que la nominal indicando una migración de lantano hacia la superficie formando $La(OH)_3$ observada mediante XPS (Figura 9) [50]. Finalmente, el

aumento de la razón superficial Co/La+Ag sugiere un enriquecimiento de las especies de cobalto superficial con la sustitución de Ag [54].

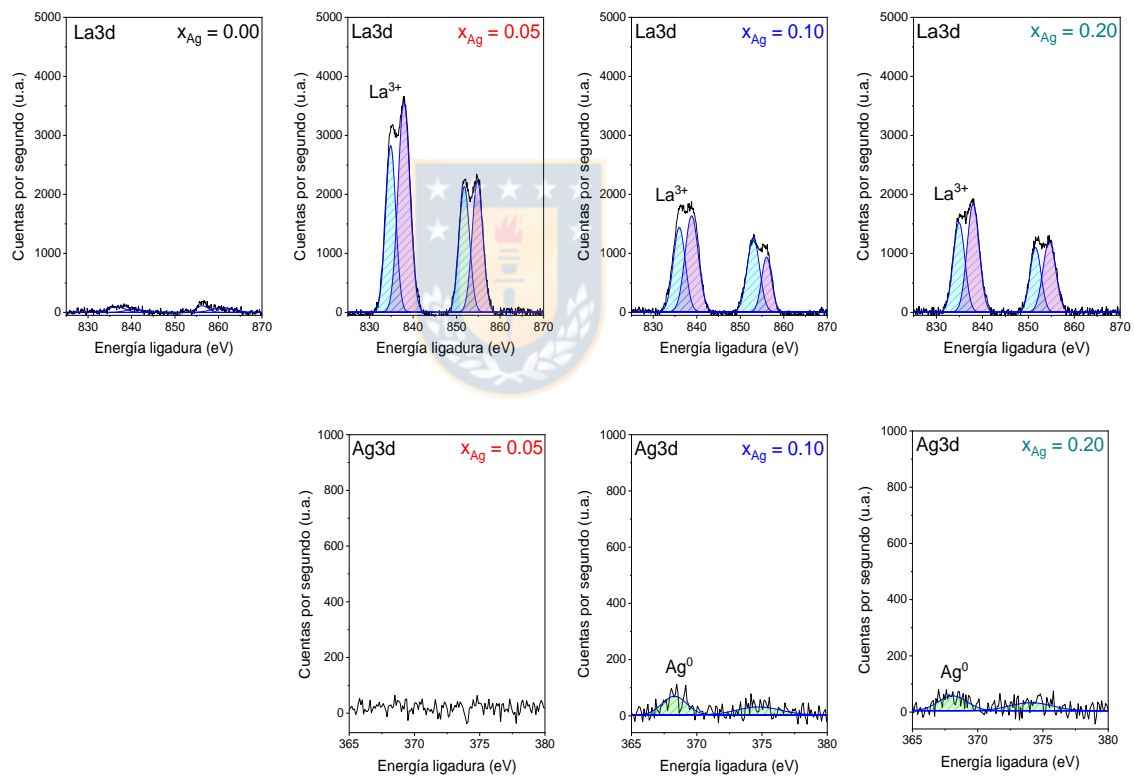
Tabla 5. Razones atómicas superficiales de perovskitas calcinadas (catalizador fresco) y catalizadores post reacción (catalizador usado).

	$(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})^*$		$(\text{Ag}/\text{La}+\text{Ag})^*$		$(\text{Co}/\text{La}+\text{Ag})^*$	
	fresco	usado	fresco	usado	fresco	usado
$x_{\text{Ag}}=0.00$	1.44	---	---	---	0.17 (0.43)	---
$x_{\text{Ag}}=0.05$	1.75	1.48	0.07 (0.04)	---	0.19 (0.43)	0.23 (0.43)
$x_{\text{Ag}}=0.10$	2.14	1.49	0.09 (0.08)	0.01 (0.08)	0.19 (0.43)	0.37 (0.43)
$x_{\text{Ag}}=0.20$	2.44	1.18	0.09 (0.16)	0.01 (0.16)	0.23 (0.43)	0.25 (0.43)

* nominal entre paréntesis

Para una mejor interpretación del comportamiento catalítico, se realizan los espectros XPS a los catalizadores post reacción. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 10 para La3d, Ag3d, Co2p y O1s. El espectro de La3d para LaCoO_3 (832 eV) muestra una muy baja estabilidad en la atmósfera reductora del medio de reacción con destrucción de la estructura de perovskita. Se observa

para las perovskitas sustituidas una mejor estabilidad con aparición de las dos señales a 834.8 eV y 838.0 eV, atribuidas a La^{3+} en La_2O_3 y La^{3+} como $\text{La}(\text{OH})_3$ indicando una destrucción superficial de la estructura de perovskita [49, 55]. La mayor estabilidad de $x_{\text{Ag}}=0.05$ está en línea con el resultado de RTP H_2 (Fig. 7), que indica que la reducibilidad mejora con el aumento en la sustitución con Ag debido al debilitamiento del enlace Co-O [44].



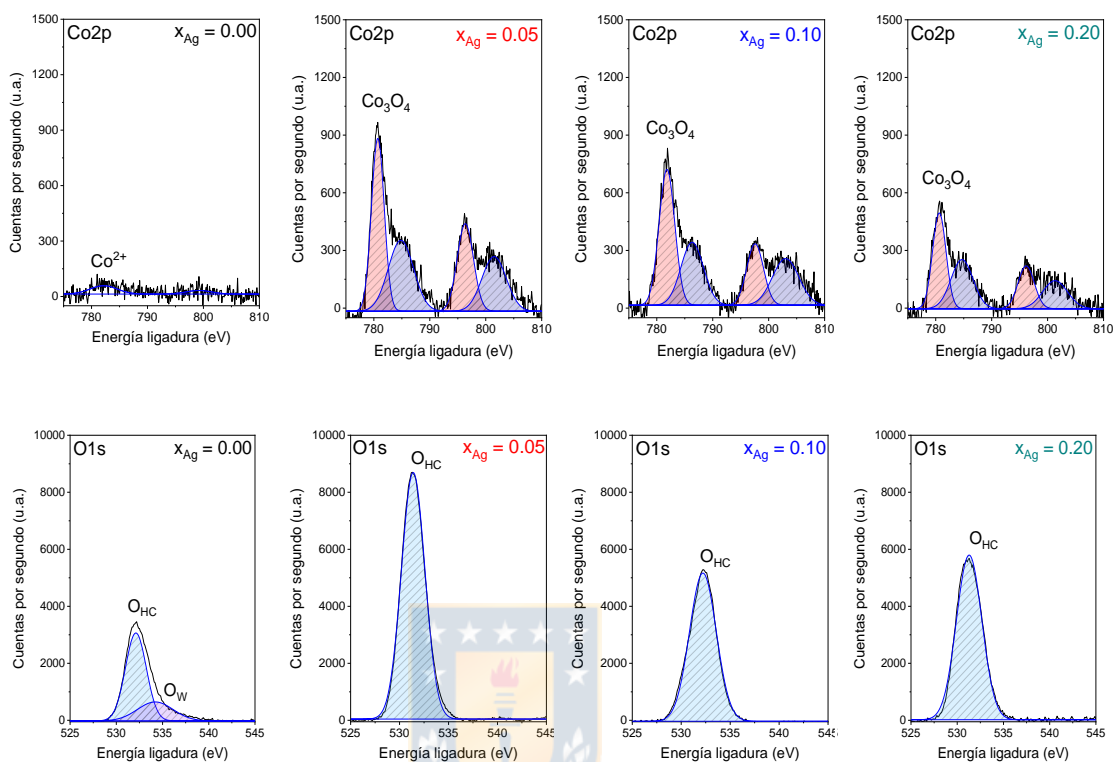
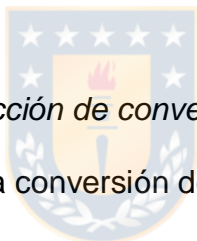


Figura 10. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas usadas.

Con relación a los espectros de Ag3d se observa una gran disminución en la intensidad, con pérdida total de la señal para $x_{Ag} = 0.05$ y presencia de Ag° superficial para $x_{Ag} = 0.10$ y 0.20 y confirma el aumento en la estabilidad con la sustitución con plata detectada para La3d y Co2p. El espectro de Co 2p para $LaCoO_3$ no permite identificar especies de cobalto superficiales, y para los catalizadores sustituidos, el BE a 780.6 eV y 784.8 eV indica especies de Co_3O_4 y $Co(OH)_2$ de cobalto oxidado en la superficie [56, 57] indicando reducción de

cobalto *in situ* durante la reacción [58]. Los espectros O1s para los catalizadores sustituidos indican solo una especie superficial asociada a los grupos hidroxilos/carbonato (O_{HC}) a 531.4 eV y en el caso de $LaCoO_3$ otra contribución a 533.5 eV asociada a especies de O^{2-} (O_W) débilmente enlazadas. La ausencia de la señal asociada a oxígeno reticular de la superficie del O^{2-} (O_L) a 528.7 eV indica la pérdida de la estructura de perovskita en la superficie durante la reacción. La baja intensidad de las señales no permite un análisis confiable de las razones atómicas superficiales de los catalizadores mostrados en la Tabla 5.



4.1.7 Actividad catalítica reacción de conversión de AL

En la Figura 11 se muestra la conversión de AL y la formación de algunos de los productos de reacción en función del tiempo para las perovskitas calcinadas. La tendencia es similar para todas las perovskitas con algunas diferencias al inicio de la reacción, y un aumento continuo en la conversión hasta a los 300 min de reacción. La mayor conversión se obtiene para el catalizador $LaCoO_3$ y una ligera disminución en la conversión total de AL a los 300 min con la sustitución con plata. En las curvas de conversión se observa un cambio en la pendiente a un tiempo de reacción de 70 min aproximadamente lo que indicaría que otro proceso aparte de la conversión de AL estaría ocurriendo en el catalizador. Este proceso se podría asociar a la reducción *in situ* de las especies superficiales de cobalto observado en los resultados de XPS post reacción, lo que generaría un cambio

en los sitios activos del catalizador y por lo tanto un cambio en la curva de conversión del AL.

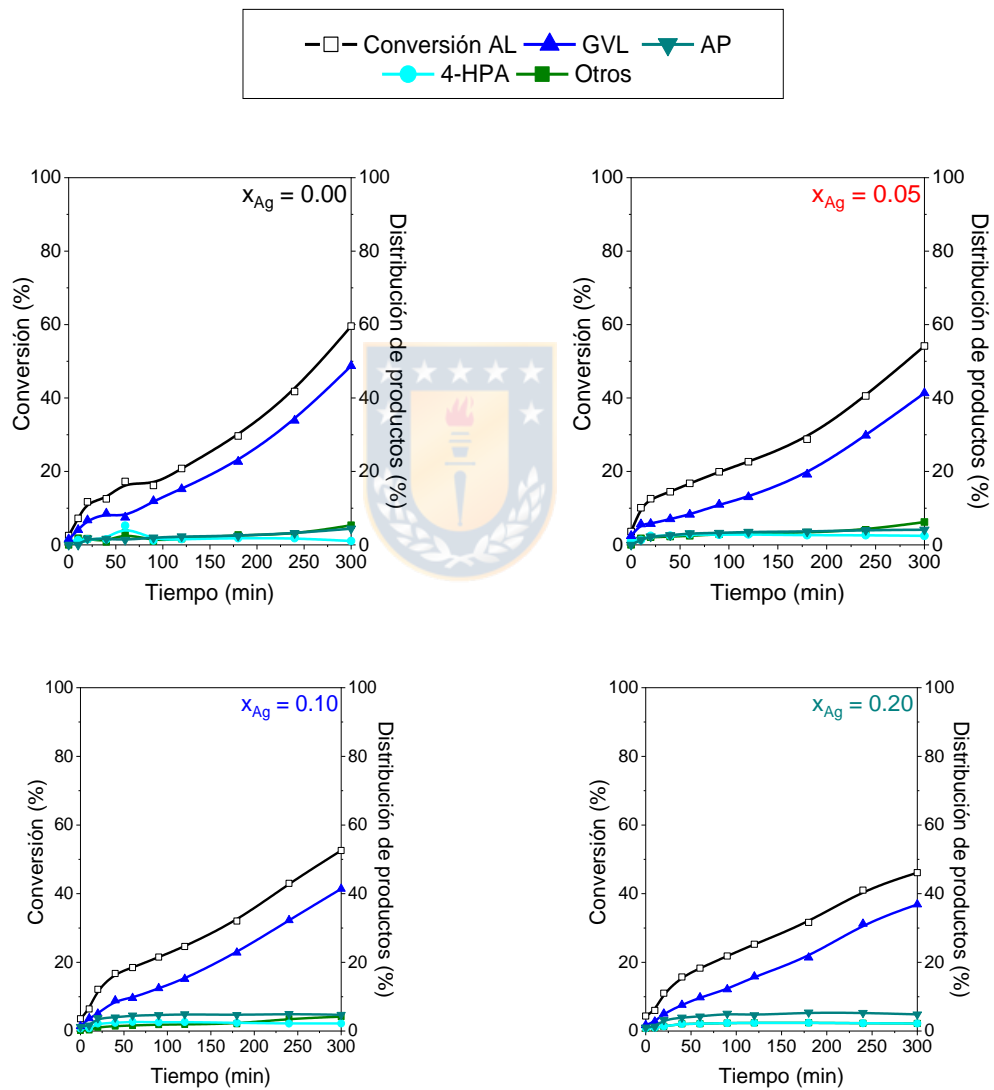


Figura 11. Conversión de AL en las perovskitas calcinadas.

La Tabla 7 muestra la conversión de AL a los 300 min de reacción, donde se observa una clara disminución en la conversión de AL con el aumento en la sustitución con plata. Debido a que los resultados de XPS indican un aumento en las especies de cobalto superficial con la sustitución con Ag (Tabla 5), se puede concluir que la actividad catalítica no debe estar relacionada con la cantidad de cobalto superficial. Sin embargo, los resultados de XPS y RTP H₂ muestran un aumento de las especies de Co³⁺ con la sustitución con Ag, por lo tanto, la disminución en la actividad catalítica con la sustitución con Ag indica que las especies de Co²⁺ superficiales son más activas que las especies Co³⁺ [59] en la reacción estudiada. Además la plata sustraería densidad electrónica de los sitios hidrogenantes que disminuiría la actividad catalítica [60].

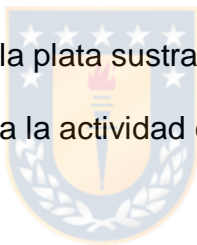


Tabla 6. Conversión total para las perovskitas calcinadas.

Perovskita	X total (%)
LaCoO ₃	59
La _{0.95} Ag _{0.05} CoO ₃	54
La _{0.9} Ag _{0.1} CoO ₃	52
La _{0.8} Ag _{0.2} CoO ₃	46

En el Esquema 1 se muestra las diferentes rutas para la conversión de AL. En la primera etapa, el AL puede convertirse en GVL a través de deshidratación directa a angélicalactona (ALA) en los sitios ácidos del catalizador o puede reducirse a ácido 4-hidroxipentanoico (4-HPA) y posterior deshidratación a GVL favorecida por los sitios básicos. Posteriormente, la GVL puede reducirse a 1,4-pentanodiol (PD) y luego deshidratarse a 2-MTHF o hidrogenarse a ácido pentanoico (AP) [61].

En la Figura 12a) se muestra la distribución de productos al 10 % de conversión y en la Fig. 12b) a los 300 min de reacción. Para una conversión de 10% el principal producto obtenido es GVL, y aparecen 4-HPA, PA y otros productos como productos secundarios. Debido a que los catalizadores estudiados presentan sitios básicos (Fig. 8), y que en los productos de reacción se encuentra 4-HPA y AP, se propone que la reacción sigue la ruta de hidrogenación mostrada en el Esquema 1, favorecida por la presencia de los sitios básicos y apertura del anillo de GVL [12]. La mayor formación de PA al 10% de conversión (Fig. 12a) de los catalizadores $x_{Ag}=0.10$ y 0.20 se asocia a la mayor cantidad de sitios básicos (Tabla 3), y la similar distribución de productos para $LaCoO_3$ y las perovskitas sustituidas indica que la sustitución de Ag no modifica la naturaleza del sitio activo. Con respecto a la distribución de productos al final de la reacción (Figura 12b), se observa un aumento en la formación de GVL y una disminución de PA, lo que indica que los catalizadores pierden la capacidad de abrir el anillo GVL durante la reacción. El comportamiento observado se puede atribuir a la

disminución de las especies activas superficiales y estabilidad de la estructura perovskita en atmósfera reductora en fase líquida.

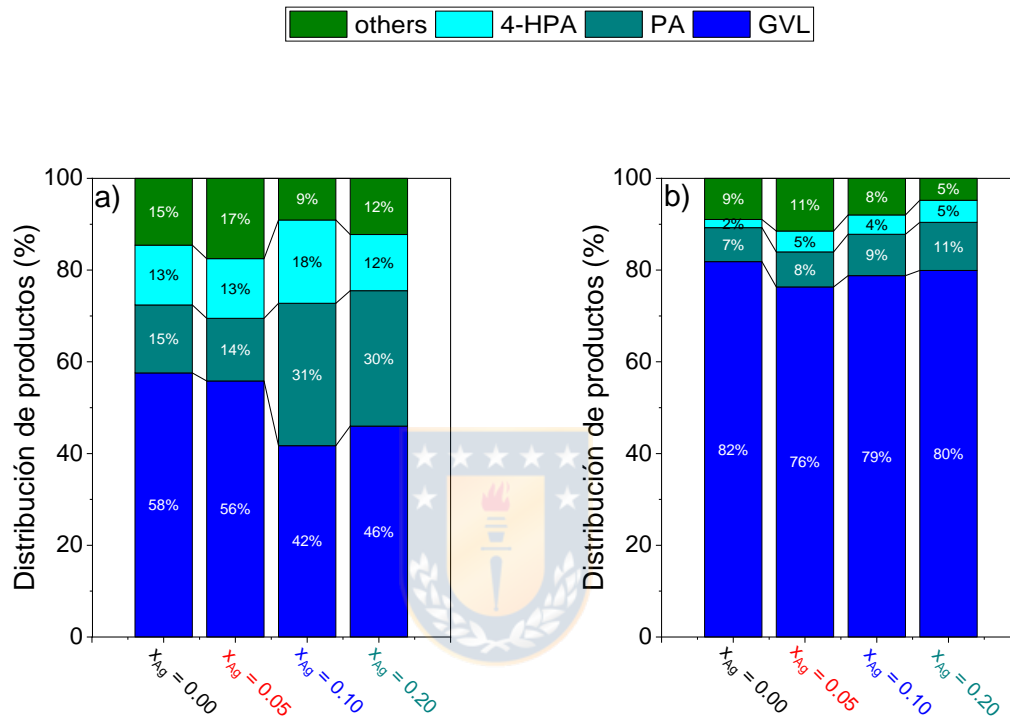


Figura 12. Distribución de productos en las perovskitas calcinadas. a) al 10% de conversión; b) a los 300 min de reacción.

4.2 Catalizadores reducidos. $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$ reducidos ($x_{\text{Ag}}= 0.05, 0.10, 0.20$)

Debido a la baja estabilidad térmica en atmósfera reductora de LaCoO_3 , en esta serie solamente se muestran los resultados de las perovskitas sustituidas con plata.

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 13 se muestran los difractogramas de las perovskitas reducidas obtenidas después de un proceso de pasivación que se indica en la sección 3.1.2. Los difractogramas fueron comparados con las estructuras LaCoO_3 romboédrico (JCPDS-ICDD, 84-0848), óxido de plata cúbico (JCPDS-ICDD, 41-1104), plata cúbica (04-0783), hidróxido de lantano hexagonal (JCPDS-ICDD, 083-2034) y óxido de lantano hexagonal (JCPDS-ICDD, 74-1144). La mayor diferencia en los patrones de difracción de los catalizadores pasivados con los correspondientes calcinados (Fig. 5) es la desaparición de la estructura perovskita y formación de las fases $\text{La}(\text{OH})_3$ (2 theta=16°, 28°, 40°, 49°) y La_2O_3 (2 theta=26°, 30°, 53°). La aparición de la fase $\text{La}(\text{OH})_3$ se atribuye a un proceso de hidroxilación de La_2O_3 cuando la muestra reducida y pasivada es expuesta a la humedad atmosférica [42]. En la Figura 13 se observa que la hidroxilación del La_2O_3 disminuye con la sustitución con plata, lo que indica que la plata protegería al La_2O_3 frente a la humedad del ambiente. Con respecto a las especies de cobalto, se hace complicada la asignación de los picos de difracción atribuidos a Co° (Fig. 13) y a

fases oxidadas de cobalto (Fig. S1) debido a que estas coinciden con algunas señales asociadas a las otras fases presentes en la estructura, además, se reporta que la reducción de una perovskita generaría partículas metálicas altamente dispersas por lo que en este caso el cobalto se podría encontrar finamente disperso en el catalizador lo que dificulta su detección por DRX [22].

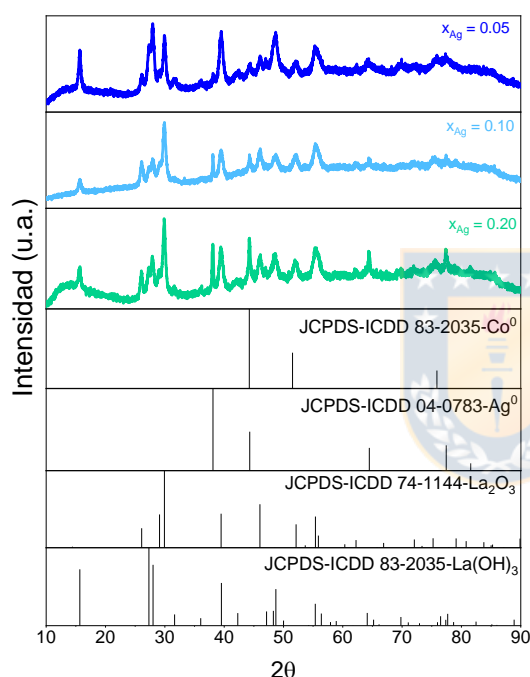


Figura 13. Difractogramas perovskitas reducidas.

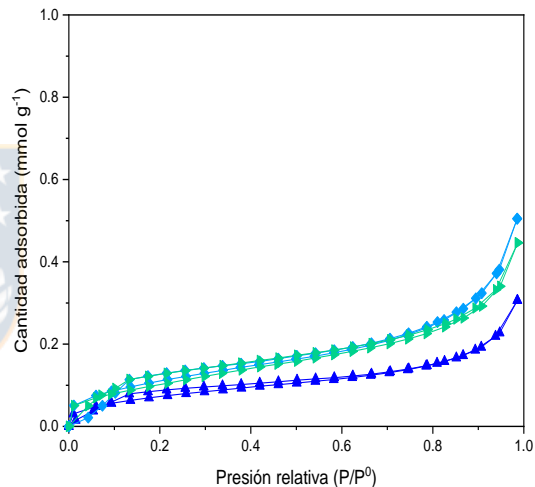


Figura 14. Isothermas N₂ a -196°C perovskitas reducidas.

4.2.2 Isothermas de adsorción-desorción de N₂

Las isothermas de adsorción de N₂ de las perovskitas reducidas en la Figura 14 indican que las perovskitas reducidas son sólidos no porosos [62], y los valores

de área superficial en la Tabla 7 son los reportados para materiales derivados de perovskitas reducidos a altas temperaturas [63].

4.2.3 Quimisorción de H_2

En la Tabla 7 se muestran los valores de dispersión metálica (D), área metálica ($m^2 g^{-1}$) y tamaño medio de partícula (d_p) obtenidos por quimisorción de H_2 . El aumento continuo en la dispersión y área metálica con la sustitución de Ag está en línea con los resultados de RTP H_2 (Fig. 7) indicando una mayor reducción para el catalizador $x_{Ag} = 0.20$. Este comportamiento está en línea con Yang y col. [64] que reportan un aumento en la dispersión metálica del catión B con una sustitución parcial en el sitio A debido a la mayor interacción del metal B con el soporte. El tamaño medio de partícula del Co metálico disminuye con la sustitución de Ag, y los valores obtenidos inferiores a 10 nm están en línea con trabajos anteriormente publicados para perovskitas utilizadas como precursores de catalizadores metálicos soportados [65, 66]. Por lo tanto, la presencia de plata en las perovskitas $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ mejora la reducibilidad de la estructura perovskita y permite la formación de partículas metálicas de Co^0 altamente dispersas.

Tabla 7. Superficie específica, dispersión metálica, área metálica, tamaño medio de partícula de Co y sitios ácidos de las perovskitas reducidas.

Catalizador	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	D %	Área metálica $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	dp nm	Acidez μmolg^{-1}
$x_{\text{Ag}} = 0.05$	6	10	14.1	8	14.6
$x_{\text{Ag}} = 0.10$	9	23	29.4	4	37.9
$x_{\text{Ag}} = 0.20$	9	36	51.8	2	67.8



4.2.4 Desorción Térmica Programada de Amoníaco (DTP NH_3)

Los catalizadores reducidos fueron analizados mediante DTP NH_3 acoplado a un detector de masas, un método indirecto para clasificar los sitios ácidos como sitios ácidos débiles hasta 300°C , sitios medios de 300°C a 500°C y sitios fuertes $> 500^\circ\text{C}$ [67]. La Figura 15 muestra el perfil de desorción de las especies de NH_3 ($m/z = 17$) en que se observa una señal amplia entre 200°C a 500°C en el rango de los sitios ácidos débiles que aumenta de intensidad con la sustitución con plata. Este resultado indica que la adición de plata aumenta la cantidad de sitios ácidos sin modificar su fuerza. El carácter básico de las especies La_2O_3 [68] y la disminución de $\text{La}(\text{OH})_3$ con el contenido de Ag observado por DRX (Fig. 13) indican que las especies de Lantano generadas durante el proceso de reducción no pueden ser responsables del aumento de sitios ácidos observado por lo que

otras especies deben ser responsables de este efecto. En este sentido, Polo-Garzon [46, 69] reporta que las especies insaturadas del catión B actúan como sitios ácidos débiles de Lewis, que para los catalizadores sintetizados en este trabajo corresponden a especies de cobalto insaturadas que aumentarían con la sustitución con plata y explicarían el aumento en la acidez.

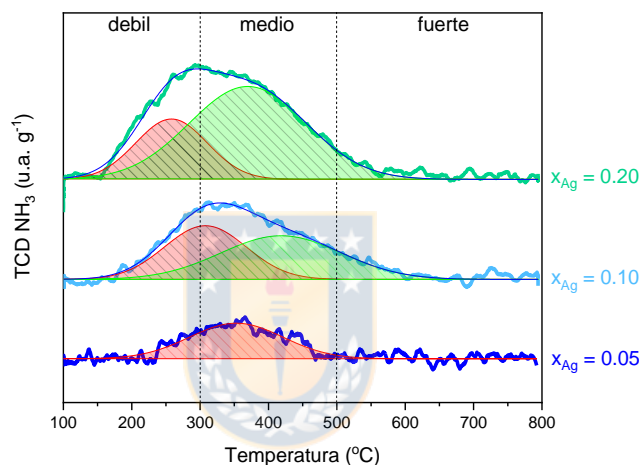
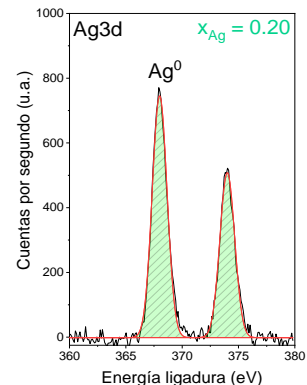
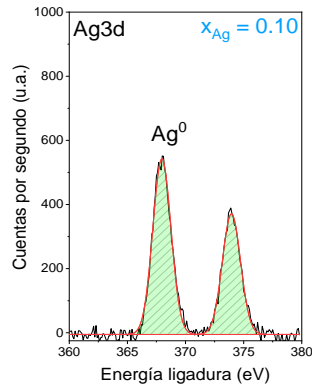
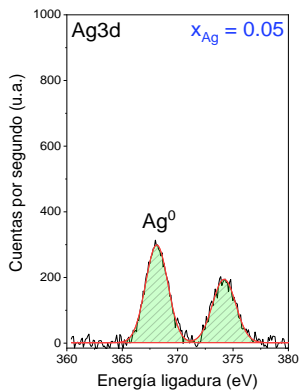
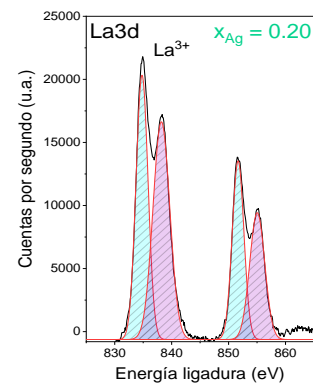
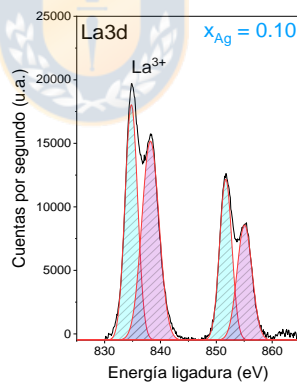
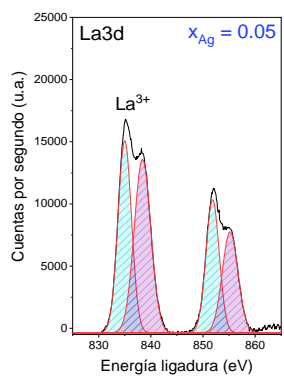


Figura 15. Perfil de DTP NH₃ perovskitas reducidas.

4.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de los niveles La3d, Co2p, Ag3d y O1s para los catalizadores reducidos se muestran en la Figura 16 y las energías de ligadura (BE) en la Tabla 8. Para el nivel La3d_{5/2} se pueden ver las dos contribuciones asociados a La³⁺, a 834 eV para La₂O₃ [70] y 838 eV para La(OH)₃ [49]. Este resultado confirma la destrucción de la estructura de perovskita durante el proceso de reducción a

500°C y está en línea con lo obtenido por DRX, especies cristalinas de La_2O_3 y $\text{La}(\text{OH})_3$. Para $\text{Ag}3d_{5/2}$ solo se detecta un doblete, en que la contribución a 368.1 eV corresponde a Ag° metálica [38]. Los espectros $\text{Co}2p_{3/2}$ muestran dos dobletes, Co° metálico a 778 eV y para $x_{\text{Ag}} = 0.05$ presencia de CoO a 782.2 eV, mientras que para $x_{\text{Ag}} = 0.10$ y $x_{\text{Ag}} = 0.20$ la señal a 780.3 eV se asocia a la presencia de especies de Co_3O_4 superficiales [18, 65]. Los espectros de $\text{O}1s$ indican la presencia de dos especies de oxígeno superficial, a 531 eV se atribuye a O^{2-} reticular asociado a la presencia de La_2O_3 y la contribución más alta a 533.1 eV a especies de O^{2-} débilmente enlazado [65, 70].



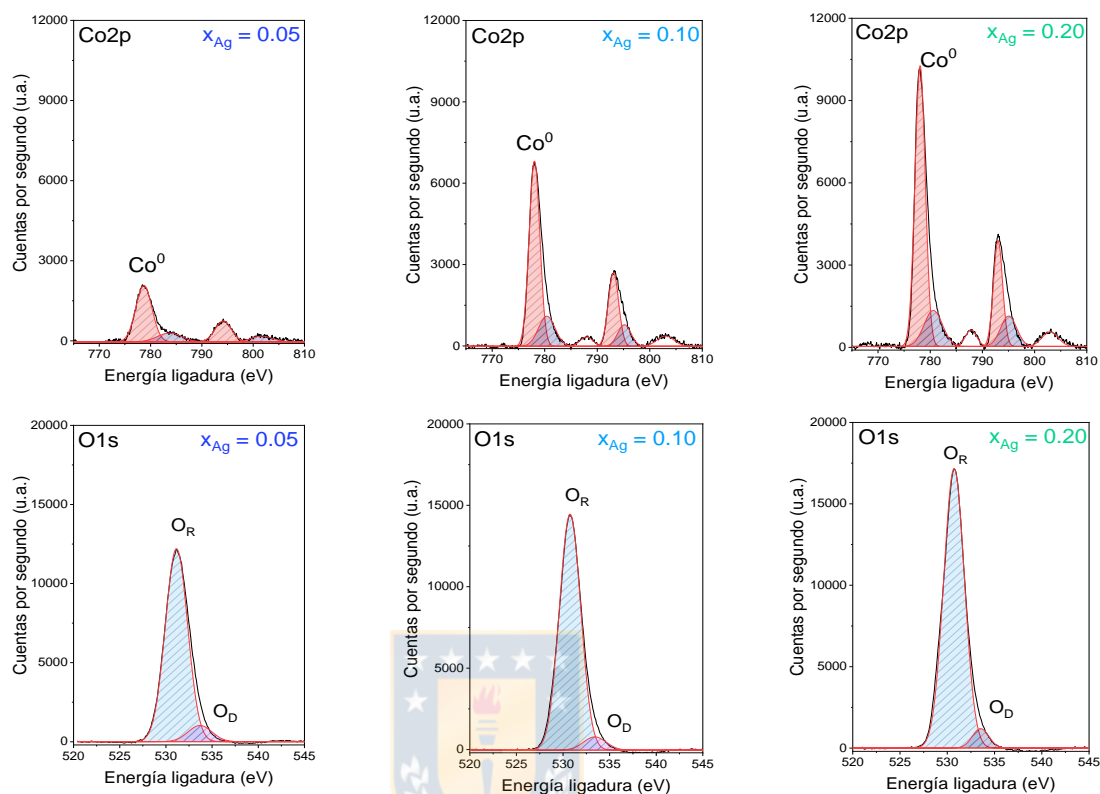


Figura 16. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas reducidas.

En la Tabla 8 se observa un aumento de 92% a 95% en la señal a 531 eV con el contenido de Ag, lo que indica que la plata estabiliza el La_2O_3 superficial e inhibe la interacción con el aire para formar $\text{La}(\text{OH})_3$. En la Figura 17 se muestra la variación en las razones atómicas superficiales $\text{Co}_{\text{total}}/\text{La}+\text{Ag}$, $\text{Co}^0/\text{La}+\text{Ag}$ y $\text{Co}^{2+/3+}/\text{La}+\text{Ag}$ con la sustitución con Ag que indican un enriquecimiento superficial de especies de cobalto en las perovskitas más sustituidas con plata, siendo el valor de $\text{Co}_{\text{total}}/\text{La}+\text{Ag}$ menor que el valor nominal de 1. El aumento más marcado para la razón $\text{Co}^0/\text{La}+\text{Ag}$ está en línea con los resultados de RTP H_2

(Fig. 7) que indica que, en presencia de plata, las especies $\text{Co}^{2+,3+}$ se reducen más fácilmente a Co° . A mayor reducibilidad de la perovskita o menor estabilidad en atmósfera reductora, mayor será la cantidad de Co° formado, lo cual ha sido reportado por Goldwasser y col. [71] para perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ utilizadas como precursores de catalizadores para el reformado de CO_2 , ya que la sustitución de La(III) por Ca(II) genera una distorsión en la estructura que disminuye su estabilidad térmica. Por otro lado, el aumento de la razón superficial $\text{Co}^{2+,3+}/\text{La}+\text{Ag}$, también en línea con los resultados de DTP NH_3 (Fig. 15) indican un aumento de especies de cobalto oxidadas en la superficie responsables de la acidez del catalizador.



Tabla 8. Energías de ligadura (eV) de las perovskitas reducidas y post reacción en paréntesis.

Catalizador	La3d	Co2p		Ag3d	O1s	
	La ³⁺	Co ⁰	Co ^{2+/3+}	Ag ⁰	O _R	O _D
$x_{\text{Ag}}=0.05$	834.8	778.0	782.2	368.1	531.1- 92%	533.6 - 8%
	(834.5)	(778.0)	(782.1)	(---)	(531.1 -71%)	(533.4 -29%)
$x_{\text{Ag}}=0.10$	834.8	778.0	780.3	368.1	531.0 – 94%	533.4 – 6%
	(834.5)	(778.3)	(782.0)	(---)	(531.0 -94%)	(533.8 – 6%)
$x_{\text{Ag}}=0.20$	834.8	778.1	780.3	368.1	531.0 – 95%	533.5 – 5%
	(834.5)	(778.5)	(782.9)	(---)	(531.0-100%)	(---)

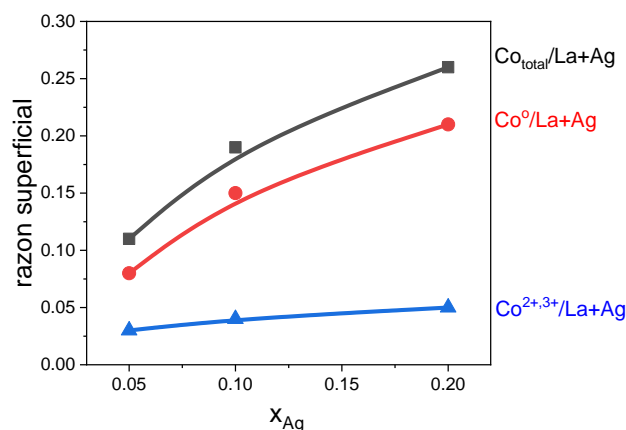
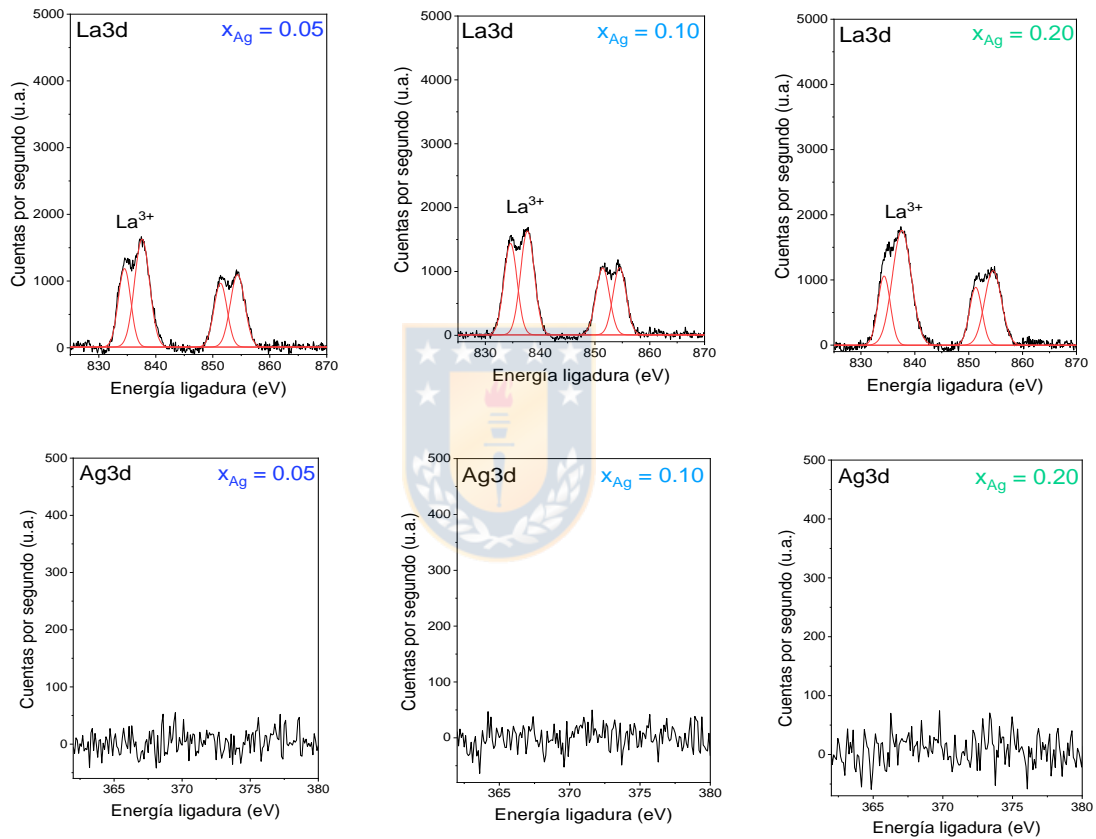


Figura 17. Razones atómicas superficiales de las perovskitas reducidas.

Las energías de ligadura de los espectros XPS de La3d, Co2p, Ag3d y O1s de las perovskitas post reacción de la Figura 18 muestran algunas diferencias en las energías de ligadura de los catalizadores post reacción comparado con las perovskitas reducidas. El pico asociado al Co° metálico superficial post reacción no indica cambios significativos durante la reacción, mientras que la señal asociada a especies más oxidadas se desplaza desde 780 eV a 782 eV para los catalizadores post reacción. El desplazamiento hacia valores más altos indica la desaparición de Co_3O_4 (780 eV) y la aparición de CoO (782 eV). Considerando que el Co_3O_4 es un óxido formado por un par de especies Co^{2+}/Co^{3+} , la reducción de las especies Co^{3+} a Co^{2+} durante la reacción catalítica explica la formación de CoO superficial. Este resultado está en línea con Shetty y col. [58] que reportan la reducción de especies superficiales de Co^{3+} a Co^{2+} durante la hidrogenólisis catalítica de arenas confirmado por la aparición de la señal satélite característica

de estas especies. Para O1s se observa la aparición de dos especies de oxígeno superficial, la primera a 531 eV asociada a La_2O_3 con ligeras diferencias en el % de cada una, y una segunda señal para $x_{\text{Ag}} = 0.10$ y $x_{\text{Ag}} = 0.20$ atribuidas a las especies oxidadas de cobalto superficial.



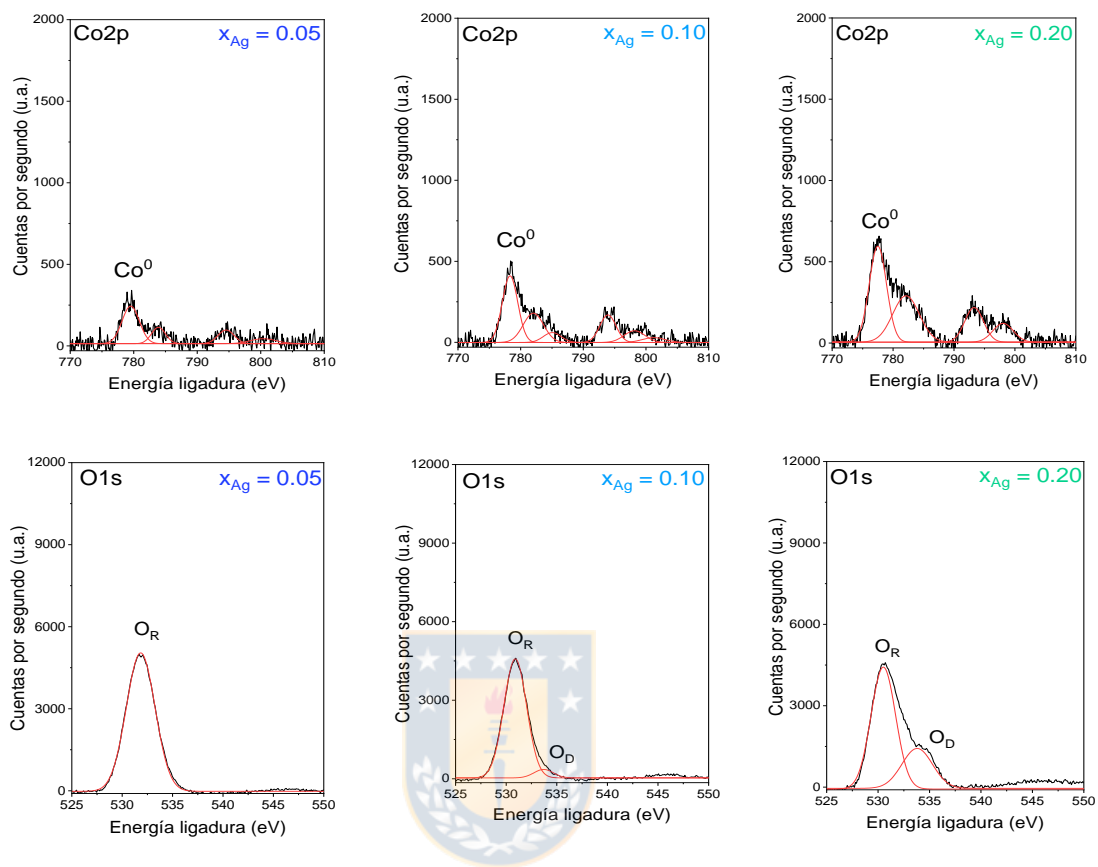


Figura 18. Espectros XPS de La3d, Ag3d, Co2p, O1s para las perovskitas reducidas post reacción.

4.2.6 Actividad catalítica reacción de conversión de AL

En la Figura 19 se muestra la conversión de AL con el tiempo para las temperaturas de reacción estudiadas (125°C, 150°C, 175°C, 200°C) en los catalizadores reducidos. Se observa la menor conversión a la temperatura de reacción de 125°C, con aparición de un tiempo de inducción y luego un aumento en la conversión a 150°C, alcanzando el 100% de conversión de LA antes de los

300 min. Después se observa un incremento significativo en la conversión a 175°C, alcanzando 100% de conversión a menor tiempo de reacción, 100 min para $x_{Ag} = 0.20$. Finalmente, a 200°C no se observa un efecto de la naturaleza del catalizador, donde todos los catalizadores alcanzan el 100% de conversión de AL antes de los 60 min de reacción. Para todos los catalizadores, a las temperaturas de reacción estudiadas, el único producto de reacción identificado por GC fue GVL, sin otros productos de reacción o intermediarios previamente reportados como angélica lactona y otros [1, 12]. Este resultado está en línea con la capacidad de hidrogenación del cobalto metálico reportada por Novodárszki y col. [12] en la conversión de AL sobre catalizadores Co/SiO₂ con un 99% de selectividad hacia GVL. La rapidez inicial de reacción (r_0) de los catalizadores reducidos se muestra en la Tabla 9. Se observa un incremento en la actividad catalítica con el contenido de plata, siendo el catalizador $x_{Ag} = 0.20$ el de mayor rapidez inicial de reacción en todas las temperaturas de reacción estudiadas. Este comportamiento se puede correlacionar con los resultados de quimisorción de H₂ (Tabla 7) y XPS (Fig. 16), en que la mayor cantidad de Co⁰ metálico superficial, es responsable de la mayor actividad catalítica.

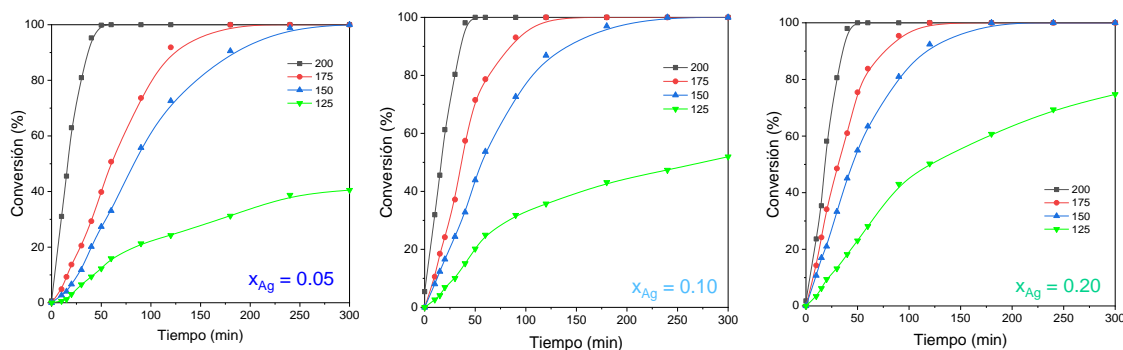


Figura 19. Conversión de AL en las perovskitas reducidas.

Los valores de TOF se calcularon de acuerdo con la ecuación 9 y los resultados se muestran en la Tabla 9. Los valores obtenidos no muestran diferencias significativas lo que indicaría la ausencia de cambios en el sitio activo. Por lo tanto, el aumento en la conversión de LA y la rapidez de reacción inicial con el contenido de plata se puede atribuir a la cantidad de sitios activos de Co° metálico. Para explicar la disminución en el TOF para el catalizador $x_{\text{Ag}} = 0.20$ con el contenido de plata se debe considerar el estudio teórico de la influencia de la plata en la actividad catalítica de las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$ en la conversión de AL [72]. Los autores reportan una disminución en la actividad catalítica de LaCoO_3 ante la sustitución de Ag asociada a la disminución en la densidad de carga electrónica del cobalto por la inclusión de plata como dopante. Por otro lado, Balakrishnan [60] informa el mismo comportamiento, donde ocurre la transferencia de carga del metal con menor electronegatividad al de mayor

electronegatividad, en el catalizador de cobalto dopado con Pt la densidad de carga se transfiere del cobalto al platino.

Tabla 9. Rapidez inicial de reacción y TOF de las perovskitas reducidas.

Catalizador	$r_0 \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^4$				TOF (min^{-1})			
	125°C	150°C	175°C	200°C	125°C	150°C	175°C	200°C
$x_{\text{Ag}} = 0.05$	3.3	5.5	9.9	38	10	16	28	100
$x_{\text{Ag}} = 0.10$	5.7	11	18	39	5	12	20	21
$x_{\text{Ag}} = 0.20$	6.7	15	23	38	4	8	20	9

Para determinar los valores de las constantes de velocidad se realizó un ajuste de una reacción de pseudo primer orden y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10. Los valores de logaritmo natural de la constante de velocidad para calcular la energía de activación aparente y el factor pre exponencial se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros cinéticos determinados para las perovskitas reducidas.

Catalizador	$T_{\text{reacción}}$ °C	$k \times 10^4$ s ⁻¹	ln (k)	Ea kJ	A Colisión s ⁻¹
$x_{\text{Ag}} = 0.05$	125	24	-6.03	35	100
	150	41	-5.50		
	175	79	-4.84		
$x_{\text{Ag}} = 0.10$	125	42	-5.47	39	580
	150	94	-4.67		
	175	156	-4.16		
$x_{\text{Ag}} = 0.20$	125	50	-5.30	45	4200
	150	134	-4.31		
	175	226	-3.79		

El gráfico de Arrhenius de la Figura 20, muestra un buen ajuste para las temperaturas de reacción menores a 200°C y los valores de energía de activación aparente (Ea) se encuentran en el mismo orden de los reportados por Abdelrahman y col. [73] de 48 kJ mol⁻¹ sobre Ru/C y Piskun y col. [74] y de 55 kJ mol⁻¹ para la hidrogenación de AL a GVL.

Con respecto al valor del factor pre exponencial A, una gran disminución desde 4200 colisiones⁻¹ para $x_{\text{Ag}} = 0.20$ a 100 colisiones⁻¹ para $x_{\text{Ag}} = 0.05$ indica una gran dependencia con el contenido de plata. Debido a que la reacción estudiada

no ocurre en fase homogénea y no se tiene una información detallada de la etapa cinéticamente relevante se podría decir que la plata promovería un efecto estérico en la adsorción del AL debido a la transferencia de carga del Co a la Ag aumentando la cantidad de adsorciones efectivas para la etapa cinéticamente relevante del mecanismo que transcurre en la superficie del centro metálico del sistema catalítico heterogéneo estudiado. Debido a que E_a indica que no hay diferencia en las colisiones efectivas, se puede concluir que la frecuencia de colisiones efectivas es el principal factor que influye en la actividad catalítica de $x_{Ag} = 0.20$.

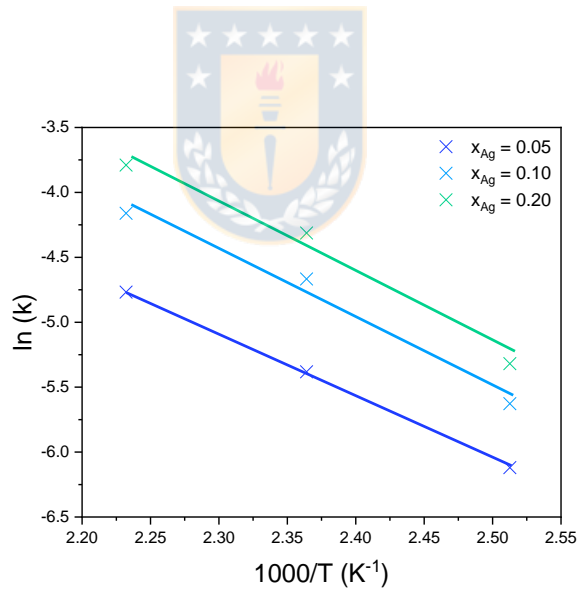


Figura 20. Gráfico de Arrhenius para las perovskitas reducidas.

4.3 Catalizadores soportados de nitruros. $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.3.1 Análisis elemental

El análisis elemental de las muestras oxidadas y nitradas se muestra en la Tabla 11. Se observa en los materiales oxidados y nitrados un contenido de Mo y Co cercano al valor nominal que corresponde al 10%.

Tabla 11. Composición y tamaño de cristal para los materiales de Co y Mo en su forma oxidada y como nitruros.

Muestra	Co (%)	Mo (%)	$d_{hkl}(\text{nm})$
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	---	9.8	71
$\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	---	10.4	33
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	7.9	---	12
$\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8.9	---	8

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas para los materiales de Mo y Co antes y después del proceso de nitración se muestran en la Figura 21. Los patrones obtenidos se compararon a archivos de datos JCPDS-ICDD para la identificación de fase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$: 25-1366, MoO_2 : 32-0671, MoO_3 : 35-0609, Mo: 42-1120, Co_4N : 89-7093, Co metálico: 15-0806, CoO: 48-1719 y Co_3O_4 : 02-7504. En la Figura 21a), la muestra pre-nitración muestra la formación de MoO_3 y luego, post proceso de nitración, los picos

observados en $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ indican la formación de Mo_2N , así como también la presencia de MoO_2 , un intermediario en la formación de Mo_2N lo que indica un proceso de nitración incompleto [75]. Con relación a los difractogramas de los materiales de cobalto (Figura 21b)) se observa la formación de la fase de Co_4N o Co^0 para las muestras post proceso de nitración, esta situación se debe a que ambas fases presentan patrones de DRX similares por lo que es necesario realizar otras técnicas de caracterización para determinar la fase presente [76]. Xue y col. [77] reportan que debido a la alta energía térmica requerida para su formación, a una temperatura superior a 500°C se favorece la formación de Co_4N . La presencia de fases de Co_3O_4 ($2\theta = 31^\circ, 37^\circ, 46^\circ$ y 66°) indican que bajo las condiciones de nitración utilizadas no se consiguió una nitración completa de las especies de cobalto. En la Tabla 11 se muestran el tamaño de cristal para los precursores óxidos y sus respectivos nitruros. La disminución del tamaño de cristal con el tratamiento de nitración con NH_3 se atribuye a la mayor interacción de la fase activa con el soporte [78].

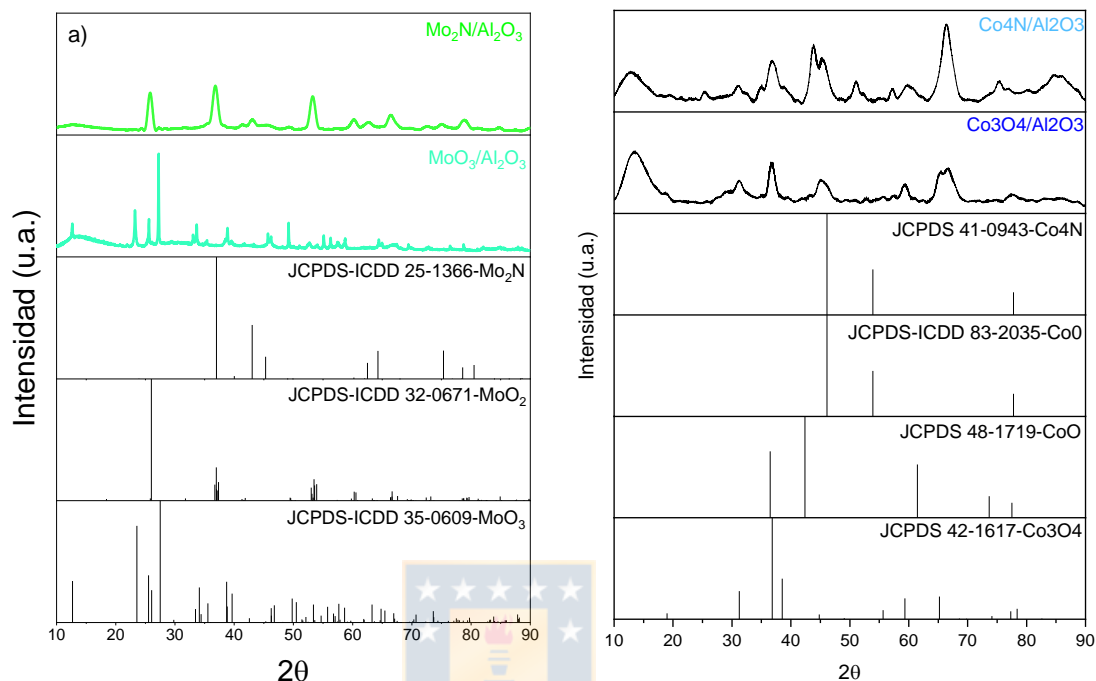


Figura 21. Difractogramas de los materiales de a) Molibdeno y b) Cobalto soportados.

4.3.3 Adsorción-desorción N₂(g) a -196°C

En la Figura 22 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C para los nitruros de Mo y Co y sus respectivos precursores óxidos y además en la Tabla 11 se resumen los resultados de superficie específica y porosidad. En la Figura 22 se observa para todos los materiales una isoterma de tipo IV correspondiente a solidos mesoporosos con su característico ciclo de histéresis [79]. En ambos casos se observa un aumento significativo en las propiedades texturales posterior al proceso de nitración. El área superficial BET del precursor

de óxido de Mo aumenta desde $39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ al formarse el nitruro, y para el Co el aumento es de $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $197 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Los correspondientes volúmenes de poro reportados en la Tabla 12 confirman lo observado en la forma de las isothermas para los materiales principalmente mesoporosos. Los precursores de Co y Mo presentan principalmente presencia de mesoporos y una pequeña fracción de microporos y luego del tratamiento de nitración se observa la desaparición de los microporos y un aumento en el volumen de mesoporos. El aumento de la superficie específica y la mesoporosidad tras el proceso de nitración se ha relacionado con el aumento en los defectos superficiales al pasar de la fase óxido a la fase nitruro [75, 80].

Tabla 12. Propiedades texturales de los materiales en su forma oxido y nitruro de Co y Mo.

Muestra	S_{BET} $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Volumen poro (cm^3/g)	Volumen microporo (cm^3/g)	Volumen mesoporo (cm^3/g)	Diámetro medio poro (nm)
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	39	0.08	0.02	0.06	7
$\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	133	0.44	---	0.44	9
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	155	0.27	0.08	0.19	7
$\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	197	0.35	---	0.35	11

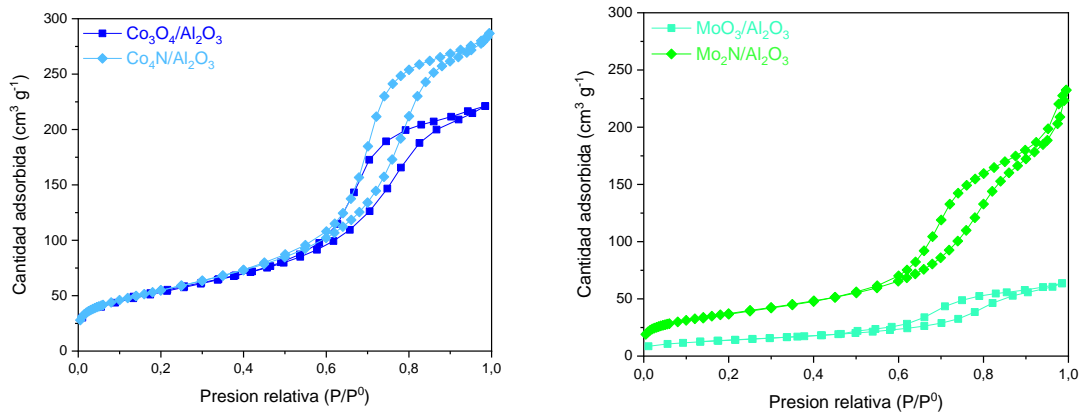
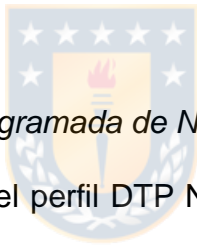


Figura 22. Isothermas adsorción-desorción N_2 a $-196^\circ C$ para los nitruros de Co y Mo soportados y sus respectivos precursores óxidos.



4.3.4 Desorción Térmica Programada de NH_3 (DTP NH_3)

En la Figura 23 se muestra el perfil DTP NH_3 para los materiales Co_4N/Al_2O_3 y Mo_2N/Al_2O_3 , ambos con una señal ancha en el rango $100^\circ C$ a $400^\circ C$. La deconvolución de las curvas muestra para el Co_4N/Al_2O_3 tres señales de desorción y dos señales para Mo_2N/Al_2O_3 . Se ha reportado que la temperatura de desorción es una medida de la fuerza de los sitios ácidos, definidos como; sitios ácidos débiles (hasta $300^\circ C$), sitios ácidos moderados ($300^\circ C-500^\circ C$) y sitios ácidos fuertes ($> 500^\circ C$) [81]. De acuerdo con esta clasificación se puede concluir que las dos primeras señales de Co_4N/Al_2O_3 y la primera señal para Mo_2N/Al_2O_3 están asociadas a sitios ácidos débiles y la última señal para Co_4N/Al_2O_3 y Mo_2N/Al_2O_3 corresponde a sitios ácidos moderados. El área bajo la curva permite cuantificar el número total de sitios ácidos los que se muestran en

la Tabla 13. Para los sitios clasificados como débiles se observa una cantidad similar para ambos nitruros, y para los sitios ácidos moderados una mayor cantidad para $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un valor de 2.7 mmol g^{-1} . Este comportamiento indica que la diferencia en la acidez de ambos materiales corresponde a la cantidad de sitios ácidos moderados.

Tabla 13. Cuantificación sitios ácidos y básicos de los materiales de nitruro de Co y Mo.

Muestra	Sitios ácidos (mmol g^{-1})		Sitios básicos (mmol g^{-1})		
	débiles	moderados	débiles	moderados	fuertes
	$\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.7	0.8	0.6	2.6
$\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.8	2.7	0.3	1.2	-

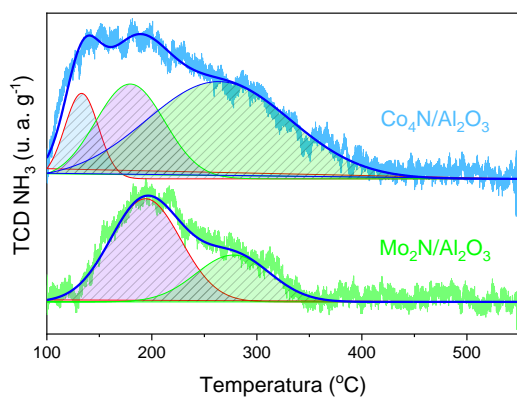


Figura 23. Perfil de desorción de NH_3 para los nitruros soportados.

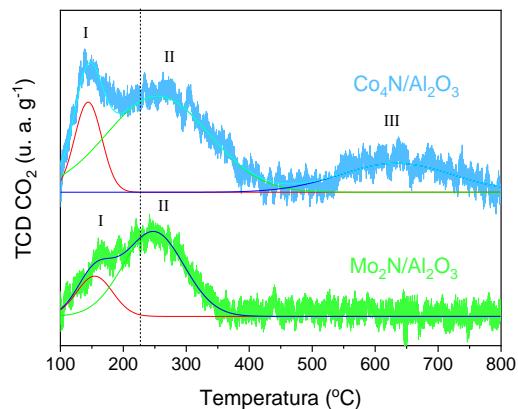


Figura 24. Perfil de desorción de CO_2 para los nitruros soportados.

4.3.5 Desorción Térmica Programada de CO_2 (DTP CO_2)

Para conocer la fuerza básica y capacidad de adsorción de CO_2 de los nitruros de Co y Mo soportados se realiza la técnica de DTP CO_2 . La Figura 24 muestra para el $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tres picos distintos de desorción centrados a 150°C , 280°C y 640°C aproximadamente que indican múltiples sitios con carácter básico. En la misma Figura, el perfil de desorción para $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ muestra dos picos con máximos de desorción a aproximadamente 170°C y 270°C . Considerando la clasificación para los nitruros como débiles con una temperatura de desorción inferior a 230°C y como fuerte para una temperatura de desorción superior a 230°C [29], se puede concluir que $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una mayor fuerza básica que $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La señal de desorción a baja temperatura (I) se atribuyen a moléculas de CO_2 que interactúan con sitios básicos débiles en la superficie del

catalizador, mientras que los picos de desorción (II) y (III) a una interacción moderada y fuerte [82]. En la Tabla 13 se muestra la cantidad adsorbida de CO₂ para cada señal del DTP. Para ambos nitruros, los sitios débiles son los que presentan la menor cantidad desorbida, luego se observa un aumento para los sitios básicos moderados, mayor para el Co₄N/Al₂O₃, que es el único que presenta sitios básicos fuertes. Estos resultados indican que los sitios básicos presentes en los nitruros preparados son principalmente de fuerza moderada.

4.3.6 Reacción Térmica Programada de Metanol (RTP CH₃OH)

Para complementar los resultados de las técnicas de DTP NH₃ y DTP CO₂ se utilizó la técnica de RTP CH₃OH. En la Figura 25 se muestra la formación de cada producto asociado a un tipo de sitio en específico de la reacción de descomposición de metanol. En la Figura 25.a), la formación de dimetil éter se asocia con los sitios ácidos y se observa ambos nitruros presentan solo una señal centrada a 230°C para Co₄N/Al₂O₃ y 170°C para Mo₂N/Al₂O₃. Para el Co₄N/Al₂O₃ la señal más intensa lo que indica es una mayor cantidad de sitios ácidos presentes en el nitruro de Co, en línea con los resultados de DTP NH₃. La Figura 25.b) se muestra la formación de CO₂ que se asocia a los sitios básicos. Para ambos nitruros se observa una señal centrada a 320°C para Co₄N/Al₂O₃ y 280°C para Mo₂N/Al₂O₃. En línea con lo observado en los DTP CO₂, la mayor intensidad de la señal para Co₄N/Al₂O₃ indica una mayor cantidad de sitios básicos. En la Figura 25.c) no se observa formación de formaldehído para Co₄N/Al₂O₃ y una cantidad muy baja para Mo₂N/Al₂O₃, lo que indica que Co₄N/Al₂O₃ no presenta

sitios redox y en el caso del $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la señal se asocia a especies oxidadas de Mo, detectadas por DRX (Figura 21a)) que se reportan como sitios redox [32]. Con relación a los máximos de temperatura, no se observan diferencias significativas lo que indica similar fuerza de los sitios ácidos y básicos para $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

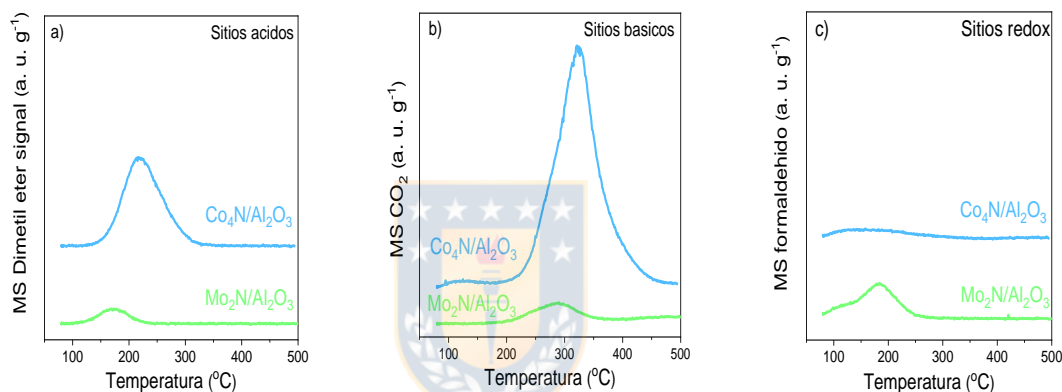


Figura 25. Perfiles RTP CH_3OH de los nitruros soportados. Formación de: a) dimetil éter, b) CO_2 , c) formaldehído.

4.3.7 Actividad catalítica en la reacción de ácido levulínico

Los respectivos precursores óxidos fueron probados en la conversión de AL y no presentaron actividad catalítica. Las curvas de conversión de AL para los catalizadores $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sin una etapa de activación previa se muestran en la Figura 26. El catalizador $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no muestra conversión de AL, lo que indica en las condiciones experimentales utilizadas el material no es

un catalizador, y que podría ser necesario un proceso de activación. Para el $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa conversión de AL sin un pre-tratamiento de activación, y se consigue un 100% a los 390 min de reacción. El análisis de los productos de reacción por GC muestra formación de GVL como único producto indicando un 100% de selectividad. La rapidez inicial de reacción para $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$, calculada de la pendiente en los primeros 40 min de reacción es de $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{AL}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Estos resultados están en línea con Razzaq [29], que reportan para $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el rango de temperatura de reacción entre 200°C y 300°C , un 100% de conversión y selectividad hacia CH_4 para la reacción de metanación de CO_2 y CO . Este resultado se atribuye a que la adición de nitrógeno para formar nitruro de cobalto mejora la capacidad de adsorción del enlace C-O sobre las fases de cobalto. Por otro lado, Dongil [25] reporta que la diferencia en la reactividad del nitruro de metal de transición con respecto a la del metal respectivo, se debe a la transferencia de carga del metal de transición al no metal (nitrógeno) y la expansión del espaciado de la red metal-metal. Esta modificación electrónica mejora la reactividad del metal de transición, acercándola a la de un metal noble.

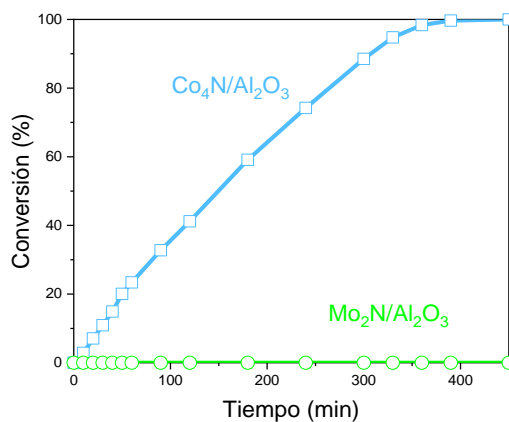


Figura 26. Conversión de AL sobre los nitruros soportados.

4.4 Actividad catalítica catalizador de 10%Co/Al₂O₃

Los catalizadores que presentaron la mejor actividad para cada una de las series de catalizadores estudiados fueron comparados con un catalizador de cobalto soportado en alúmina (10%Co/Al₂O₃). Las condiciones de síntesis del material Co/Al₂O₃ son las mismas utilizadas para preparar el precursor del Co₄N/Al₂O₃ indicadas en la sección 3.1.3. En el Anexo 2 se muestran algunos resultados de caracterización. En la Figura 27 se muestran las curvas de conversión de AL en función del tiempo de reacción hasta los 300 min para el mejor catalizador de cada serie y el catalizador Co/Al₂O₃.

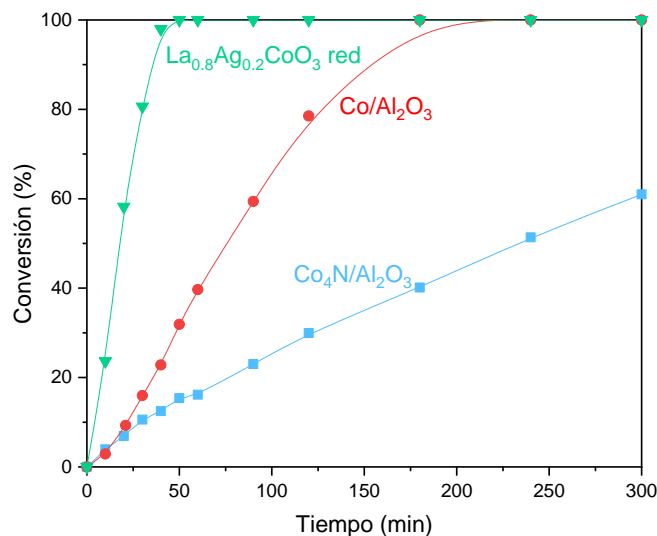


Figura 27. Conversión de AL en función del tiempo para catalizadores de cobalto.

Se observa que el catalizador más activo es el $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_3$ reducido que alcanza el 100% de conversión de AL a los 60 min, luego le sigue el catalizador soportado de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que alcanza la total conversión del AL a los 200 min de reacción y finalmente el catalizador menos activo es $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con una conversión cercana al 60% a los 300 min de reacción. Estos resultados indican que entre los catalizadores preparados en este estudio los que contienen fase de cobalto metálico serían más activos que el de nitruro de cobalto en la conversión de AL lo que se podría atribuir a una mayor capacidad hidrogenante del cobalto metálico con respecto al nitruro de cobalto. Finalmente, la mayor actividad del

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_3$ reducido se podría atribuir a una mayor presencia de cobalto metálico en superficie altamente disperso.

Para evaluar la estabilidad en el medio de reacción, los ciclos se realizaron con el siguiente procedimiento de recuperación del catalizador. Al finalizar la reacción el catalizador es recuperado por filtración del medio de la reacción y lavado con dioxano, el disolvente de la reacción, secado a 120°C por toda la noche y utilizado en el ciclo sin un proceso de activación intermedio.

Los resultados de la conversión de AL para el catalizador fresco y del ciclo se muestran en la Figura 28. Los resultados muestran una gran disminución de la conversión de AL para todos los catalizadores. El de mayor estabilidad es $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un 50% de disminución en la conversión de AL y el de menor estabilidad LaCoO_3 con una disminución del orden de 85%. Los XPS post reacción para los catalizadores $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_3$ reducida (Fig. 18) y LaCoO_3 (Fig. 10) muestran una considerable disminución del cobalto superficial en los catalizadores post reacción. La propuesta de pérdida de actividad por *leaching* de cobalto debe ser complementada con una mayor caracterización de los catalizadores post reacción.

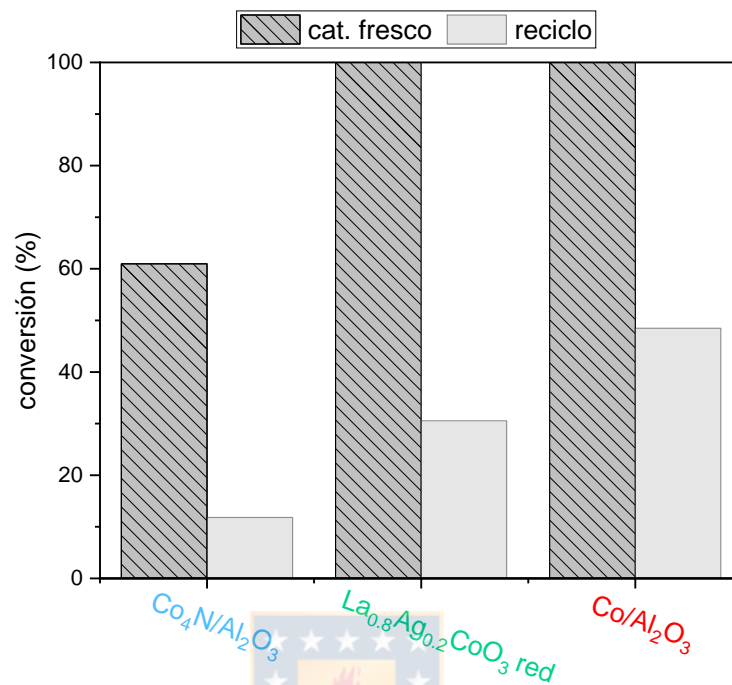


Figura 28. Reciclos en la conversión de AL para catalizadores de cobalto.

QUINTO CAPITULO. CONCLUSIONES.



5. CONCLUSIONES

Catalizadores con estructura tipo perovskita oxidados.

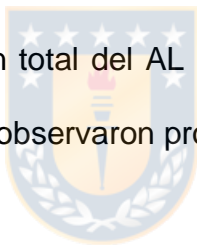
LaCoO₃ puro y La_{1-x}Ag_xCoO₃ calcinados sustituidos ($x_{Ag}= 0.05, 0.10, 0.20$)

- Perovskitas de cobalto sustituidas parcialmente con plata fueron sintetizadas, caracterizadas y utilizadas como catalizadores en la conversión del ácido levulínico con selectividad hacia γ -valerolactona como producto principal y ácido pentanoico.
- La mayor conversión para LaCoO₃ puro, y la disminución de la conversión con la sustitución de plata se atribuye a que la sustitución de un catión trivalente (La³⁺) por un catión monovalente (Ag⁺) disminuye las especies de Co²⁺ en superficie, más activas en los pasos de hidrogenación que el Co³⁺ oxidado.
- La formación de ácido 4-hidroxipentanoico (4-HPA) como producto intermedio, posterior deshidratación para formar GVL y el paso adicional de hidrogenación para formar ácido pentanoico (AP) indican que la conversión de AL sobre LaCoO₃ y La_{1-x}Ag_xCoO₃ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) sigue una ruta de hidrogenación, favorecida por la presencia de sitios básicos atribuidos a especies superficiales de O²⁻.

Catalizadores reducidos.

La_{1-x}Ag_xCoO₃ reducidos sustituidos ($x_{Ag}= 0.05, 0.10, 0.20$)

- Las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$ ($x_{\text{Ag}} = 0.05, 0.10, 0.20$) reducidas permiten preparar nanopartículas de Co metálico altamente dispersas. La sustitución de plata en la estructura de $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$ mejora la reducibilidad de la estructura cristalina y aumenta la cantidad de cobalto metálico superficial.
- Todos los catalizadores reducidos son activos en la conversión de AL. El aumento de la actividad catalítica con la sustitución de Ag se atribuye a la mayor cantidad de especies de cobalto metálico superficial. Debido a la capacidad hidrogenante del cobalto metálico, en todos los catalizadores se alcanza conversión total del AL con una selectividad del 100% hacia GVL por lo que no se observaron productos que confirmen la apertura del anillo de la GVL.



Catalizadores soportados de nitruros.

$\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

-
- Nitruros de cobalto y molibdeno soportados fueron sintetizados, caracterizados y utilizados en la conversión de AL. El $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no presenta actividad catalítica en la conversión de ácido levulínico. Debido a la capacidad de adsorción del enlace C-O de la fase Co_4N el catalizador de $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanza un 100% de conversión con formación de γ -valerolactona como único producto por lo que no hay productos que confirmen la apertura del anillo de la GVL.

SEXTO CAPITULO: BIBLIOGRAFIA.



6. BIBLIOGRAFIA

1. Pileidis, F.D. and M.M. Titirici, *Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass*. ChemSusChem, 2016. **9**(6): p. 562-82.
2. Sheldon, R.A., *Utilisation of biomass for sustainable fuels and chemicals: Molecules, methods and metrics*. Catalysis Today, 2011. **167**(1): p. 3-13.
3. Lal, R., *World crop residues production and implications of its use as a biofuel*. Environ Int, 2005. **31**(4): p. 575-84.
4. Kudakasseril Kurian, J., et al., *Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **25**: p. 205-219.
5. Bozell, J.J. 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 Chemistry, 2010. **12**(4): p. 539.
6. Isikgor, F.H. and C.R. Becer, *Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers*. Polymer Chemistry, 2015. **6**(25): p. 4497-4559.
7. Mehdi, H., et al., *Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyltetrahydrofuran, and Alkanes*. Topics in Catalysis, 2008. **48**(1-4): p. 49-54.
8. Quiroz, J., E.F. Mai, and V. Teixeira da Silva, *Synthesis of Nanostructured Molybdenum Carbide as Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone*. Topics in Catalysis, 2015. **59**(2-4): p. 148-158.
9. Gurbuz, E.I., et al., *Reactive extraction of levulinate esters and conversion to gamma-valerolactone for production of liquid fuels*. ChemSusChem, 2011. **4**(3): p. 357-61.
10. Upare, P.P., et al., *Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011. **17**(2): p. 287-292.
11. Yan, Z.-p., *Synthesis of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p. 3853-3858.
12. Luo, W., *Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability*. Journal of Catalysis, 2013. **301**: p. 175-186.
13. Juan Carlos Serrano-Ruiz, D.W.a.J.A.D., *Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone*. Green Chemistry, 2010. **12**: p. 574-577.
14. Pecchi, G., et al., *Energy Production, Decontamination, and Hydrogenation Reactions over Perovskite-Type Oxide Catalyst*. 2016.

15. Tien-Thao, N., H. Alamdari, and S. Kaliaguine, *Characterization and reactivity of nanoscale La(Co,Cu)O₃ perovskite catalyst precursors for CO hydrogenation*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(8): p. 2006-2019.
16. Pena, M.A. and J.L.G. Fierro, *Chemical structures and performance of perovskite oxides*. Chemical Reviews, 2001. **101**(7): p. 1981-2017.
17. J. O. Petunchi, J. A. Marcos and E. A. Lombardo, *Characterization of Hydrogenation Active Sites on LaCoO₃, Perovskite*, Journal of Catalysis 1981. **70**: p. 356-363.
18. Jianrong Niu, J.D., Wei Liu, Lei Zhang, Guozhi Wang, and H.H. Hongxing Dai *, Xuehong Zi, *Nanosized perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xMO_{3-d} (M = Co, Mn; x = 0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate*. Catalysis Today, 2007. **126**: p. 420-429.
19. Barbara Kucharczyk, W.T., *Partial substitution of lanthanum with silver in the LaMnO₃ perovskite: Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2008. **335**: p. 28-36.
20. Goldwasser, M.R., et al., *Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **228**(1-2): p. 325-331.
21. Agüero, F.N., et al., *La_{1-x}CaxAl_{1-y}NiyO₃ perovskites used as precursors of nickel based catalysts for ethanol steam reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(45): p. 15510-15520.
22. Ao, M., et al., *Structure and activity of strontium substituted LaCoO₃ perovskite catalysts for syngas conversion*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. **416**: p. 96-104.
23. Ghampson, I.T., et al., *Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitridding methods and support properties*. Applied Catalysis A: General, 2012. **439-440**: p. 111-124.
24. Oyama, S.T., *Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides*. Catalysis Today, 1992. **15**(2): p. 179-200.
25. Dongil, A.B., *Recent Progress on Transition Metal Nitrides Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts*. Nanomaterials (Basel), 2019. **9**(8).
26. Wyvratt, B.M., et al., *Reactivity of Hydrogen on and in Nanostructured Molybdenum Nitride: Crotonaldehyde Hydrogenation*. ACS Catalysis, 2016. **6**(9): p. 5797-5806.
27. Monnier, J., et al., *Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides*. Applied Catalysis A: General, 2010. **382**(2): p. 176-180.
28. Tianyuan Cheng, H.Y., Feng Peng, Hongjuan Wang, Bingsen Zhang, and D. Su, *Identifying active sites of CoNC/CNT from pyrolysis of molecularly defined complexes for oxidative esterification and hydrogenation reactions*. Catalysis Science and Technology, 2016. **6**.

29. Razzaq, R., et al., *A highly active and stable Co₄N/ γ -Al₂O₃ catalyst for CO and CO₂ methanation to produce synthetic natural gas (SNG)*. Chemical Engineering Journal, 2015. **262**: p. 1090-1098.
30. Zamora, R.A., *Eliminación de compuestos orgánicos volátiles por oxidación catalítica: correlación entre actividad y moléculas comunes a solventes industriales*, in *Fisiquímica*. 2006, Universidad de Concepción: Concepción.
31. Blanco, E., et al., *Catalytic performance of 2D-Mxene nano-sheets for the hydrodeoxygenation (HDO) of lignin-derived model compounds*. Catalysis Communications, 2020. **133**.
32. Badlani, M., *Methanol: a "smart" chemical probe molecule*. Catalysis letters, 2001. **75**: p. 13.
33. Piskun, A.S., et al., *Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity*. Applied Catalysis A: General, 2018. **549**: p. 197-206.
34. Shao, Y., et al., *Selective production of γ -valerolactone or 1,4-pentanediol from levulinic acid/esters over Co-based catalyst: Importance of the synergy of hydrogenation sites and acidic sites*. Chemical Engineering Journal, 2022. **429**.
35. Liu, D., et al., *One-step fabrication of Ni-embedded hierarchically-porous carbon microspheres for levulinic acid hydrogenation*. Chemical Engineering Journal, 2019. **369**: p. 386-393.
36. Gao, X., et al., *Ru nanoparticles deposited on ultrathin TiO₂ nanosheets as highly active catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **259**.
37. Chen, H., et al., *The distinct effects of substitution and deposition of Ag in perovskite LaCoO₃ on the thermally catalytic oxidation of toluene*. Applied Surface Science, 2019. **489**: p. 905-912.
38. Michel, C.R., et al., *Improvement of the gas sensing response of nanostructured LaCoO₃ by the addition of Ag nanoparticles*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **246**: p. 181-189.
39. Buchneva, O., et al., *La–Ag–Co perovskites for the catalytic flameless combustion of methane*. Applied Catalysis A: General, 2009. **370**(1-2): p. 24-33.
40. Yfanti, V.L., D. Ipsakis, and A.A. Lemonidou, *Kinetic study of liquid phase glycerol hydrodeoxygenation under inert conditions over a Cu-based catalyst*. Reaction Chemistry & Engineering, 2018. **3**(4): p. 559-571.
41. Levasseur, B. and S. Kaliaguine, *Methanol oxidation on LaBO₃ (B=Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding*. Applied Catalysis A: General, 2008. **343**(1-2): p. 29-38.
42. Surendar, M., et al., *Pt doped LaCoO₃ perovskite: A precursor for a highly efficient catalyst for hydrogen production from glycerol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(4): p. 2285-2297.

43. Sun, S., et al., *Surface properties of Mg doped LaCoO₃ particles with large surface areas and their enhanced catalytic activity for CO oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2011. **401**(1-2): p. 199-203.
44. Ken-ichi Shimizu, M.T., Kazuo Kato, Shigeru Yokota, Kazu Okumura, and Atsushi Satsuma, *Reductive Activation of O₂ with H₂-Reduced Silver Clusters as a Key Step in the H₂-Promoted Selective Catalytic Reduction of NO with C₃H₈ over Ag/Al₂O₃*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**: p. 10.
45. Tatibouet, J.M., *Methanol oxidation as a catalytic surface probe*. Applied Catalysis a-General, 1997. **148**(2): p. 213-252.
46. Polo-Garzon, F. and Z. Wu, *Acid–base catalysis over perovskites: a review*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(7): p. 2877-2894.
47. Morales, R., et al., *Perovskite as nickel catalyst precursor – impact on catalyst stability on xylose aqueous-phase hydrogenation*. RSC Advances, 2016. **6**(72): p. 67817-67826.
48. Dinamarca, R., et al., *Electronic properties and catalytic performance for DME combustion of lanthanum manganites with partial B-site substitution*. Journal of Catalysis, 2016. **338**: p. 47-55.
49. Brackmann, R., C.A. Perez, and M. Schmal, *LaCoO₃ perovskite on ceramic monoliths – Pre and post reaction analyzes of the partial oxidation of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(26): p. 13991-14007.
50. Machocki, A., et al., *Manganese–lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane*. Journal of Catalysis, 2004. **227**(2): p. 282-296.
51. Bhoware, S.S., et al., *Cobalt-containing hexagonal mesoporous molecular sieves (Co-HMS): Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **255**(1-2): p. 123-130.
52. Wang, Z.-j., et al., *Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt*. Catalysis Today, 2012. **181**(1): p. 75-81.
53. Bhavani, A.G., W.Y. Kim, and J.S. Lee, *Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for CO₂ Reforming of Methane*. ACS Catalysis, 2013. **3**(7): p. 1537-1544.
54. Zhou, C., et al., *Enhanced catalytic activity for NO oxidation over Ba doped LaCoO₃ catalyst*. RSC Advances, 2015. **5**(36): p. 28054-28059.
55. Villoria, J.A., et al., *Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO₃ perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **105**(3-4): p. 276-288.
56. Jiang, N., et al., *Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting*. Angew Chem Int Ed Engl, 2015. **54**(21): p. 6251-4.

57. Biesinger, M.C., et al., *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*. Applied Surface Science, 2011. **257**(7): p. 2717-2730.
58. Shetty, M., et al., *Cooperative Co(0)/Co(II) Sites Stabilized by a Perovskite Matrix Enable Selective C-O and C-C bond Hydrogenolysis of Oxygenated Arenes*. ChemSusChem, 2019. **12**(10): p. 2171-2175.
59. Wang, X., et al., *Influence of Ru Substitution on the Properties of LaCoO₃ Catalysts for Ammonia Synthesis: XAFS and XPS Studies*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(51): p. 17375-17383.
60. Balakrishnan, N., B. Joseph, and V.R. Bhethanabotla, *Effect of platinum promoters on the removal of O from the surface of cobalt catalysts: A DFT study*. Surface Science, 2012. **606**(5-6): p. 634-643.
61. Peddakasu, G.B., et al., *Elucidation of surface active sites by formic acid adsorbed IR studies in the hydrogenation of levulinic acid to valeric acid over rare earth metal doped titania supported nickel catalysts*. Catalysis Today, 2020.
62. Morales, R., et al., *Enhancing xylose aqueous-phase hydrogenation catalytic performance of A-site Ce substituted and B-site Rh doped reduced perovskites*. Molecular Catalysis, 2017. **436**: p. 182-189.
63. Liu, L., et al., *LaNiO₃ as a precursor of Ni/La₂O₃ for reverse water-gas shift in DBD plasma: Effect of calcination temperature*. Energy Conversion and Management, 2020. **206**.
64. Yang, Q., G. Liu, and Y. Liu, *Perovskite-Type Oxides as the Catalyst Precursors for Preparing Supported Metallic Nanocatalysts: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **57**(1): p. 1-17.
65. Bousselham Echchahed, S.K., and Houshang Alamdari, *Well Dispersed CoO by Reduction of LaCoO₃ Perovskite*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2006. **4**: p. 14.
66. Escalona, N., et al., *Ni nanoparticles prepared from Ce substituted LaNiO₃ for the guaiacol conversion*. Applied Catalysis A: General, 2014. **481**: p. 1-10.
67. Nava, R., et al., *Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization*. Applied Catalysis A: General, 2007. **321**(1): p. 58-70.
68. Huang, C., et al., *Ru/La₂O₃ catalyst for ammonia decomposition to hydrogen*. Applied Surface Science, 2019. **476**: p. 928-936.
69. Foo, G.S., et al., *Acid-Base Reactivity of Perovskite Catalysts Probed via Conversion of 2-Propanol over Titanates and Zirconates*. ACS Catalysis, 2017. **7**(7): p. 4423-4434.
70. Santos, M.d.S., et al., *Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment*. Catalysis Today, 2018. **299**: p. 229-241.

71. Goldwasser, M.R., et al., *Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln₁-Ca Ru_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd)*. Applied Catalysis A: General, 2003. **255**(1): p. 45-57.
72. Seguel, J., et al., *Conversion of levulinic acid over Ag substituted LaCoO₃ perovskite*. Fuel, 2021. **301**.
73. Abdelrahman, O.A., A. Heyden, and J.Q. Bond, *Analysis of Kinetics and Reaction Pathways in the Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid To Form γ -Valerolactone over Ru/C*. ACS Catalysis, 2014. **4**(4): p. 1171-1181.
74. Piskun, A.S., et al., *Kinetic modeling of levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in water using a carbon supported Ru catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2016. **525**: p. 158-167.
75. Ghampson, I.T., et al., *Guaiacol transformation over unsupported molybdenum-based nitride catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2012. **413-414**: p. 78-84.
76. Yao, Z., et al., *Novel highly efficient alumina-supported cobalt nitride catalyst for preferential CO oxidation at high temperatures*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(3): p. 1955-1959.
77. Xue, Z., et al., *Self-supported cobalt nitride porous nanowire arrays as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting*. Electrochimica Acta, 2018. **273**: p. 229-238.
78. Yao, Z., et al., *Synthesis, characterization and activity of alumina-supported cobalt nitride for NO decomposition*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(9): p. 2635-2640.
79. Tyrone Ghampson, I., et al., *Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol*. Applied Catalysis A: General, 2012. **435-436**: p. 51-60.
80. Jeong-Gil Choi, R.L.C.a.L.T.T., *Molybdenum Nitride Catalysts I. Influence of the Synthesis Factors on Structural Properties*. Journal of Catalysis, 1993. **146**: p. 10.
81. Nava, R., et al., *Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **92**(1-2): p. 154-167.
82. McGee, R.C.V., S.K. Bej, and L.T. Thompson, *Basic properties of molybdenum and tungsten nitride catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. **284**(1-2): p. 139-146.

SEPTIMO CAPITULO: ANEXOS.



Anexo 1. carbonatación de especies de lantano en perovskitas reducidas.

Debido a que los compuestos de lantano tienen una alta afinidad por el CO_2 y forman parcialmente carbonatos básicos se comparó los difractogramas obtenidos con patrones de especies de lantano carbonatadas (Figura S1) donde se puede observar una posible carbonatación parcial sin llegar a la formación de fases totalmente carbonatadas.

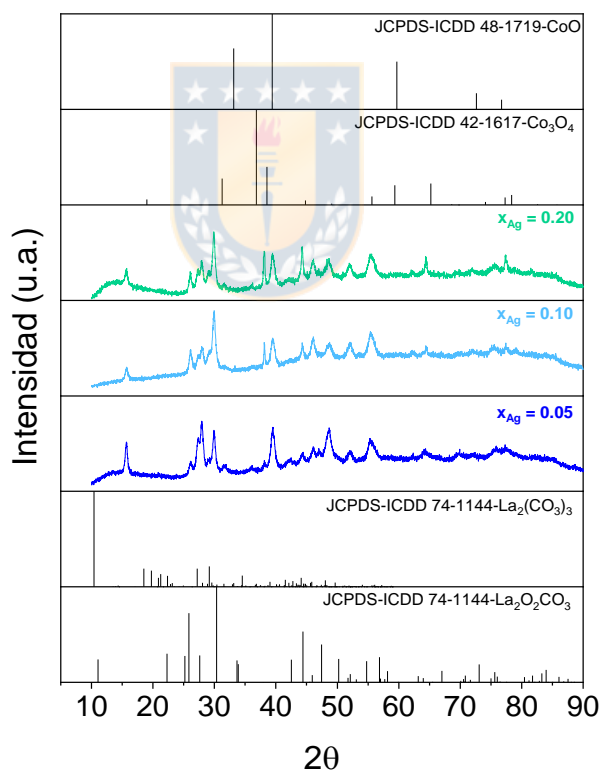


Figura S1. Patrones de difracción de especies oxidadas de cobalto y especies carbonatadas de óxido de lantano.

Anexo 2. Caracterización Co/Al₂O₃

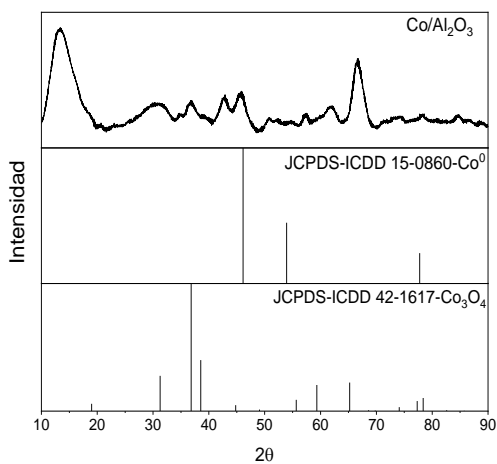


Figura S2. Difractograma cobalto soportado sobre alúmina.

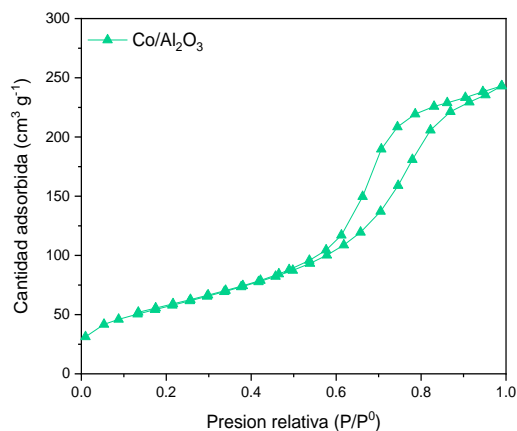


Figura S3. Isothermas adsorción-desorción N₂ a -196°C para los materiales de Co soportados.

Tabla S1. Propiedades texturales para los materiales de Co en su forma oxidada y reducida.

Muestra	S _{BET} m ² g ⁻¹	Volumen poro (cm ³ /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)	Volumen mesoporo (cm ³ /g)	Diámetro medio poro (nm)
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	155	0.27	0.08	0.19	7
Co/Al ₂ O ₃	165	0.29	0.09	0.21	7

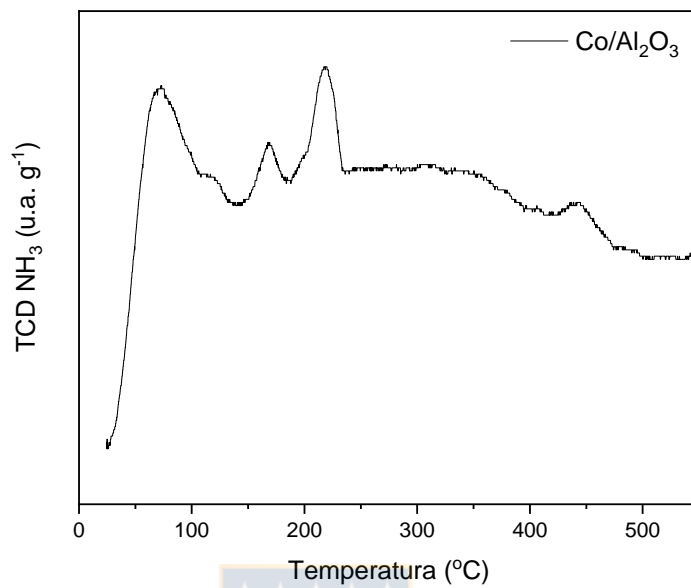


Figura S4. Perfil de DTP NH₃ para Co/Al₂O₃



Anexo 3. Técnicas de desorción para precursores óxidos.

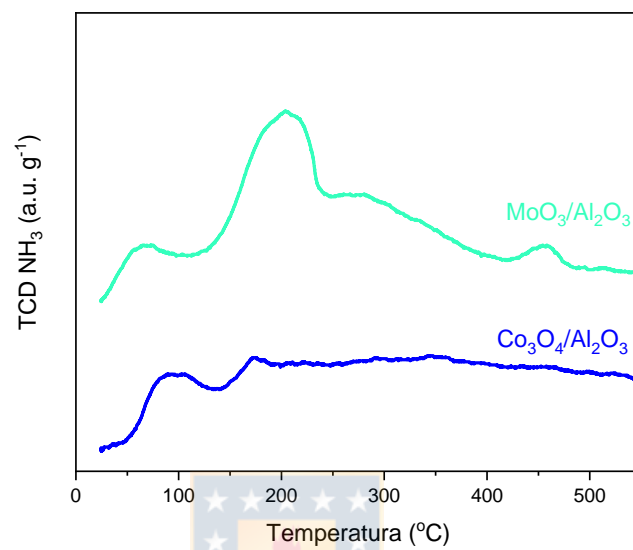


Figura S5. Perfil de DTP NH₃ para precursores óxidos soportados.

Anexo 4. Ejemplo de cálculo para quimisorción, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_3$ reducido

Para el cálculo de quimisorción se considera el contenido en masa nominal y debido a la poca información cristalográfica se utiliza el modelo de partícula cúbica.

Datos:

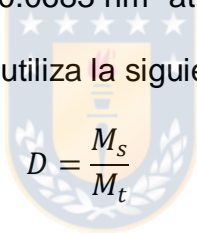
Contenido de cobalto: 20% masa

Cantidad de hidrógeno quimisorbido: $630 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Factor estequiométrico H:Co : 1:1.

Sección transversal cobalto: $0.0683 \text{ nm}^2 \text{ at}^{-1}$

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


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

Donde:

M_s : número de átomos metálicos superficiales, determinados por estequiometria a partir de los moles de H_2 quimisorbidos sobre el metal.

M_t : número de átomos metálicos totales.

La superficie metálica se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$S_M = \text{át sup.}_{\text{Co}} \sigma 1 \times 10^{-18}$$

Donde:

$\text{Át sup.}_{\text{Co}}$: número de átomos metálicos superficiales

σ : sección transversal del átomo metálico (nm^2)

10^{-18} : factor de conversión

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

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

Donde:

d_m : diámetro medio de partícula

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

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

a) Cálculo de átomos de cobalto en el catalizador.

$$\text{át cobalto: } \frac{20 \text{ g Co}}{100 \text{ g cat.}} \times \frac{1 \text{ mol Co}}{58.93 \text{ g Co}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ át.}}{1 \text{ mol Co}} = 2.04 \times 10^{21} \text{ át cobalto.}$$

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

$$\begin{aligned} \text{át superficie: } & \frac{630 \mu\text{mol } H_2}{1 \text{ g cat.}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2} \times \frac{1 \text{ mol Co}}{1 \text{ mol H}} \times \frac{1 \times 10^{-6}}{1 \mu\text{mol}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ át.}}{1 \text{ mol Co}} \\ & = 7.59 \times 10^{20} \text{ át cobalto.} \end{aligned}$$

$$\%D \frac{\text{át superficie}}{\text{át totales}} = \frac{7.59 \times 10^{20} \text{ át cobalto}}{2.04 \times 10^{21} \text{ át cobalto}} \times 100\% = 37.2\%$$

c) Cálculo de la superficie metálica.

$$S_M = \text{át sup.co} \sigma 1 \times 10^{-18} = 7.59 \times 10^{20} \text{át Co} \times 0.0683 \text{ nm}^2 \times 1 \times 10^{-18}$$

$$= 51.8 \text{ m}^2 \text{Co g}_{cat}^{-1}.$$

d) Cálculo del diámetro promedio de partícula.

$$d = \frac{5}{S_m \delta} = \frac{5}{259.1 \text{ m}^2 \text{Ru gCo}^{-1} \times 8.9 \text{ gCo cm}^{-3} \times 1 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}} = 2.2 \text{ nm}$$

